

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Gilson Piqueras Garcia

EFEITO DO TRATAMENTO DE POLÍMEROS EM PLASMAS DE NITROGÊNIO

SOROCABA

2018

Gilson Piqueras Garcia

EFEITO DO TRATAMENTO DE POLÍMEROS EM PLASMAS DE NITROGÊNIO

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, como requisito à obtenção do título de Doutor, sob a orientação do Prof. Dr. Steven Frederick Durrant.

SOROCABA

2018

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Garcia, Gilson Piqueras.

Efeito do tratamento de polímeros em plasmas de nitrogênio /
Gilson Piqueras Garcia, 2018.
125 f.: il.

Orientador: Steven Frederick Durrant.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de
Sorocaba), 2018.

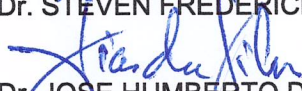
1. Politetrafluoretileno. 2. Poliamidas. 3. Polímeros. I.
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto
de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

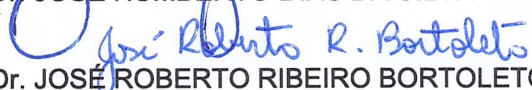
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GILSON PIQUERAS GARCIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 10:00 horas, no(a) Auditório do Câmpus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de GILSON PIQUERAS GARCIA, intitulada **EFEITO DO TRATAMENTO DE POLÍMEROS EM PLASMAS DE NITROGÊNIO**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO.

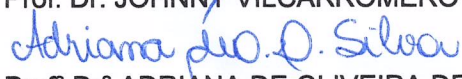
Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ


Profª Drª ADRIANA DE OLIVEIRA DELGADO SILVA

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Steven Frederick Durrant pela confiança, orientação, paciência, disposição e atenção.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pelos conhecimentos transmitidos e apoio.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelos conhecimentos transmitidos e ajuda.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristiano Cruz pelos conhecimentos transmitidos e colaboração.

À Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel pelo apoio e ajuda.

Ao colega de pós-graduação Rafael Parra Ribeiro pela amizade e ajuda.

Aos colegas de pós-graduação (César, Diego, Livia, Michel, Norma, Rafael Turri, Rosana e Thaís).

A todos os outros colegas de pós-graduação.

Aos técnicos do LaPTec, Jamile, Jéssica e Sandro pela ajuda nas análises.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner, da Universidade Federal do Paraná, pelo auxílio com as análises XPS.

Ao Prof. Dr. Richard Landers, da Unicamp, pela ajuda com as análises XPS.

A CAPES e a FAPESP.

GARCIA, G.P. **Efeito do Tratamento de Polímeros em Plasmas de Nitrogênio**. 2018. 125 p. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2018.

RESUMO

O politetrafluoretileno (PTFE) e a poliamida 6 (PA 6) são polímeros que têm excelentes qualidades mecânicas, elétricas e químicas. Por isto, são utilizados em diversos componentes de equipamentos mecânicos e elétricos entre várias outras aplicações. Entretanto o PTFE possui um ângulo de contato com a água (WCA) de cerca de 120° e a PA 6 um WCA de cerca de 60°. Isto, especialmente no caso do PTFE, diminui a sua adesividade com outros materiais. Para resolver este problema várias técnicas têm sido sugeridas, como, por exemplo, tratamentos químicos e tratamento a plasma. Entre elas o tratamento a plasma, que tem a vantagem de produzir modificações apenas na superfície, não alterando o interior do material. O objetivo deste trabalho é estudar como o WCA varia em função dos parâmetros do tratamento a plasma de nitrogênio, a pressão do gás (p), a potência (P) e o tempo de tratamento (t). O nitrogênio foi escolhido por ser um gás cujo plasma, segundo a literatura, causa reduções significativas no ângulo de contato da superfície de polímeros. Várias séries de tratamento foram conduzidas, tanto para o PTFE quanto para a PA 6. Foram obtidas reduções significativas no WCA, ocorrendo o resultado notável de WCA = 0° para p = 2,6 Pa, P = 300 W e t = 30 min, tanto para o PTFE quanto para a PA 6. Em função dos resultados, dentro do intervalo de parâmetros utilizado, concluiu-se que, de uma forma geral, o WCA diminui com a potência e com o tempo de tratamento, e que o WCA tem um comportamento notável em função da pressão do gás, diminuindo inicialmente até atingir o valor mínimo (ótimo) de 0° para p = 2,6 Pa, e então passa a crescer a partir deste ponto. A redução do WCA das amostras tratadas foi consequência do aumento da energia de superfície, motivado pela incorporação de funções nitrogenadas e oxigenadas nas suas superfícies. A Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

foi usada para caracterizar a composição e estrutura da superfície do PTFE e da PA 6. A rugosidade e o ângulo de contato dos polímeros foram medidos por perfilometria e goniometria, respectivamente. A análise XPS mostrou, para o PTFE, que houve incorporação de oxigênio e nitrogênio, para a PA 6, o aumento da concentração de oxigênio, e para ambos, a presença de grupos químicos polares em sua superfície. As medições do WCA em função do tempo decorrido após o de tratamento, mostraram que, para o PTFE e para a PA 6, o WCA volta a crescer, estabilizando em torno de 90 dias, quando, para o PTFE atinge cerca de 80% do WCA da amostra sem tratamento. A PA 6 apresentou um resultado notável, com o WCA estabilizando com um valor de cerca do dobro do valor do WCA da amostra sem tratamento, o que transforma a sua superfície de hidrofílica para hidrofóbica, possibilitando novas possibilidades de usos em engenharia.

Palavras-chave: PTFE. Poliamida 6. Ângulo de contato. WCA. Tratamento a plasma.

GARCIA, G.P. **Effect of Nitrogen Plasma Treatment on Polymers**. 2018. 125 p. Thesis (Doctor on Science and Technology of Materials) – UNESP, Sorocaba, 2018.

ABSTRACT

Polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyamide 6 (PA 6) are polymers that have excellent mechanical, electrical and chemical properties. Therefore, they are used in diverse mechanical and electrical equipment components among many other applications. However, PTFE has a water contact angle (WCA) about of 120° and PA 6 has a WCA about of 60°. This, especially for PTFE, decreases their adhesiveness with other materials. To solve this problem, many techniques have been proposed, such as chemical and plasma treatments. Among them the plasma treatment has the advantage of producing modifications on the surface only, altering the bulk. The objective of this work is to study how the WCA varies as a function of the nitrogen plasma treatment parameters, the gas pressure (p), the applied power (P) and the treatment time (t). Nitrogen plasmas were used in this study since, according the literature, such plasmas significantly reduce the surface contact angle of polymers. Several series of treatment were conducted, for PTFE as for PA 6. Significant reductions in WCA were obtained, including a WCA of 0° notable for $p = 2.6$ Pa, $P = 300$ W and $t = 30$ min, for PTFE as for PA 6. Thus, from the results, within the range of the parameters studied, it was concluded that, in general, the WCA diminishes as the power and as the treatment time increases, and that the WCA has a notable behavior as a function of the gas pressure, initially decreasing to reach a minimum (optimum) value of 0 ° for $p = 2.6$ Pa, and then increasing after this point. The reduction in WCA of the treated samples was a consequence of the increase in surface energy, motivated by the incorporation of surface functionalities. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the structure and composition of the PTFE and PA 6 surfaces. Roughness and surface contact angles of the polymers were measured using profilometry and goniometry,

respectively. XPS analyses reveal, for PTFE, the incorporation of oxygen and nitrogen, for PA 6 the increase of oxygen concentration, and for both the presence of polar chemical groups on the treated surface. Measurement of the WCA as a function of the time after the treatment, showed that, for PTFE and PA 6, the WCA tends to increase, stabilizing after about 90 days, when, for PTFE, it reaches about of 80% of the value for virgin PTFE. PA 6 showed a notable result, the WCA stabilized at about double the value of the WCA of virgin PA6, indicating a switch from a hydrophilic to a hydrophobic surface, thus enabling new uses as an engineering polymer.

Keywords: PTFE. Polyamide 6. Contact angle. WCA. Plasma treatment.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

FTIR - Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

FWHM – Largura à meia altura (*full width at half maximum*)

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

OES - Espectroscopia de Emissão Óptica (*Optical Emission Spectroscopy*).

p – Pressão do gás durante o tratamento

P – Potência do tratamento

PA 6 – Poliamida 6

PTFE – Politetrafluoretileno

Ra – Rugosidade média

RF – Rádio frequência

t – Tempo de tratamento

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

WCA – Ângulo de contato com a água (*water contact angle*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 O Politetrafluoretileno (PTFE)	13
1.2 A Poliamida 6 (PA 6)	15
1.3 Hidrofobia, ângulo de contato e adesividade	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Plasma	19
2.1.1 Plasmas de baixa temperatura ou plasmas de descarga luminescente	20
2.1.2 Plasma de descargas de rádio frequência (rf)	21
2.1.3 Aplicações dos plasmas de descarga luminescente para modificação de superfícies	23
2.1.4 Ativação e funcionalização de superfícies de polímeros	23
2.2 Tratamento a plasma para modificação de superfícies - Tratamento do PTFE em plasmas de nitrogênio	26
2.2.1 Estudos com caracterização XPS e sem caracterização do ângulo de contato estático (<i>water contact angle</i> , WCA)	27
2.2.2 Estudos com caracterização do ângulo de contato estático (<i>water contact angle</i> , WCA)	30
2.2.3 Reações químicas do PTFE em plasmas de nitrogênio	33
2.3 Tratamento do PTFE em plasmas de outros gases	36
2.4 Tratamento da PA 6 em plasmas de nitrogênio	38
2.5 Tratamento da PA 6 em plasmas de outros gases	40
2.6 Ângulo de contato e energia de superfície	41
2.7 Envelhecimento	44
3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1 Preparação das amostras	48
3.2 Detalhes do conjunto experimental	48
3.3 Detalhamento experimental dos tratamentos	50
3.3.1 Tratamento do PTFE com plasmas de nitrogênio	50
3.3.2 Tratamento da PA 6 com plasmas de nitrogênio	51

3.4 Procedimentos de Caracterização	53
3.4.1 Perfilometria	53
3.4.2 MEV	54
3.4.3 Ângulo de contato e energia de superfície	55
3.4.4 XPS	56
3.4.5 OES	57
 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 58
4.1 PTFE	58
4.1.1 WCA, energia de superfície e concentração atômica	58
4.1.2. Espectroscopia de Emissão Óptica (OES – <i>Optical Emission Spectroscopy</i>)	69
4.1.3 XPS	71
4.1.3.1 Espectros C 1s	71
4.1.3.2 Espectros F 1s	74
4.1.3.3 Espectros O 1s	76
4.1.3.4 Espectros N 1s	79
4.1.4 Comparação dos resultados deste estudo com os de estudos anteriores	80
4.1.4.1 Comparação dos resultados deste estudo com os de Vandencastele, Merche e Reniers (2006)	80
4.1.4.2 Comparação dos resultados deste estudo com os de Chien et al. (2013)	82
4.1.5 Relações F/C, N/C e O/C	83
4.1.6 MEV	86
4.1.7 Rugosidade	87
4.1.8 Envelhecimento	88
4.2 PA 6	91
4.2.1 WCA e energia de superfície	91
4.2.2 XPS	95
4.2.2.1 Espectros C 1s	98
4.2.2.2 Espectros O 1s	101
4.2.2.3 Espectros N 1s	104

4.2.3 MEV	107
4.2.4 Rugosidade	108
4.2.5 Envelhecimento	109
5 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS	121
Trabalho Apresentado	125

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estudar como algumas propriedades superficiais, especialmente o ângulo de contato com a água (WCA, *water contact angle*), do politetrafluoretileno (PTFE) e da poliamida 6 (PA 6) variam em função dos parâmetros do tratamento a plasma de nitrogênio: a pressão do gás (p), a potência (P) e o tempo de exposição (t). O nitrogênio foi escolhido porque é um gás cujo plasma, segundo a literatura, causa reduções significativas no WCA (SANT'ANA, 2014).

O PTFE é um material hidrófugo ($WCA > 90^\circ$). Normalmente, quanto maior o WCA, menor a adesividade do material. Como o PTFE tem um WCA de cerca de 120° , para muitas aplicações de engenharia é desejável reduzir o WCA para torná-lo mais aderente.

A PA 6 é um material hidrófilo ($WCA < 90^\circ$). A PA 6 tem um WCA de aproximadamente 60° . Apesar de ser hidrófila, para algumas aplicações de engenharia é desejável, assim como o PTFE, reduzir o seu WCA de modo a torná-la mais aderente. O fato de ser hidrófila faz com que absorva vapor d'água quando em contato com a humidade, sofra dilatação e, portanto, variações dimensionais. Por isto, em outras aplicações de engenharia, onde a estabilidade dimensional é mais importante que a adesividade, é desejável aumentar o WCA da PA 6, tornando-a mais hidrófuga.

Existem alguns estudos sobre tratamento a plasma de nitrogênio do PTFE, como os de Wilson et al. (2000), Vandencastele e Reniers (2004), Rhodes, Wilson e Williams (2007) e Vesel, Mozetic e Zalar (2008). Existem poucos estudos sobre tratamento a plasma de nitrogênio da PA 6, provavelmente porque o tratamento a plasma é utilizado para reduzir o WCA e a PA 6 já é um material hidrófilo.

Este estudo é inédito porque não foi encontrado na literatura nenhum estudo que contivesse:

- A descrição de como as propriedades superficiais do PTFE e da PA 6 tratados a plasma de nitrogênio variam em função dos três fatores do processo (pressão do gás, potência e tempo de tratamento) em torno de um ponto ótimo.
- A explicação os mecanismos de formação dos grupos polares dentro e fora do reator para o PTFE e para a PA 6.
- A obtenção do resultado WCA = 0°, para o PTFE e para a PA 6.
- A transformação da superfície da PA 6 de hidrófila para hidrófuga através do tratamento a plasma

1.1 O Politetrafluoretileno (PTFE)

O politetrafluoretileno (C_2F_4)_n, também conhecido como PTFE, é um polímero, obtido da combinação de carbono e flúor.

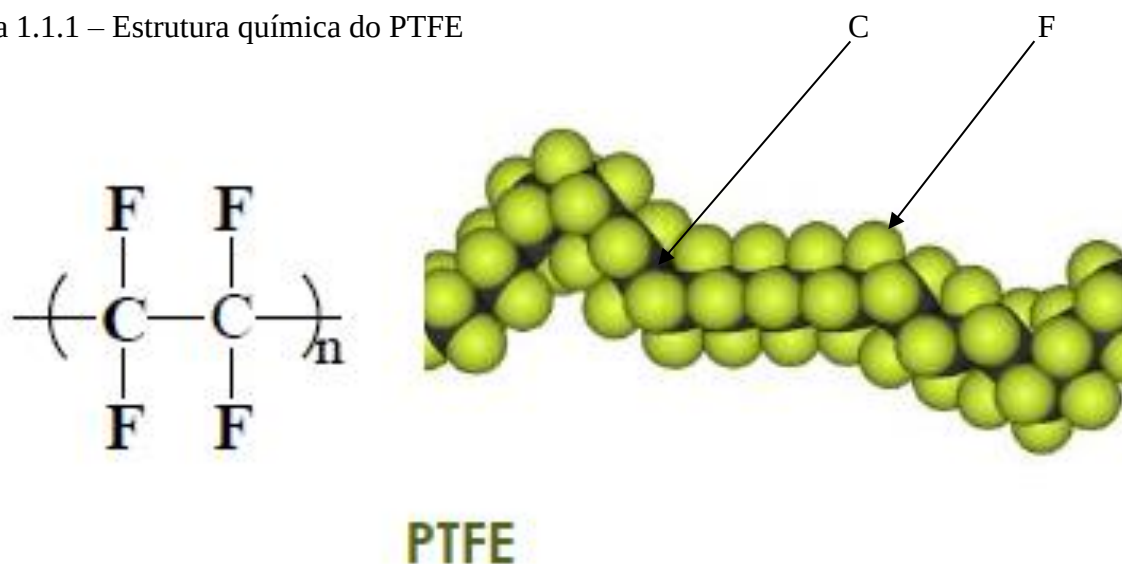
Segundo Strabelli et al (2014):

O politetrafluoretileno (PTFE), conhecido principalmente pela marca comercial Teflon®, foi desenvolvido no final da segunda guerra mundial no contexto do projeto Manhattan pela DuPont, sendo hoje fabricado por diversas empresas e utilizado em aplicações como revestimentos antiaderentes, isolamento elétrico de fios e cabos e peças técnicas, como anéis de vedação em sistemas automotivos e sedes de válvulas. É um polímero com características diferenciadas oriundas de sua estrutura molecular composta por átomos de flúor ligados a uma extensa cadeia carbônica. A elevada energia envolvida em cada ligação carbono-flúor, 116 kcal mol⁻¹ comparada a 99,5 kcal mol⁻¹ para a ligação carbono-hidrogênio e 83 kcal mol⁻¹ para a ligação carbono-carbono, confere ao PTFE estabilidade química e térmica excepcionais. O par de elétrons envolvidos na ligação carbono-flúor fica

deslocalizado para o átomo de flúor devido à maior eletronegatividade deste elemento, todavia, como a cadeia polimérica do PTFE é simétrica e sem quaisquer ramificações, há um equilíbrio de cargas em cada mero que torna a molécula apolar e faz com que as interações intermoleculares sejam somente por forças dispersivas fracas. Tais características, associadas à “blindagem esférica” da cadeia carbônica pelos átomos de flúor, conferem ao PTFE anti-aderência, baixo coeficiente de atrito e alta capacidade de isolamento elétrico e térmico em relação aos demais polímeros.

No lado direito da Figura 1.1.1 pode-se observar como os quatro átomos de flúor envolvem a cadeia carbônica, protegendo-a contra reações químicas de degradação, ao mesmo tempo em que dão rigidez à macromolécula, dificultando mudanças de conformação (CANEVAROLO JR., 2006).

Figura 1.1.1 – Estrutura química do PTFE



Fonte: Dalmolin (2017)

A Tabela 1.1.1 apresenta algumas propriedades do PTFE.

Tabela 1.1.1 – Propriedades do PTFE

Propriedades (unidade)	Valor
Densidade (g/cm ³)	2,18
Resistência à tensão (MPa)	25
Alongamento até a ruptura (%)	300
Módulo de elasticidade (MPa)	700
Constante dielétrica	2,1
Rigidez dielétrica (kV/mm)	48
Absortividade de água (wH ₂ O %)	0,01
Temperatura de fusão cristalina (°C)	327
Temperatura de distorção (°C)	55
Temperatura de trabalho em curto tempo (°C)	260
Temperatura de trabalho para longo tempo (°C)	290
Calor específico a 23°C (J/g.K)	1
Coeficiente de dilatação térmica a 23°C (1/K)	12 x10 ⁻⁵

Fonte: Wiebeck & Seixas (2012)

1.2 A Poliamida 6 (PA 6)

As poliamidas são um grupo de polímeros caracterizados por uma cadeia de carbono com grupos –CO-NH- intercalados em intervalos regulares ao longo dela. As diferentes poliamidas são normalmente identificadas por um sistema numérico que se refere ao número de átomos de carbono entre sucessivos átomos de nitrogênio na cadeia principal. A poliamida 6, também conhecida como PA 6, tem a fórmula $[H-(NH-C_5H_{10}-CO)_n-OH]$.

Conforme Morassi (2013):

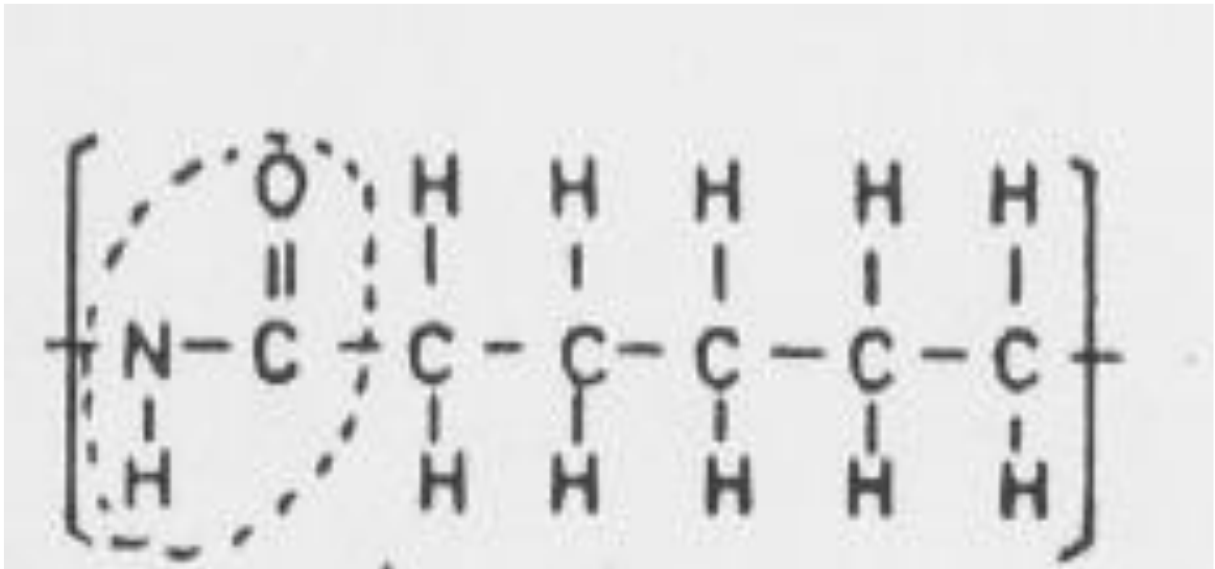
A Poliamida 6 é obtida pela polimerização, após a quebra do anel de caprolactana, com aquecimento em atmosfera de nitrogênio.

A Poliamida 6 é utilizada em peças técnicas, na indústria automotiva, principalmente em peças que trabalham sob o capô do motor.

É utilizada também como fio de cerdas de escovas de dente, suturas cirúrgicas e cordas para instrumentos. Outra aplicação importante é na fabricação de cordas, filamentos e redes para a indústria da pesca. Outra aplicação é como reforço de solados de calçados. (MORASSI, 2013).

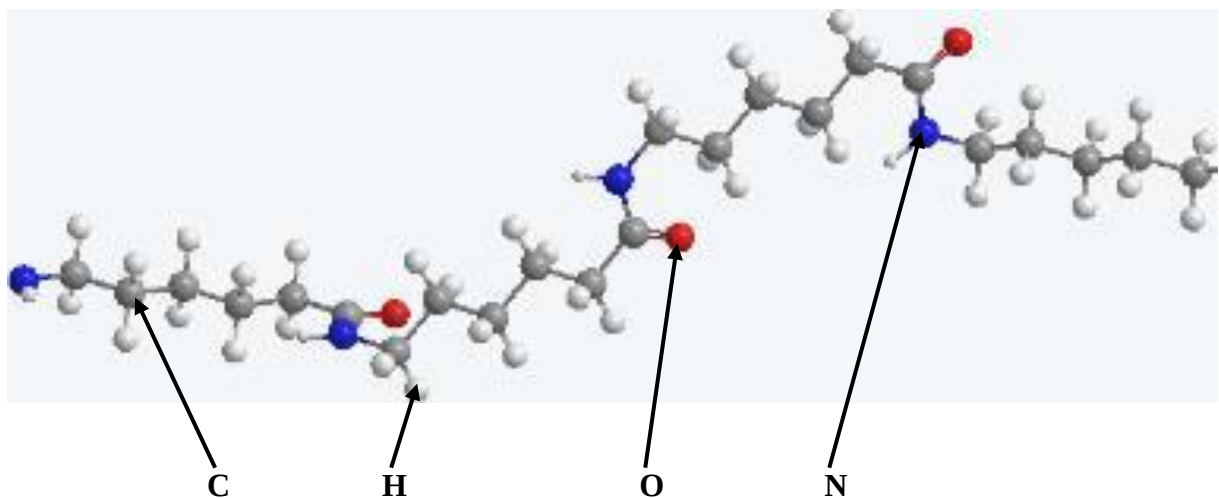
As Figuras 1.2.1 e 1.2.2 mostram a cadeia heterogênea da PA 6.

Figura 1.2.1 – Cadeia carbônica da PA 6



Fonte: Caram (2017)

Figura 1.2.2 – Macromolécula da PA 6



Fonte: Universidade do Porto (2017)

A Tabela 1.2.1 apresenta propriedades da PA 6.

Tabela 1.2.1 – Propriedades da PA 6.

Propriedade (unidade)	Valor
Peso específico (g/cm ³)	1,13
Resistência a tração (kgf/cm ²)	800
Alongamento (%)	300
Módulo de elasticidade (kgf/cm ²)	21400
Dureza (Rockwell R)	118
Absorção de água (%)	1,6
Ponto de fusão (°C)	215

Fonte: Morassi (2013)

1.3 Hidrofobia, ângulo de contato e adesividade

Apesar das referidas boas propriedades, estes polímeros têm seu uso restrito como polímeros de engenharia, principalmente o PTFE, devido ao alto valor do ângulo de contato. Esta hidrofobia dificulta a adesão destes polímeros com outros materiais. Isto restringe seu uso em biomedicina e microeletrônica, por exemplo, (HAI et al., 2015).

As boas propriedades dielétricas, alta estabilidade térmica, baixa energia de superfície e inércia química (resistência a reagir com outros materiais) do PTFE o tornam praticamente impossível de aderir sem alguma forma de pré-tratamento superficial. Os métodos usuais de ativação incluem a redução eletroquímica, a ablação química em solução de sódio e o tratamento a plasma de descarga luminescente (RYAN; BADYAL, 1995). Os tratamentos químicos induzem modificações na superfície, mas eles afetam também as propriedades do interior (WILSON; WILLIAMS; POND, 2001).

O tratamento a plasma é uma excelente técnica para modificar propriedades superficiais de polímeros porque alteram sua superfície sem alterar o interior do material. Vandecasteele e Reniers (2004) apresentaram vantagens do tratamento a plasma para modificação de superfícies de polímeros: não liberam solventes orgânicos tóxicos no meio ambiente, são fáceis de controlar, podem ser conduzidos à temperatura ambiente (o que é interessante para superfícies de polímeros), tem um baixo custo de energia e são reprodutíveis. Apresentam também desvantagens: envelhecimento do polímero depois do tratamento e complexidade do processo envolvido durante o tratamento a plasma.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Plasma

O plasma é um gás parcialmente ionizado. Ele consiste de íons positivos e negativos, elétrons e partículas neutras. O estado de plasma é frequentemente referido como o quarto estado da matéria. Uma boa parte da matéria visível no universo está no estado de plasma. As estrelas, assim como toda matéria interestelar visível, estão no estado de plasma. Além dos astro-plasmas, que estão onipresentes no universo, existem dois grupos principais de plasmas de laboratório, os plasmas de alta temperatura ou plasmas de fusão e os plasmas de baixa temperatura ou plasmas de descarga luminescente. Os plasmas podem ser subdivididos em plasmas que estão em equilíbrio termodinâmico e plasmas que não estão em equilíbrio termodinâmico. Equilíbrio termodinâmico implica que a temperatura de todas as partículas (elétrons, íons e partículas neutras) é a mesma. Isto ocorre, por exemplo, com as estrelas, assim como com os plasmas de fusão. Para obter estes plasmas de equilíbrio termodinâmico são necessárias altas temperaturas, tipicamente variando de 4.000 K a 20.000 K. Quando a temperatura de todas as partículas do plasma é a mesma em áreas localizadas do plasma usa-se o termo “equilíbrio termodinâmico localizado”. Por outro lado, o plasma da matéria interestelar normalmente não está em “equilíbrio termodinâmico localizado”. Isto significa que as temperaturas das diferentes partículas do plasma não são iguais e que os elétrons têm temperaturas muito mais elevadas que as partículas pesadas (íons, átomos e moléculas). Os plasmas de “equilíbrio termodinâmico localizado”, que possuem altas temperaturas, são utilizados em aplicações onde o calor é necessário, como corte, pulverização e solda, assim como na Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) para a evaporação do material a ser analisado (BOGAERTS et al., 2002).

2.1.1 Plasmas de baixa temperatura ou plasmas de descarga luminescente

Neste trabalho utilizam-se plasmas de baixa temperatura, também denominados de plasmas de descarga luminescente. Estes plasmas também podem estar ou não em “equilíbrio termodinâmico localizado”. Esta subdivisão está relacionada com a pressão no plasma. Uma alta pressão do gás implica em muitas colisões no plasma levando a uma troca de energia entre as partículas do plasma e, portanto, a uma temperatura igual. Uma baixa pressão do gás, por outro lado, resulta em somente umas poucas colisões no plasma, e, portanto, temperaturas diferentes das partículas do plasma devido à ineficiência da transferência de energia. Os plasmas “não em equilíbrio termodinâmico localizado” são usados para aplicações onde o calor não é desejável como ablação química ou deposição de filmes finos. A temperatura das partículas pesadas é baixa (normalmente não muito maior que a temperatura ambiente), mas os elétrons estão a temperaturas muito mais altas, porque eles são leves e facilmente acelerados pelos campos eletromagnéticos aplicados. As altas temperaturas dos elétrons causam colisões inelásticas, que, por um lado, sustentam o plasma (por exemplo ionização dos elétrons por impacto) e por outro resultam num ambiente quimicamente rico. Os elétrons são, portanto, os agentes primários no plasma. Muitas das aplicações, por outro lado, resultam da cinética das partículas pesadas como, por exemplo, ablação física, deposição e implantação iônica (BOGAERTS et al., 2002).

Na ciência do plasma, a temperatura das partículas é geralmente expressa em elétron-volt (eV). Um eV representa cerca de 11.600 K. Para plasmas “não em equilíbrio termodinâmico” enquanto a temperatura típica dos elétrons varia de 1 a 10 eV, a temperatura dos íons e das partículas neutras estão próximas da temperatura ambiente, 0,025 eV (298 K). Por isto, estes plasmas são chamados frequentemente de plasmas *frios*. De fato, embora a

temperatura dos elétrons seja alta, sua baixa densidade e capacidade de gerar calor permitem que as superfícies em torno do plasma permaneçam a temperaturas relativamente baixas. Esta característica de não-equilíbrio é particularmente atraente para processamento de materiais porque os elétrons podem induzir várias reações químicas sem alterar, por excesso de temperatura, o material tratado. Por isso os plasmas frios são predominantemente usados no tratamento de superfícies de materiais. Num plasma convencional, a maioria dos elétrons possui energias cinéticas em torno de 1 a 2 eV, embora a distribuição se estenda a altas energias (de 4 a 20 eV). A probabilidade de uma dada reação ocorrer depende do número de elétrons com energia suficiente para induzir reações químicas. Por isto, reações de dissociação levando à formação de radicais livres são mais prováveis de ocorrer uma vez que a maioria dos elétrons no plasma possuem energias de 1 a 4 eV, similares à energia necessária para romper as ligações simples de química orgânica, como C-C, C-H, C-N, C-O e C-S (THIRY et al., 2016).

Segundo Bogaerts et al. (2002) existem os seguintes tipos de plasma de descarga luminescente: descargas luminescentes de corrente contínua (dc), descargas de rádio frequência (rf), descargas luminescentes pulsadas, descargas de barreira dielétrica (DBDs), descargas Corona, descargas Magnetron, plasmas de baixa pressão e alta densidade, plasmas induzidos por micro-ondas, jato de plasma expansivo e plasmas de poeira. Este estudo utiliza o plasma de descargas de rádio frequência (rf).

2.1.2 Plasma de descargas de rádio frequência (rf)

Quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos colocados em um gás, alguns íons positivos e elétrons livres serão produzidos. O mecanismo de ionização do gás pode ser explicado como segue: uns poucos elétrons livres são

produzidos pela radiação cósmica onipresente. Sem aplicar a diferença de potencial, os elétrons liberados não são capazes de sustentar a descarga. Contudo, quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico em frente do catodo e colidem com os átomos do gás. As colisões mais importantes são as colisões inelásticas, que levam à excitação e ionização. As colisões que causam excitação são seguidas pela desexcitação com a emissão de radiação, e são responsáveis pelo nome característico de descarga luminescente. As colisões que causam ionização criam novos elétrons e íons. Os íons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao catodo, onde eles liberam novos elétrons pela emissão secundária de elétrons induzida por íons. Os elétrons causam novas colisões de ionização, criando novos íons e elétrons. Estes processos de emissão e elétrons no catodo e a ionização no plasma faz com que a descarga luminescente seja um plasma auto sustentável.

Para sustentar a descarga luminescente, os eletrodos devem ser condutores, mas podem ser externos, ou seja, sem contato direto com o plasma. Quando um ou ambos eletrodos são não condutores eles serão carregados devido ao acúmulo de cargas positivas ou negativas, e a descarga luminescente se extingue. Este problema é superado pela aplicação de uma voltagem alternada entre os dois eletrodos, de tal modo que cada eletrodo vai atuar alternadamente como catodo e anodo, e a carga acumulada durante um meio ciclo será pelo menos parcialmente neutralizada pelas cargas opostas acumuladas durante o próximo meio ciclo.

As frequências geralmente usadas para estas voltagens alternadas são tipicamente na faixa de rádio frequência (rf), de 1 kHz a 1 GHz, com o valor mais comum de 13,56 MHz. Na prática muitos processos de descarga luminescente operam a 13,56 MHz, porque esta é a frequência atribuída pelas autoridades internacionais de comunicação na qual pode-se irradiar uma certa quantidade de energia sem interferir com as comunicações (BOGAERTS et al., 2002).

2.1.3 Aplicações dos plasmas de descarga luminescente para modificação de superfícies

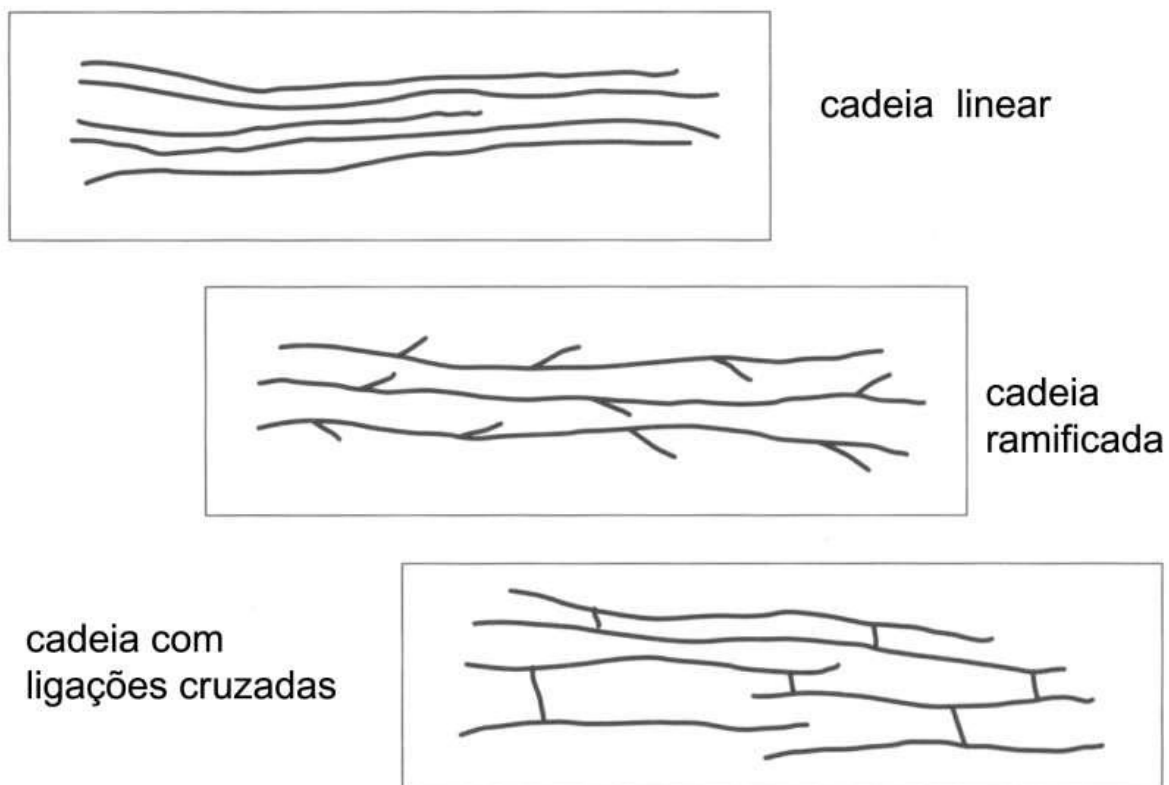
Os plasmas têm uma utilização bem estabelecida em aplicações industriais (por exemplo, para modificação de superfícies, *lasers*, iluminação, etc.), mas eles estão ganhando também maior interesse no campo das ciências naturais, relacionado com questões ambientais e aplicações biomédicas.

Segundo Bogaerts et al. (2002) existem as seguintes aplicações para o plasma de descarga luminescente para modificação de superfícies: deposição de filmes finos, ablação química, implantação iônica por imersão a plasma, ativação e funcionalização de superfícies de polímeros, polimerização a plasma, limpeza, incineração, oxidação e endurecimento de superfícies. Este estudo trata da aplicação dos plasmas para ativação e funcionalização de superfícies de polímeros.

2.1.4 Ativação e funcionalização de superfícies de polímeros

Quando o plasma é colocado em contato com polímeros, ele pode induzir modificações químicas e físicas na superfície, por exemplo, produzindo regiões mais reativas ou mudanças nas ligações cruzadas ou na massa molecular. Deste modo, materiais com propriedades desejáveis como molhabilidade, adesividade, seletividade e biocompatibilidade, podem ser obtidos (BOGAERTS et al., 2002). A Figura 2.1.4.1 mostra uma cadeia polimérica com ligações cruzadas.

Figura 2.1.4.1 – Cadeia polimérica com ligações cruzadas



Fonte: Dalmolin, C., 2017.

Tratamentos a plasma de superfícies permitem a modificação da superfície dos polímeros para obter melhor adesividade, sem afetar as propriedades do interior (*bulk*). Ativação de superfícies de polímeros é conduzida pela exposição a plasma de gases não polimerizáveis como O_2 , N_2 , NH_3 e gases inertes. O bombardeamento por partículas com alta energia quebra as ligações covalentes, levando à formação de radicais de superfície. Estes últimos podem reagir com as espécies ativas do plasma para formar diferentes grupos funcionais ativos na superfície. Contaminações na superfície e camadas dos polímeros com ligações fracas podem se dissociar em subprodutos voláteis e podem ser bombeados para fora do reator. Exposições a plasma de nitrogênio e oxigênio por alguns minutos tipicamente tornam as superfícies dos polímeros mais hidrofílicas. As espécies ativas do plasma atacam a superfície do polímero e causam a incorporação de grupos funcionais hidrofílicos, como carbonila,

carboxila, hidroxila e grupos amino. Tem sido relatado que espécies radicais, mais que os íons e elétrons, têm um papel importante na modificação hidrofílica (BOGAERTS et al., 2002).

Grupos funcionais são grupamentos de átomos ligados covalentemente ao carbono que conferem aos compostos orgânicos características químicas específicas, criando um centro reativo e definindo uma função química nessas moléculas (TRZESNIAK, 2002). Entre os principais grupos funcionais temos a hidroxila, a carbonila, a carboxila e os grupos amino. Nos modelos funcionais representando grupos funcionais, uma convenção comum é usar a letra R maiúscula para representar o restante, remanescente da molécula. De uma forma geral o traço em R- indica uma ligação covalente simples entre o grupo funcional e um átomo de carbono localizado no restante da molécula.

A hidroxila tem a fórmula R-OH. Ela é o mais simples de todos os grupos funcionais contendo oxigênio e aumenta a polaridade das moléculas orgânicas devido à forte eletronegatividade natural dos átomos de oxigênio.

A carbonila é um grupo funcional constituído de um átomo de carbono e um de oxigênio, ligados por ligação dupla (R_1COR_2). As carbonilas também aumentam a polaridade e reatividade das moléculas.

O grupo carboxila contém um grupo carbonila e um grupo hidroxila, ligados ao mesmo átomo de carbono [$RC(=O)OH$]. Por possuírem dois átomos de oxigênio as moléculas contendo carboxila são altamente polares e reativas.

Grupos amino são derivados da amônia (NH_3), onde um, dois ou três átomos de hidrogênio foram substituídos por grupos orgânicos. Se substituirmos um, dois ou três átomos de hidrogênio, teremos, respectivamente, aminas primárias ($R-NH_2$), secundárias (R_1R_2NH) ou terciárias ($R_1R_2R_3N$). Em geral os grupos amino aumentam a polaridade e reatividade das moléculas.

2.2 Tratamento a Plasma para Modificação de Superfícies - Tratamento do PTFE em Plasmas de Nitrogênio

Para tratamento a plasma, amostras são colocadas dentro de um reator e expostas a um plasma frio. Conforme já mencionado, em tais plasmas os elétrons livres possuem uma distribuição de energias cinéticas, parte do qual ultrapassa as energias típicas de uma ligação química (de alguns eV) e assim podem provocar reações químicas. Além disto, o impacto das outras partículas contra o material modifica sua superfície, alterando sua composição elementar (diminuindo ou aumentando proporções de elementos já existentes no material, assim como introduzindo novos elementos, devido à formação de novas ligações químicas entre átomos na superfície e átomos incidentes e átomos da superfície). A estrutura das ligações químicas também é modificada (a proporção de algumas ligações pode ser alterada e até desaparecer da superfície, enquanto novas ligações podem ser criadas). Estes processos podem alterar diversas propriedades superficiais do material como a molhabilidade (energia de superfície) e a rugosidade (YASUDA; GAZICKI; YASUDA, 1984).

Alguns estudos foram feitos sobre o tratamento a plasma do PTFE com nitrogênio como os de Wilson et al. (2000), Vandencastele e Reniers (2004), Rhodes, Wilson e Williams (2007) e Vesel, Mozetic e Zalar (2008). A seguir apresentamos a revisão detalhada dos principais estudos de tratamentos do PTFE com plasmas de nitrogênio.

2.2.1 Estudos com caracterização XPS e sem caracterização do ângulo de contato estático (*water contact angle*, WCA)

Yasuda et al. (1977) afirmam que a elucidação dos mecanismos pelos quais a molhabilidade superficial é melhorada por tratamento a plasma de superfície de polímeros estava sendo prejudicada pela falta de informação em relação à composição real da superfície resultante. As espectroscopias de transmissão e reflexão do infravermelho exigem uma superfície artificialmente espessa (1-10 μm) para conseguir um espectro adequado. Portanto não devem ser consideradas representativas das superfícies finas (5-10 nm) produzidas pelos tratamentos a plasma. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), que é sensível a somente os primeiros 1-5 nm da superfície da amostra, fornece uma caracterização útil na investigação destas superfícies finas. Os autores nestes experimentos expõem as superfícies de 8 polímeros (entre eles o PTFE e a Poliamida 6) a tratamentos a plasma com Ar e N_2 . Neste subitem revisaremos apenas os tratamentos do PTFE com N_2 . A caracterização com XPS nestes experimentos demonstrou que átomos de nitrogênio ou oxigênio ou ambos são incorporados em algumas estruturas dos polímeros, introduzindo mais grupos químicos polares na superfície do polímero. Nos tratamentos uma pressão de gás N_2 de aproximadamente 5,3 Pa foi mantida antes do início da descarga de plasma. Todos os tratamentos a plasma foram conduzidos com a potência de 30 W. O tempo de tratamento foi de 1 min. Como resultados o espectro C 1s do PTFE sem tratamento foi um pico simples agudo. Um pico F 1s muito intenso foi observado na amostra sem tratamento. A tendência do PTFE a demonstrar mudanças rápidas quando submetido ao tratamento a plasma está mostrado pelas drásticas modificações dos espectros. O decréscimo na intensidade do F 1s para as amostras tratadas a plasma de N_2 mostra a perda de aproximadamente 75% do pico F 1s em relação à amostra não tratada. As notáveis mudanças

observadas nos picos C 1s e F 1s mostraram que o PTFE é muito vulnerável ao tratamento a plasma.

Ryan e Badyal (1995), também trataram amostras de PTFE com plasma de nitrogênio. A pressão do gás foi de 26,6 Pa, a potência de 20 W e o tempo de 5 min. Os resultados do XPS mostraram uma modificação na composição elementar após o tratamento a plasma do PTFE com a presença de oxigênio (1,6 %) e nitrogênio (1,3%).

Wilson, Williams e Pond (2001) trataram amostras de PTFE com a potência muito baixa de 1 W, diferente dos estudos anteriores. Isto tem a vantagem de produzir modificações químicas com uma quantidade muito pequena de ablação química (*etching*). A pressão do gás foi mantida entre 8,5 e 9 Pa e o tempo foi fixado em 1 min. A comparação da composição superficial da amostra tratada com a da amostra sem tratamento, mostrou uma redução de 66,4% para 41% no flúor, um aumento de 33,6% para 46,1% no carbono e o aparecimento de oxigênio (3,7%) e nitrogênio (9,2%). A razão elementar entre o flúor e carbono (F/C) passou de 1,98 para 0,89. Para a amostra tratada a razão O/C foi de 0,89 e a razão N/C foi de 0,20. A principal mudança química induzida pelo tratamento a plasma foi a modificação dos grupos laterais. Uma substancial perda de flúor ocorreu na amostra tratada. Outra mudança química que ocorreu durante o tratamento a plasma foi a substituição do flúor por grupos funcionais formados pela reação da superfície ativada com espécies presentes no plasma, introduzindo grupos contendo nitrogênio. Neste estudo, na exposição ao ar durante a transferência das amostras, todas as amostras sofreram absorção física e química de oxigênio e vapor de água atmosféricos, o que levou ao aumento de funcionalidades contendo oxigênio. Outra reação associada com o tratamento a plasma são as ligações cruzadas produzidas através de radicais dentro das cadeias de polímeros pela interação radical-radical. Este tipo de reação também pode resultar na formação de ligações duplas (Figuras 2.2.3.2 e 2.2.3.3).

Vesel, Mozetic e Zalar (2008) trataram PTFE com plasmas de nitrogênio fracamente ionizados e com uma alta densidade de átomos neutros. A pressão do gás foi de 75 Pa e a potência de 200 W. Com estes parâmetros foi obtida uma temperatura média dos elétrons de 5 eV. Os tempos de tratamento foram 1 e 10 min. A composição da superfície do PTFE depois do tratamento por 10 min a plasma de N₂ em relação à amostra sem tratamento mostrou um acréscimo de carbono de 32,0% para 37,0%, um decréscimo de flúor de 68,0% para 60,5%. Observou-se na superfície da amostra tratada por 10 min a presença de oxigênio (0,8%) e nitrogênio (2,8%) e na amostra tratada por 10 min a presença de nitrogênio (2,5%). Os autores alegam que o oxigênio, que é detectado na superfície depois do tratamento a plasma de nitrogênio, pode ser devido à incorporação de oxigênio depois do tratamento. É um fenômeno comum que o oxigênio seja incorporado a superfícies de polímeros depois do tratamento a plasmas sem oxigênio. Os radicais livres que são criados na superfície do polímero durante o tratamento a plasma de nitrogênio podem reagir com o oxigênio quando a superfície for exposta à atmosfera. O espectro XPS do C 1s mostrou a forma do pico depois do tratamento de 1 min em plasma de nitrogênio completamente diferente do pico do PTFE sem tratamento. O pico foi muito largo, indicando o aparecimento de muitos grupos funcionais novos. Os autores concluem que a menor concentração de nitrogênio encontrada na superfície do plasma, quando comparada com outros estudos, é provavelmente devida à interação extremamente fraca dos íons positivos de nitrogênio no plasma. Neste estudo foi utilizada uma pressão muito alta que é caracterizada pela baixa energia cinética dos íons na superfície, enquanto outros estudos utilizam pressões bem mais baixas. Nestas últimas condições, o bombardeamento das amostras pelos íons pode ser significativo.

2.2.2 Estudos com caracterização do ângulo de contato estático (*water contact angle*, WCA)

Vandencasteele e Reniers (2004) expuseram a superfície de amostras do PTFE a átomos e moléculas neutras e a elétrons originados de um plasma RF de nitrogênio capaz de filtrar os cátions, através do posicionamento das amostras fora da região do plasma, acima do anodo. A pressão do gás foi mantida em 6,7 Pa, enquanto a potência variou de 20 W a 70 W e o tempo de tratamento de 5 a 30 min. Os resultados mostraram como tendência geral uma diminuição do WCA e um aumento da concentração de nitrogênio na superfície com o aumento do tempo e da potência. O aumento da energia de superfície é mais rápido para a potência de 50 W, onde uma estabilização é atingida, tanto para o WCA, em torno de 25°, quanto para a concentração de nitrogênio, em torno de 20%. Isto indica uma saturação da superfície pelos grupos de nitrogênio, com uma concentração média entre 16 e 20%. Estas concentrações são mais altas que a maioria dos outros estudos, porque as espécies neutras se incorporam mais na superfície enquanto os íons de nitrogênio induzem mais a ablação física (*sputtering*) e química (*etching*). Os resultados mostraram que o decréscimo do WCA resulta de, além de um concomitante acréscimo da concentração de nitrogênio, de um decréscimo na concentração de flúor. Mostraram também que a concentração de oxigênio nunca excede 5-6% e parece não depender das condições do plasma. Não se pode excluir neste caso a possibilidade de uma contaminação durante a transferência para a câmara de XPS. As superfícies de polímeros modificados por plasma de nitrogênio têm se mostrado muito sensíveis à absorção de água e frequentemente ocorrem reações pós plasma com esta molécula. Os autores concluem que a exposição de superfícies de PTFE a espécies neutras e elétrons originários de plasmas de nitrogênio leva a um aumento na hidrofília da superfície. Esta propriedade está diretamente relacionada com a quantidade de nitrogênio incorporada na superfície.

Vandencasteele, Merche e Reniers (2006) trataram amostras de PTFE com pressão de trabalho de 6,7 Pa e potência de RF de 20 W. A análise XPS mostrou que, nas superfícies, o percentual atômico do flúor decresceu e os do carbono, nitrogênio e oxigênio cresceram com o tempo de tratamento. Os percentuais atômicos do carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor, passaram respectivamente de 33%, 0%, 3% e 64% na amostra sem tratamento, para 52%, 16%, 8% e 24% na amostra tratada por 30 min. O WCA decresceu com o tempo de tratamento passando de 103° na amostra sem tratamento para 90°, 75°, 58° e 34°, para as amostras tratadas, respectivamente, por 5 min, 10 min, 20 min e 30 min. As análises XPS revelaram uma quantidade significativa de oxigênio e uma drástica redução de flúor. Esta redução de flúor foi acompanhada pela incorporação de nitrogênio e oxigênio. Os autores concluem que o oxigênio é adsorvido (adsorção é a fixação de moléculas de um fluido, o adsorvido, por um sólido, o adsorvente) nas superfícies tratadas durante a transferência para a câmara de XPS. Os autores concluem que o tratamento leva a uma redução de F e que as superfícies tratadas são enriquecidas com funções contendo N e O. Isto induz a um aumento na hidrofília.

Lin et al. (2009) trataram amostras de PTFE com nitrogênio. A pressão foi mantida a 20 Pa, com potências de 40, 50 e 60 W, e tempos de 15 s, 1 e 5 min. As modificações nas razões F/C e N/C observadas pela análise XPS mostraram que o tratamento com plasma de N₂ introduz funções de nitrogênio na superfície do PTFE e causa uma considerável redução no flúor com pouco tempo de tratamento. As relações F/C e N/C diminuem quando a potência passa de 40 W para 60 W. De acordo com a análise XPS da superfície depois do tratamento a plasma de nitrogênio foram dominantes radicais ativos e estados de oxidação. O WCA caiu de cerca de 120° na amostra sem tratamento, para um mínimo de cerca aproximadamente 80° para a amostra tratada com 60 W por 1 min. A partir desse ponto, o WCA passa a subir atingindo cerca de 110° para 60 W e 5 min de tratamento. A análise qualitativa mostrou que os tratamentos com N₂ ativaram a superfície para produzir grupos de peróxido (R-O-O-R'), ligações duplas e uma

pequena quantidade de ligações C-N na superfície do PTFE. Depois dos tratamentos a plasma a energia de superfície do PTFE aumentou significativamente. A reação do plasma foi dominada pela formação de radicais ativos e estados de oxidação. Portanto, o componente polar da energia livre de superfície alcançou maiores valores somente quando estados de oxidação foram formados.

Chien et al. (2013) utilizaram um sistema de plasma RF para produzir modificações na superfície de PTFE expandido. PTFE expandido é um material com estrutura porosa. O tratamento a plasma foi conduzido por um sistema de plasma RF com uma potência entre 50 W e 500 W. A pressão de trabalho foi mantida a 2,6 Pa e a duração do tratamento a plasma foi de 20 min. O WCA medido para o PTFE sem tratamento foi de 110°. Observou-se que o efeito do tratamento a plasma na superfície do PTFE depende fortemente das condições do tratamento. A WCA cai inicialmente de 110° na amostra sem tratamento para um mínimo localizado de cerca de 60° para a potência de 125 W. Então passa a subir até atingir um máximo localizado de aproximadamente 70° para 175 W. Depois começa novamente a decrescer até atingir um mínimo de cerca de 20° para 400 W. Finalmente, passa novamente a crescer até atingir aproximadamente 80° para 500 W. As superfícies que sofreram modificações em suas propriedades devido ao fato de que o tratamento a plasma tem uma tendência de reversão ao seu estado original, o chamado efeito envelhecimento. Portanto, a estabilidade das modificações induzidas pelo plasma nas superfícies dos polímeros sobre um desejado período de tempo é um fator importante. Foi observado que o ângulo de contato mostrou uma pequena modificação de 38° para 42° depois de 240 h de exposição em ar úmido para as amostras tratadas a plasma de N₂ com a potência de 350 W. Isto significa que o estado de ativação da superfície do PTFE depois do tratamento a plasma com N₂ pode durar mais de uma semana, o que é uma vantagem em inúmeras aplicações industriais. Um ângulo de contato de 22° foi obtido depois do tratamento a plasma de N₂ sob a potência de RF de 400 W.

A Tabela 2.2.2.1 mostra o menor WCA de cada estudo

Tabela 2.2.2.1 - Menor WCA de cada estudo

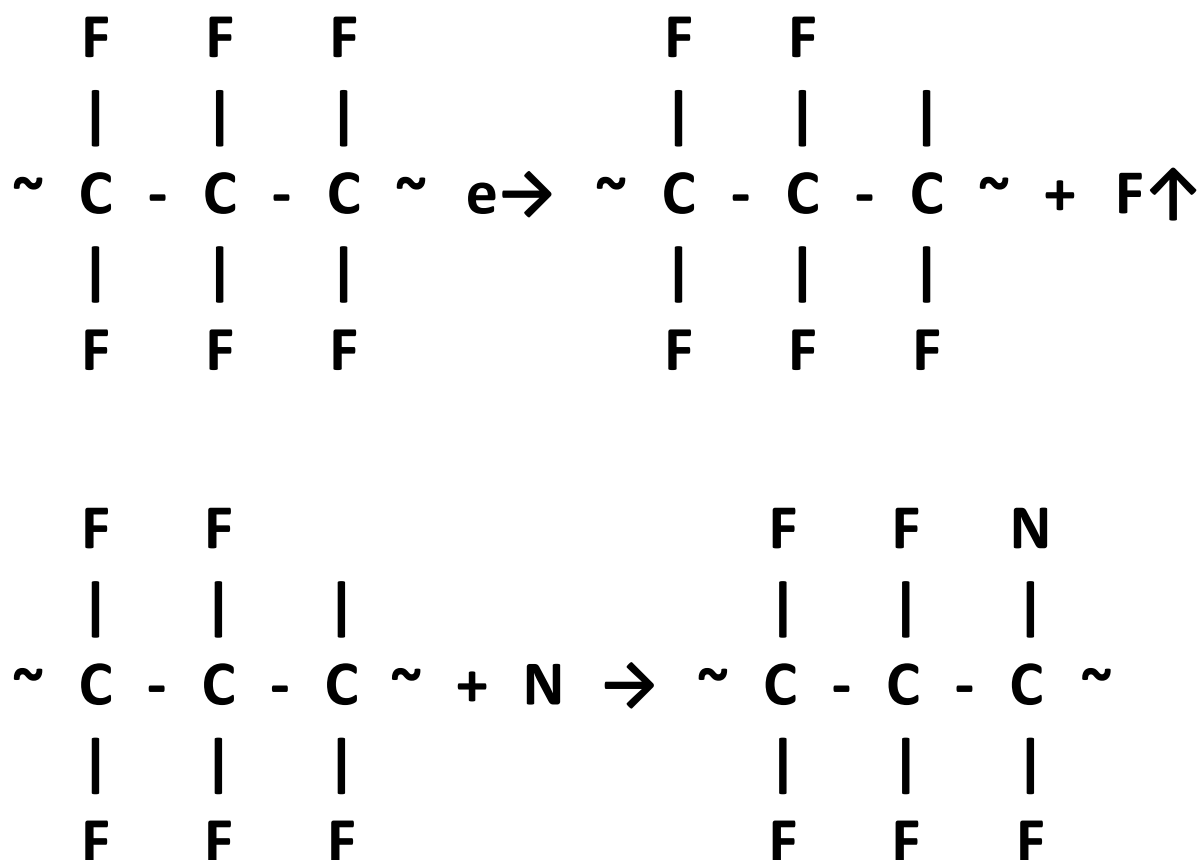
Estudo	p (Pa)	P (W)	t (min)	WCA (°)
Vandencasteele e Reniers (2004)	6,7	70	30	20
Vandencasteele, Merche e Reniers (2006)	6,7	20	30	34
Lin et al. (2009)	20	80	1	80
Pomin (2011)	13,3	70	20	75
Chien et al. (2013)	2,6	400	20	22

Fonte: do Autor

2.2.3 Reações químicas do PTFE em plasmas de nitrogênio

Sarra-Bournet et al. (2017) ilustram as possíveis reações na superfície do PTFE exposto a plasmas contendo nitrogênio em função da redução da concentração de flúor (Figuras 2.2.3.1 a 2.2.3.5).

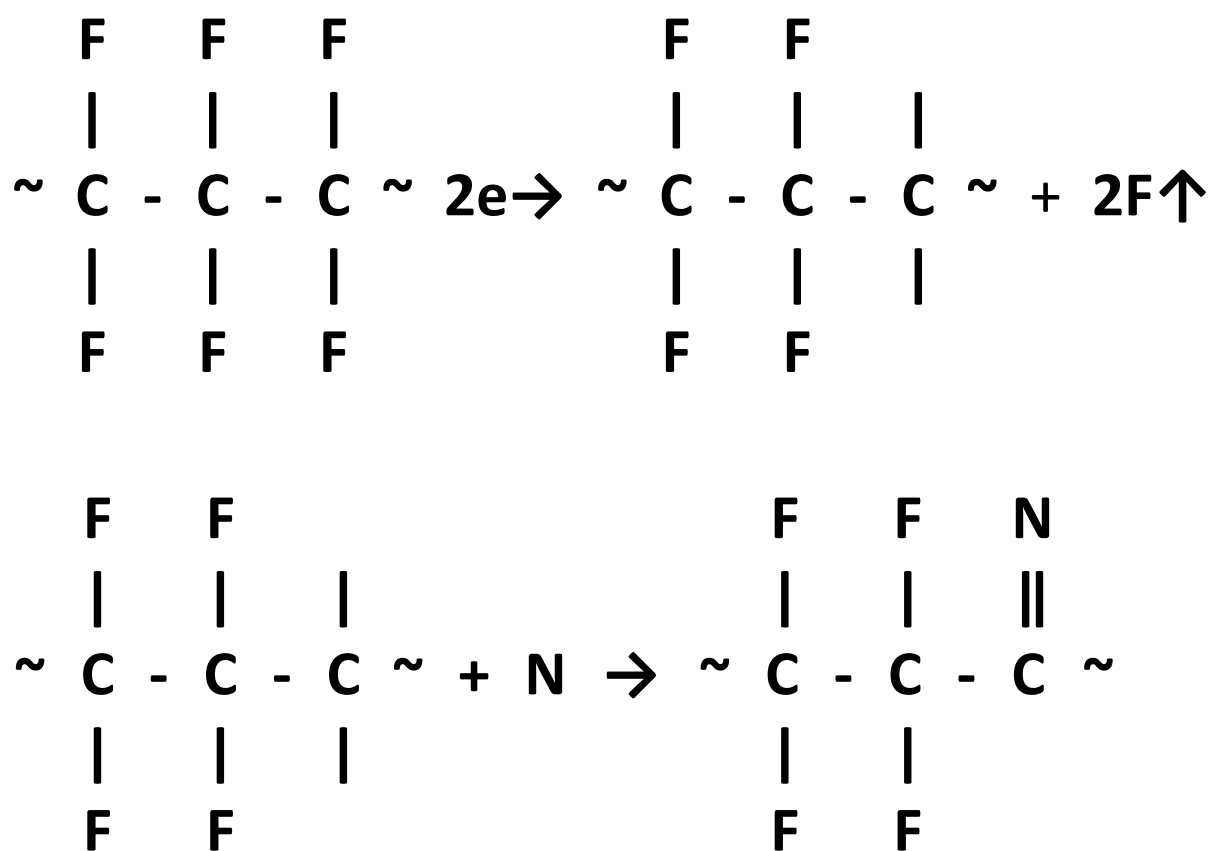
Figura 2.2.3.1 – Reposição do flúor pela função C-N



Fonte: adaptado de Sarra-Bournet et al., 2017

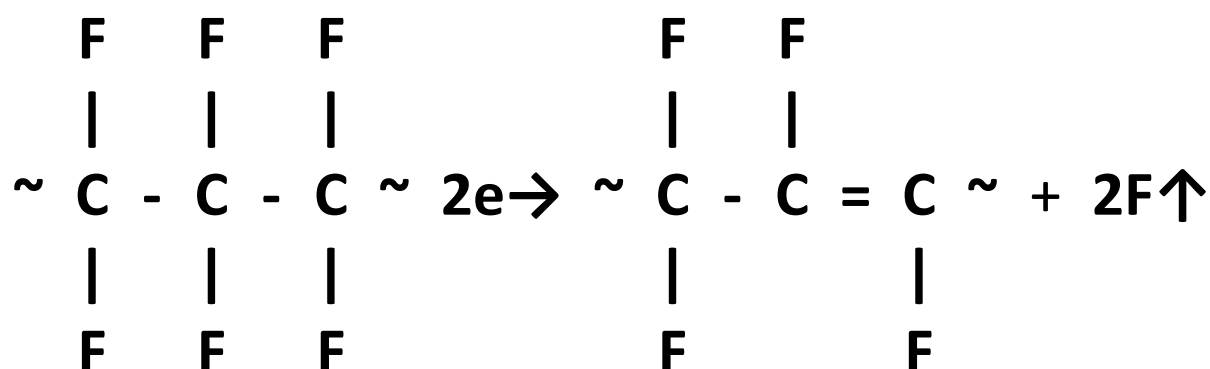
Quando apenas um átomo de carbono perde um átomo de flúor, este átomo de carbono pode reagir com um átomo de nitrogênio, formando uma ligação simples C-N. Quando um átomo de carbono perde os dois átomos de flúor, ele pode reagir com um átomo de nitrogênio, formando uma ligação dupla C=N (Figura 2.2.3.2).

Figura 2.2.3.2 – Reposição do flúor pela função C=N



Fonte: adaptado de Sarra-Bournet et al., 2017

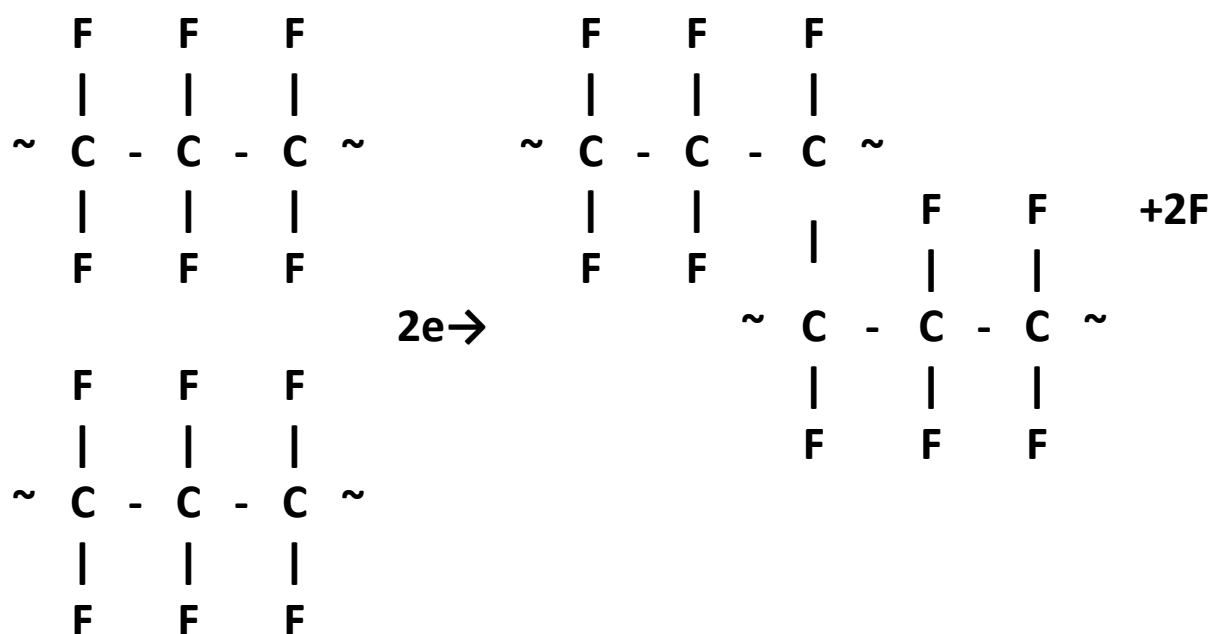
Figura 2.2.3.3 – Criação de uma insaturação



Fonte: adaptado de Sarra-Bournet et al., 2017

Quando dois átomos de carbono vizinhos na cadeia perdem um átomo de flúor cada pode ocorrer uma insaturação (ligação dupla de carbono C=C).

Figura 2.2.3.4 – Formação de ligação cruzada



Fonte: adaptado de Sarra-Bournet et al., 2017

Quando dois átomos de carbono de cadeias lineares distintas perdem um átomo de flúor cada eles podem se ligar através de ligações simples C-C dando origem a cadeias com ligações cruzadas.

2.3 Tratamento do PTFE em plasmas de outros gases

Foram realizados estudos sobre tratamento a plasma do PTFE com diversos outros gases como Morra, Occhiello e Garbassi (1990), Tan et al. (1993) e Chevalier et al. (2001).

Morra, Occielo e Garbassi (1990) trataram amostras de PTFE com plasmas de oxigênio e argônio. Foi utilizada potência de 100 W, pressão de 2 Pa e tempos de tratamento variando de 30 segundos a 15 min. Nos plasmas de oxigênio de 30 segundos a 2 min, uma redução de flúor e incorporação de oxigênio é observada, porém para tempos mais longos, a ablação química (*etching*) induz composições superficiais similares ao PTFE sem tratamento. No caso de plasmas de argônio, com tempos de tratamento muito baixos ocorre uma intensa redução de flúor e introdução de oxigênio, com uma eficiência muito maior que os plasmas de oxigênio, embora para tempos maiores esta tendência seja revertida. A razão F/C aumenta, mas permanece menor do que a do PTFE sem tratamento. A incorporação de oxigênio também diminui, mas não tão dramaticamente quanto no caso de plasmas de oxigênio. Os autores concluem que, ao relatar interações superfície-plasma, o tempo de tratamento é um parâmetro muito importante, uma vez que uma situação estável somente é alcançada depois de algum tempo depois do início da descarga.

Tan et al. (1993) trataram filmes de PTFE com plasmas de argônio. A pressão do gás foi de 20 Pa, a potência de 28 W e o tempo de tratamento variou de 10 segundos a 1 min. Os espectros XPS das amostras tratadas mostraram picos devidos ao oxigênio. O tratamento a plasma seguido pela exposição à atmosfera aumenta rapidamente o conteúdo de oxigênio do filme de PTFE. A absorção de oxigênio é substancial e aumenta com o tempo de tratamento. Os radicais remanescentes que não tiverem reagido dentro do reator serão atacados imediatamente pelo oxigênio ou por espécies contendo oxigênio assim que a amostra é colocada em contato com a atmosfera. Conforme o tempo de tratamento aumenta, aumenta a redução de flúor na superfície. O WCA da amostra sem tratamento que é de 116°, reduz para 65° para a superfície tratada por 10 segundos que é o menor ângulo de contato observado. Conforme o tempo de tratamento aumenta, este valor permanece aproximadamente constante e cresce até cerca de 80° para o tempo de 1 min.

Chevalier et al. (2001) trataram PTFE com plasmas de amônia. A potência utilizada foi 20 W, a pressão do gás de 40 Pa e os tempos de 50, 100 e 250 segundos. A análise XPS detectou oxigênio, o que levou os autores a concluir que espécies contendo oxigênio se formam rapidamente nas superfícies recém-tratadas durante a transferência do reator para a câmara de análise XPS. Os autores citam, da literatura, algumas caracterizações de espectroscopia FTIR-ATR, mas alegam que estas caracterizações devem ser questionadas devido ao fato de que a profundidade de análise alcançada pela FTIR-ATR é cerca de 1.000 vezes a espessura da modificação da superfície ($1\text{ }\mu\text{m}$ versus 1 nm). A análise XPS mostrou uma porcentagem atômica de nitrogênio de 12,1% para 50 segundos, de 11,9% para 100 segundos e de 14,9% para 250 segundos.

2.4 Tratamento da PA 6 em plasmas de nitrogênio

A seguir é apresentada uma revisão dos dois únicos estudos encontrados na literatura sobre tratamento a plasma de rádio frequência de nitrogênio da PA 6, com informações relevantes para este trabalho. O provável motivo para a escassez de estudos similares para reduzir o ângulo de contato é que a PA 6 já é hidrófila.

Os primeiros estudos foram realizados por Yasuda et al. (1977). Os autores nestes experimentos expõem as superfícies de 8 polímeros (entre eles o PTFE e a PA 6) a tratamentos a plasma com Ar e N₂. A introdução e a parte experimental destes experimentos já foram abordadas no item 2.2.1. Trataremos aqui dos resultados dos tratamentos a plasma de N₂ da PA 6. Os autores concluíram que a PA 6 é um dos polímeros mais estáveis quando expostos ao plasma. Os espectros XPS confirmaram a estabilidade do polímero. Muita pouca mudança foi observada pelo tratamento a plasma de N₂. As únicas mudanças apreciáveis foram um ligeiro alargamento

do pico O 1s e um aumento na largura e altura do pico N 1s. Os autores concluem que quando grupos funcionais com nitrogênio e oxigênio já estão presentes na estrutura do polímero, a extensão da incorporação adicional destes dois elementos como resultado do tratamento a plasma é muito menor do que com outros polímeros (conforme evidenciado pela amostra de PA 6).

Canal et al. (2004) trataram amostras de PA 6 com plasmas de nitrogênio. O tempo de tratamento foi de 2 min, a pressão do gás de 100 Pa e a potência de 100 W. Foi obtido um aumento na hidrofília da PA 6 quanto tratada com plasma de nitrogênio. Os autores concluem que isto foi devido à introdução de novos grupos hidrofílicos. Os ângulos de contato de avanço (Θ_{adv}), de recuo (Θ_{rec}) e histerese do ângulo de contato ($\Delta\Theta$) medidos para amostras de PA 6 sem tratamento foram, respectivamente, 71,4°, de 15,6° e de 55,8° e para a amostra tratada com N₂ foram 49,7°, 8,4° e 41,3°. Observou-se um aumento na hidrofobia das amostras tratadas com plasma em função do tempo decorrido após o tratamento, indicando que a concentração de grupos hidrofílicos diminui, o que pode ser devido à reorientação destes grupos em direção ao interior das amostras de PA 6 durante sua estocagem na atmosfera ambiente. Observou-se um rápido envelhecimento, com o Θ_{adv} passando de cerca de 50° logo após o tratamento para aproximadamente 63° apenas algumas horas após o tratamento, e para cerca de 65°, 5 dias após o tratamento, onde permaneceu estável até 50 dias, caindo para aproximadamente 60°, 77 dias após o tratamento. O fato dos valores dos ângulos de contato para as amostras tratadas com nitrogênio mostrarem um rápido envelhecimento imediatamente após o tratamento sugere que a maioria dos grupos hidrofílicos desaparece em contato com a atmosfera. Isto pode ser devido às funções ativas remanescentes na superfície, que estariam propensas a sofrer reações posteriores, e à reestruturação da superfície devido à tendência do polímero de atingir estados energéticos favoráveis pelos processos de reestruturação e difusão reduzindo a energia livre da superfície. A reorientação de grupos polares de superfície em relação ao interior do polímero é favorecida pela possível quebra das cadeias originais pelo plasma, aumentando sua mobilidade. Mesmo sem um

decréscimo no peso molecular do polímero na superfície, a rotação das ligações pode ter o mesmo efeito de afastar os grupos polares da superfície, resultando numa nova superfície sem modificações em relação à fase subsuperficial do polímero. Parece que o envelhecimento é fortemente dependente de condições do tratamento (tempo e potência) e que a dinâmica da superfície do polímero é o principal causador do envelhecimento. Embora os valores dos WCA das superfícies de PA 6 tratadas com plasma cresçam com o tempo eles não atingem o valor do WCA da amostra sem tratamento, mesmo depois de 77 dias, o que indica que as propriedades hidrofílicas permanecem melhores.

2.5 Tratamento da PA 6 em plasmas de outros gases

A seguir é apresentado o único estudo encontrado na literatura sobre o tratamento de PA 6 com plasma de rádio frequência de outros gases, o oxigênio, a amônia e o argônio. O provável motivo para a escassez de estudos similares para reduzir o ângulo de contato é que a PA 6 já é hidrófila.

Oh, Kim e Kim (2001) trataram tecidos de PA 6 com plasmas de oxigênio, amônia e argônio. A potência foi de 60 W, a pressão de 13,3 Pa e o tempo de 10 min. Os tratamentos a plasma introduzem átomos de nitrogênio e oxigênio nos tecidos de PA 6. Com o tratamento a plasma de oxigênio, a superfície das fibras de PA 6 sofreu ablação química (*etching*); grupos polares como –OH e –OOH foram introduzidos, e aumentou a atividade da superfície, promoveu oxidação e resultou em maior adesividade. Os tratamentos com amônia e argônio não alteraram significativamente a adesividade superficial das fibras de PA 6. Os autores concluem que o tratamento a plasma de oxigênio se revelou o mais agressivo e efetivo quando comparado com os tratamentos a plasma de amônia e argônio.

2.6 Ângulo de contato e energia de superfície

O ângulo de contato entre a superfície de um determinado líquido e determinado sólido é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície do sólido onde o líquido se encontra depositado, conforme Figura 2.6.1 (UNESP, 2017).

Figura 2.6.1 - Ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal



Fonte: UNESP (2017)

Na Figura 2.6.1 θ é o ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. γ_S é a energia de superfície do sólido, γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} a energia da interface sólido-líquido. Num líquido, os átomos e moléculas podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial (o lugar onde as forças atrativas e repulsivas agindo em todas as direções estão em equilíbrio). As partículas da superfície do líquido estão submetidas apenas a forças dirigidas para dentro dele.

Para que a gota da Figura 2.6.1 esteja em equilíbrio tem-se que:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta \quad (2.6.1)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \Theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \text{ (equação de Young)} \quad (2.6.2)$$

O ângulo de contato pode ser calculado por:

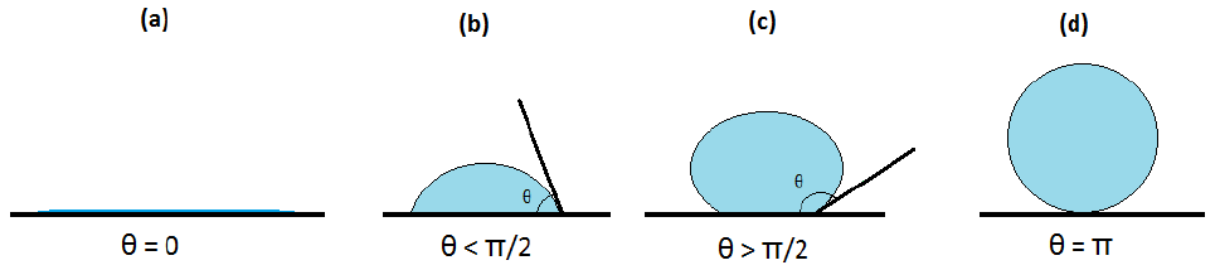
$$\Theta = \cos^{-1} [(\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}] \quad (2.6.3)$$

O trabalho de adesão W_A entre o sólido e o líquido pode ser obtido pela equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} \cdot (\cos \Theta + 1) \quad (2.6.4)$$

Quando $\Theta = 0^\circ$, $\cos \Theta = 1$ e $W_a = 2\gamma_{LV}$, ou seja, o trabalho de adesão líquido-sólido iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido e ele se espalha pela superfície sólida, conforme ilustrado na Figura 2.6.2(a). Neste caso, diz-se que o líquido molha a superfície do sólido. Quando $\Theta = 180^\circ$, $\cos \Theta = -1$ e $W_a = 0$, não havendo adesão entre as duas fases, conforme mostrado na Figura 2.6.2(d). As Figuras 2.6.2(b) e 2.6.2(c) mostram a molhabilidade parcial quando $0^\circ < \Theta < 180^\circ$.

Figura 2.6.2 – Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas.



Fonte: Pomin, (2011)

A energia de superfície (γ) pode ser representada pela soma das contribuições dispersivas (γ^d) e polares (γ^p):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.6.5)$$

Com a medida do ângulo de contato usando um líquido polar e outro apolar pode-se determinar a energia de superfície da aproximação da média geométrica expressa por:

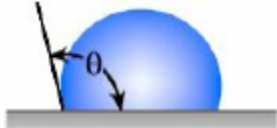
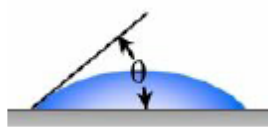
$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \Theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (2.6.6)$$

Ou pela média harmônica expressa por:

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \Theta) = [(4 \gamma_s^d \gamma_{lv}^d) / (\gamma_s^d + \gamma_{lv}^d) + (4 \gamma_s^p \gamma_{lv}^p) / (\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p)] \quad (2.6.7)$$

Segundo Clegg (2013) quando o WCA de uma superfície é maior que 90° ela é denominada hidrofóbica. Quando o WCA de uma superfície é inferior a 90° ela é denominada hidrofílica (Tabela 2.6.7).

Tabela 2.6.7 – Comparação entre superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas

	Superfície hidrofóbica	Superfície hidrofílica
		
WCA	alto	baixo
adesividade	ruim	boa
molhabilidade	ruim	boa
Energia livre de superfície	baixa	alta

Fonte: Clegg (2013)

2.7 Envelhecimento

Conforme foi relatado, o tratamento a plasma pode tornar superfícies de polímeros mais hidrofílicas. Este caráter hidrofílico, contudo, pode diminuir com o tempo, devido ao movimento molecular nos polímeros, ou a outros mecanismos tais como modificações provocadas pela exposição ao ar e ao vapor d'água.

Nakamatsu et al. (1999) estudaram o envelhecimento de amostras de PTFE tratadas com plasma de ar. Foi utilizado pressão do gás (ar) de 10 Pa, potência de 10 W e tempo de tratamento de 3 min. As amostras tratadas foram mantidas em três diferentes ambientes. O primeiro grupo foi mantido imerso em água à temperatura ambiente. O segundo grupo foi mantido na atmosfera à temperatura ambiente (20-22°C). O terceiro grupo foi mantido num forno a 100°C. As modificações foram acompanhadas por medições periódicas do ângulo de contato de avanço por um período de 180 dias.

Para a amostra mantida à temperatura ambiente o ângulo de contato aumenta de cerca de 40° logo após o tratamento para cerca de 80° 20 dias após o tratamento. Com 180 dias após o tratamento o ângulo de contato aumentou para cerca de 90°. As amostras mantidas na água

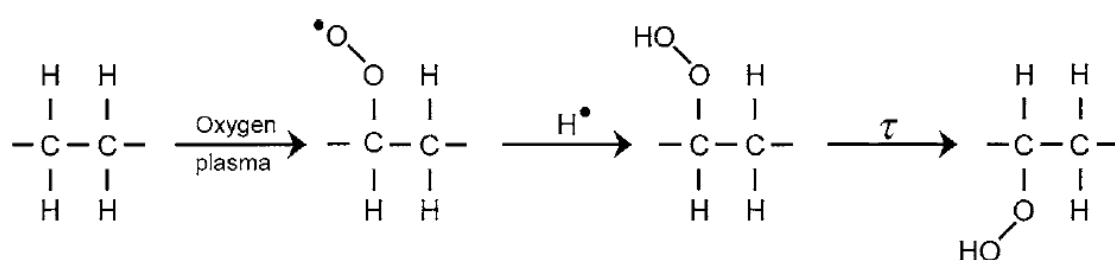
tiveram um envelhecimento mais lento e as amostras mantidas no forno mais rápido em relação às amostras mantidas à atmosfera ambiente.

Sugere-se que o processo de envelhecimento ocorre por causa da reestruturação da superfície que reduz sua energia livre total. O envelhecimento seria resultado do movimento dos grupos polares das cadeias modificadas em direção ao interior. Esta reorganização da superfície seria favorecida pela possível fragmentação das cadeias originais dos polímeros devido ao tratamento a plasma, aumentando, portanto, sua mobilidade. E mesmo se não houvesse decréscimo no peso molecular na superfície do polímero, a rotação das ligações pode causar o mesmo efeito de “esconder” os grupos funcionais polares abaixo da superfície. Estes movimentos em cadeias e segmentos pequenos resultariam num aparecimento de uma nova superfície sem modificações a partir do interior.

Rangel, Gadioli e Cruz (2004) estudaram o envelhecimento de amostras de silicone tratadas com plasmas de oxigênio, argônio e hidrogênio. A pressão do gás foi de 27 Pa, a potência de 50 W e o tempo de exposição de 2 min. As amostras ficaram expostas à atmosfera ambiente depois do tratamento a plasma. Observou-se que apenas com poucas horas após o tratamento a plasma o polímero já havia recuperado boa parte da sua hidrofobicidade. Os autores acreditam que o envelhecimento pode ser atribuído à rotação de grupos polares em torno do eixo principal do polímero em direção ao interior do polímero.

A figura 2.7.1 mostra uma possível situação onde a rotação de grupos polares ocorreria.

Figura 2.7.1 – Representação esquemática de um possível mecanismo responsável pela recuperação da hidrofobicidade em polímeros tratados a plasma.



Fonte: Rangel, Gadioli e Cruz (2004)

Os tratamentos a plasma aumentam significativamente a energia de superfície e ela tende a recuperar a condição original anulando ou minimizando as modificações. Isto pode ser conseguido pela rotação de ligações conforme ilustrado na Figura 2.7.1

3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

Em tratamento a plasma, amostras do material são colocadas dentro de um reator com dois eletrodos no seu interior (existem reatores com eletrodos externos também). Um dos eletrodos é aterrado e outro é ligado a um gerador de rádio frequência. As amostras do material a ser tratado são colocadas junto a um dos eletrodos. O reator é evacuado continuamente por uma bomba mecânica. Um fluxo do gás (ou gases) é ajustado de tal forma que estabelece uma pressão dinâmica constante. Em seguida uma fonte de rádio frequência é ligada e um plasma é gerado. Este plasma é mantido por um determinado tempo.

Os experimentos do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Campus de Sorocaba da UNESP.

O PTFE utilizado foi retirado do estoque do LaPTec (fabricado pela Tecnoflon). A PA 6 da primeira e segunda série de experimentos foi adquirida (Nitanyl fabricada pela Nitaplast) em chapas de 6 mm de espessura. A PA 6 da terceira série de experimentos, para possibilitar a caracterização XPS, foi retirada do estoque do LaPTec, em chapas de 1,5 mm de espessura, fabricadas pela Kather do Brasil.

Inicialmente foram conduzidas caracterizações das amostras de PTFE e Poliamida 6 em seu estado natural (sem tratamento) para comparar com os resultados das caracterizações após o tratamento com plasma de nitrogênio.

3.1 Preparação das amostras

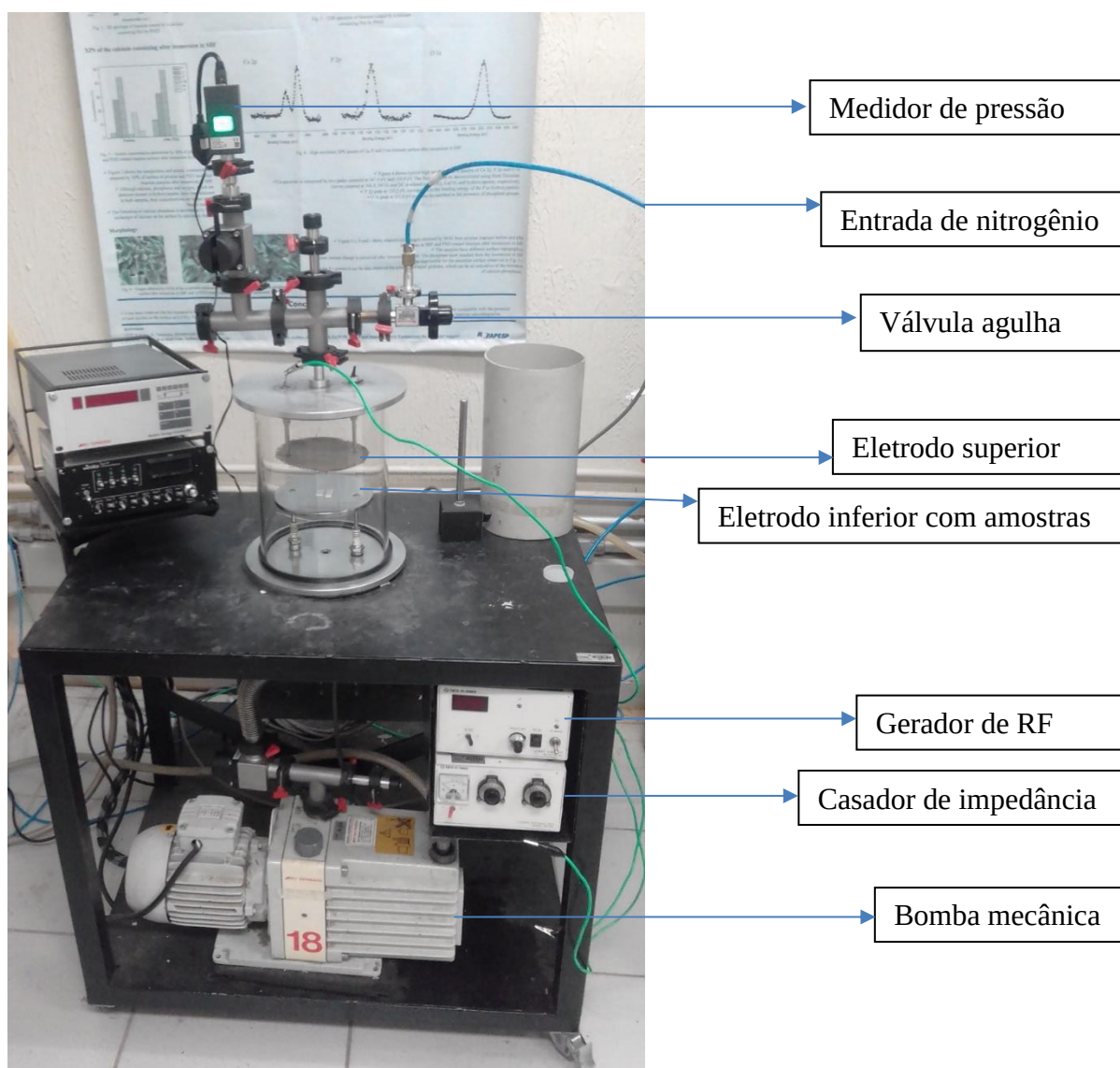
Tanto para o PTFE como para a Poliamida 6 as amostras foram retiradas de uma chapa única para manter a uniformidade do material, prevenindo possíveis variações no processo de fabricação. Das chapas foram retiradas amostras de cerca de 10 x 20 mm utilizadas nas caracterizações por ângulo de contato, rugosidade, MEV, EDS e XPS.

Após o corte e antes do tratamento as amostras foram submetidas a um processo de limpeza para remover as impurezas da superfície. A limpeza foi realizada através de banho de ultrassom (cuba de ultrassom CRISTÓFOLI) em três etapas com duração de 15 minutos cada. Primeiro as amostras foram lavadas com uma solução detergente (DET LIMP S/32 fabricado pela CHEMCO) para a remoção dos resíduos orgânicos. Em seguida as amostras foram lavadas individualmente com água deionizada. O segundo banho com ultrassom foi em água deionizada. O terceiro banho foi com álcool isopropílico. Finalmente as amostras foram secas individualmente com um soprador de ar quente (BLACK & DECKER).

3.2 Detalhes do conjunto experimental

O sistema para tratamento a plasma é composto por uma câmara cilíndrica de vidro, com 20 centímetros de diâmetro, altura de 28 centímetros e volume de aproximadamente 8,8 litros, vedada por duas flanges de alumínio. No interior da câmara se localizam dois eletrodos circulares paralelos, sendo o inferior um disco maciço de aço inox e o superior uma tela também de aço inox. O diâmetro dos eletrodos é de 15 cm e eles estão separados por uma distância de 5,5 cm. Neste trabalho o eletrodo superior foi aterrado e as amostras foram depositadas sobre o eletrodo inferior que foi ligado ao gerador de rádio frequência.

Figura 3.2.3 - Vista geral do aparato experimental



Fonte: do Autor

Os gases, advindos de cilindros localizados do lado de fora do laboratório, chegam até o reator através de um distribuidor de aço inoxidável acoplado a mangueiras plásticas flexíveis e o controle de fluxo dos gases é feito através de válvulas agulha (LV-10K, EDWARDS).

O sistema foi evacuado continuamente por uma bomba de vácuo de palhetas rotativas vedadas a óleo (EDWARDS – E2M18) com vazão de $17 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e pressão de fundo $2.2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$, através de uma mangueira flexível localizada abaixo do eletrodo inferior.

A pressão do sistema é monitorada por um medidor do tipo Pirani (APGX, EDWARDS) posicionado em uma conexão metálica localizada no flange superior do reator.

O plasma é gerado por uma fonte de radiofrequência (RF) de 13,56 MHz (RF-300, TOKYO HY-POWER) com potência de 0 a 300 W. Para minimizar a potência refletida, a fonte de RF está acoplada a um casador de impedância de capacitores variáveis (MB-300, TOKYO HY-POWER).

3.3 Detalhamento Experimental dos Tratamentos

3.3.1 Tratamento do PTFE com plasmas de nitrogênio

O objetivo foi estabelecer como as propriedades superficiais (estrutura e composição química, molhabilidade e rugosidade) do PTFE variam em função dos parâmetros do tratamento (potência RF, pressão e tempo de tratamento). A radiofrequência foi aplicada no eletrodo inferior e o eletrodo superior foi ligado à terra. O tempo foi medido com um cronômetro Cronobio SW2018.

As séries de tratamentos estão representadas na Tabela 3.3.1.1.

Tabela 3.3.1.1 – Parâmetros das séries de tratamentos de PTFE com N₂.

Série	Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)
Primeira	13,3	25 a 300	10
Segunda	13,3	25 e 200	30
Terceira	2,6 e 6,7	200 e 300	10, 20 e 30
Quarta	2,6 a 13,3	25 a 300	2 a 30

Fonte: do Autor

A primeira série exploratória de tratamentos foi feita com pressão do gás fixa de 13,3 Pa e tempo fixo de 10 minutos. A segunda série exploratória de tratamentos foi feita ainda

com pressão de gás fixa de 13,3 Pa e tempo fixo de 30 min. Na terceira série de tratamentos foi atingida a molhabilidade ótima ($WCA = 0^\circ$) para $p = 2,6$ Pa, $P = 300$ W e $t = 30$ min.

A quarta série de experimentos foi conduzida mantendo dois dos parâmetros do tratamento onde obteve-se a molhabilidade ótima fixos e variando o terceiro parâmetro de modo a obter um número de pontos suficientes para estabelecer como o WCA varia em função dos três parâmetros do processo de tratamento a plasma.

3.3.2 Tratamento da PA 6 com plasmas de nitrogênio

O objetivo aqui também foi estabelecer como as propriedades superficiais (molhabilidade, estrutura e composição química e rugosidade) da Poliamida 6 variam em função dos parâmetros do tratamento (pressão do gás, potência RF e tempo de tratamento). A rádio-freqüência foi aplicada no eletrodo inferior e o eletrodo superior foi ligado à terra.

As séries de tratamentos estão representadas na Tabela 3.3.1.2.

Tabela 3.3.1.2 – Parâmetros das séries de tratamentos da PA 6 com N_2 .

Série	Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)
Primeira Nitaplast	2,6	100 a 300	10, 20 e 30
Segunda Nitaplast	2,6 a 13,3	25 a 300	2 a 30
Terceira Kasther	2,6 a 13,3	150 a 300	5 a 30
Quarta Kasther	2,6	25 a 300	2 a 30

Fonte: do Autor

A primeira série de tratamentos com PA 6 foi conduzida em função dos resultados com o tratamento do PTFE, com pressão do gás fixa em 2,6 Pa. A molhabilidade ótima

(WCA = 0°) foi atingida com $p = 2,6$ Pa, $P = 300$ W e $t = 30$ min, os mesmos parâmetros da molhabilidade ótima do PTFE. Nesta primeira série foram utilizadas as amostras retiradas das chapas de 6 mm de espessura de PA 6 fabricadas pela Nitaplast.

A segunda série de experimentos foi conduzida mantendo dois dos parâmetros do tratamento onde obteve-se a molhabilidade ótima fixos e variando o terceiro parâmetro de modo a obter um número de pontos suficientes para estabelecer como o WCA varia em função dos três parâmetros do processo de tratamento a plasma. Os tratamentos desta série foram conduzidos com amostras fabricadas pela Nitaplast de 6 mm de espessura, já utilizadas na primeira série.

A terceira série de tratamentos (Tabela 3.3.2.3) foi conduzida com amostras de PA 6 do estoque do LaPTec, fabricadas pela Kasther do Brasil, em chapas de 1,5 mm de espessura, para tentar a obtenção da caracterização XPS, que não foi possível na primeira série de experimentos, devido ao fato de ter sido atribuída à espessura das amostras (6 mm) o não atingimento do vácuo necessário para a análise.

A quarta série de experimentos foi conduzida mantendo dois dos parâmetros da molhabilidade ótima fixos e variando o terceiro parâmetro de modo a obter um número de pontos suficientes para estabelecer como o WCA varia em função dos três parâmetros do processo de tratamento a plasma, para as amostras de PA 6 do estoque do LaPTec, fabricadas pela Kasther do Brasil, em chapas de 1,5 mm de espessura.

3.4 Procedimentos de Caracterização

3.4.1 Perfilometria

As medidas de rugosidade R_a foram realizadas com um perfilômetro de ponteira VEECO – DEKTAK 150 (Veeco Instruments Inc.) do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba (Figura 3.4.1.1).

Figura 3.4.1.1 – Perfilômetro VEECO – DEKTAK 150



Fonte: do Autor

A distância de varredura foi de 2000 μm e a carga aplicada na ponta foi de 3,0 mg. Foram realizadas medidas em 9 pontos diferentes de cada amostra, sendo calculados a média e o desvio padrão.

Calculo da rugosidade R_a (HARRISON, 2016):

$$R_a = \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.4.1.1)$$

Onde:

L =comprimento de varredura

$Z(x)$ = função do perfil de profundidade

A aproximação digital é:

$$R_a = (|Z_1| + |Z_2| + \dots + |Z_N|) / N \quad (3.4.1.2)$$

3.4.2 MEV

O MEV caracteriza a morfologia da superfície das amostras. Para realização desta caracterização foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6010LA) em conjunto com um detector de raios-X Dry SD Hyper (EX-94410T1L11) mostrado na Figura 3.4.2.1. As amostras foram metalizadas utilizando ouro e paládio. Os parâmetros foram: tensão de aceleração 5 kV, distância de trabalho (WD) 9, 10 e 11 mm, *spot size* 70, correspondente a 6 nm, e magnificação 950x.

Figura 3.4.2.1 - Microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6010LA)



Fonte: do Autor

3.4.3 Ângulo de contato e energia de superfície

As medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram realizadas com um goniômetro RAMÉ-HART, modelo 100-00 (Figura 3.4.3.1). Para cada amostra foram depositadas três gotas de água e três gotas de diiodometano em pontos diferentes da superfície. Para cada gota foram realizadas 10 medidas de cada lado totalizando 60 medidas do ângulo de contato para cada líquido para cada gota. A partir destes dados foram encontrados a média e o desvio padrão. Um programa dedicado (DROPImage Standard) calculou as energias de superfície (componente polar, componente dispersivo e total). O sistema calcula as médias geométrica e harmônica. Neste trabalho utilizamos a média geométrica. Os parâmetros da caracterização foram: volume da gota 5 μl , número de medidas 10 e intervalo de tempo entre medidas 0,001 s.

Figura 3.4.3.1 - Goniômetro RAMÉ-HART, modelo 100-00



Fonte: do Autor

3.4.4 XPS

O XPS foi utilizado para determinar a composição química superficial das amostras. Os espectros XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e radiação AlK_{α} ($h\nu=1486,6$ eV). O espectro de alta resolução foi medido com uma energia constante de passagem do analisador de 44 eV, que produz uma largura total à meia altura (FWHM) de 1,6 eV para o Au (4f7/2). As amostras são fixadas num suporte de amostras de aço inoxidável com fita dupla face e analisadas. O ajustamento das curvas foi feito utilizando curvas de Gauss. As pressões durante as medidas estiveram sempre abaixo de 4×10^{-8} mbar. Os efeitos de carga foram corrigidos mudando o espectro linearmente de modo que o pico C 1s tivesse uma energia de ligação de 284,6 eV.

As caracterizações XPS foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataglin (IFGW) da Unicamp. A Figura 3.4.4.1 mostra o equipamento XPS da UNICAMP.

Figura 3.4.4.1 – Estação de superfície com XPS do IFGW da UNICAMP



Fonte: UNICAMP (2017)

3.4.5 OES

A identificação das espécies químicas formadas no plasma foi feita através da Espectroscopia de Emissão Óptica (OES – *Optical Emission Spectroscopy*). Foi utilizado o espectrômetro USB 4000 da OCEAN OPTICS do LaPTec da UNESP de Sorocaba, com uma varredura de comprimento de onda de 200-1100 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PTFE

4.1.1 WCA, energia de superfície e concentração atômica

O WCA da amostra sem tratamento, medido por goniômetro, apresentou valor médio de $123,4^\circ$, desvio padrão de $0,6^\circ$, de 60 medidas. A Tabela 4.1.1.1 traz os WCA do PTFE de alguns estudos.

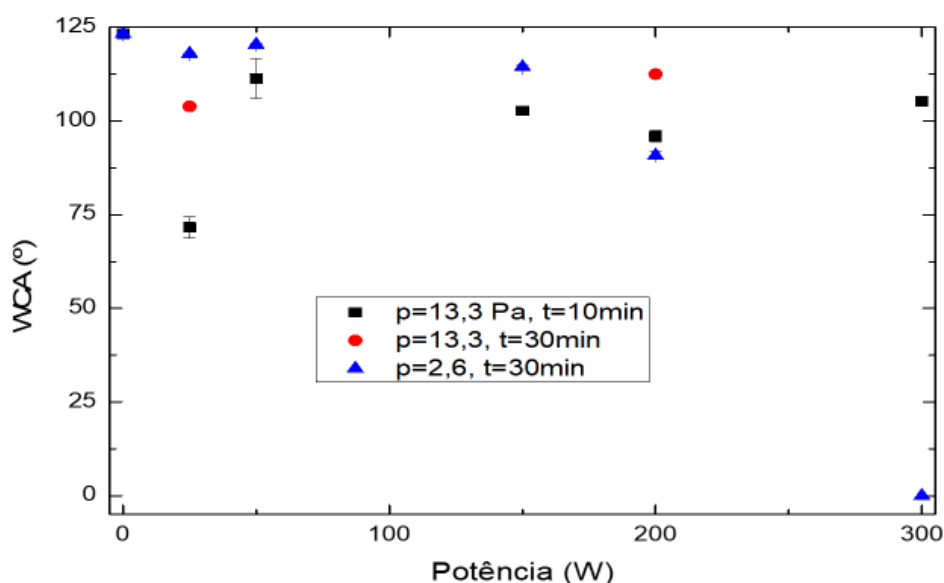
Tabela 4.1.1.1 – WCA do PTFE sem tratamento

Estudo	WCA ($^\circ$)
Este estudo	123
Chien et al. (2013)	117
Pomin (2011)	120
Lin et al. (2009)	117
Vandencastele, Merche e Reniers (2006)	103

Fonte: do Autor

Na Figura 4.1.1.1 observamos que nesta primeira série de tratamentos não houve reduções significativas nos WCA. Observamos que, para $p = 13,3$ Pa e $t = 10$ min, o WCA inicialmente cai de 123° para 75° quando $P = 25$ W. Depois sobe para 111° quando $P = 50$ W e fica aproximadamente estável (oscilando entre 111° e 105° até $P = 300$ W). Os resultados mostram que para $13,3$ Pa e $t = 10$ min o WCA é relativamente indiferente à potência.

Figura 4.1.1.1 - WCA em função da potência aplicada para os tratamentos em plasma de N_2



16

Fonte: do Autor

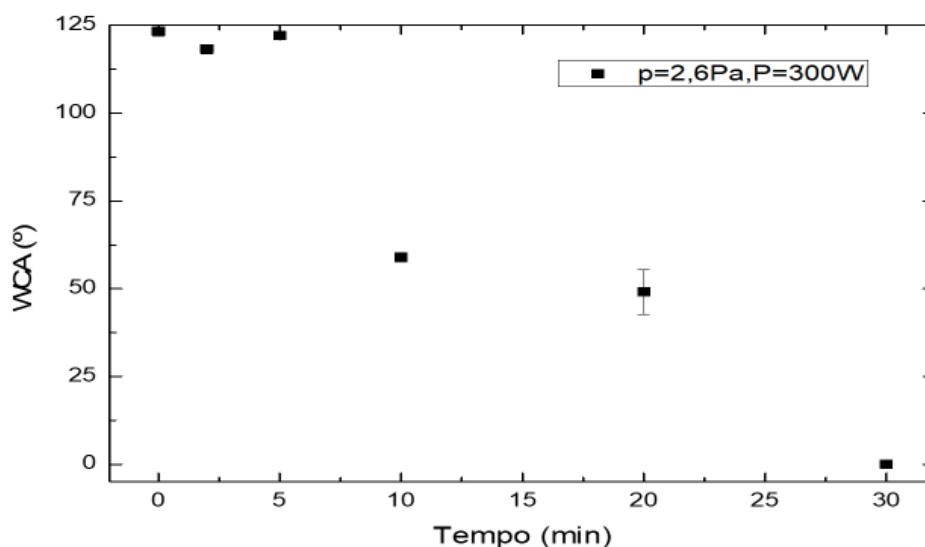
Na Figura 4.1.1.1 observa-se que na segunda série de tratamentos não houve, assim como na primeira série de tratamentos, uma redução significativa dos WCA. Nesta segunda série manteve-se a pressão (13,3 Pa) e aumentou-se o tempo de 10 para 30 min a fim de investigar se o aumento do tempo melhoraria significativamente o WCA. Foram testados apenas um nível baixo (25 W) e um alto de potência (200 W). Observa-se que para $t = 30$ min os WCA não baixaram em relação a $t = 10$ min.

Então, resolveu-se realizar uma terceira e quarta séries de tratamentos com pressões do gás mais baixas, onde foi obtido sucesso quanto ao objetivo de reduzir significativamente o WCA do PTFE, conforme pode se observar nas Figuras 4.1.1.1, 4.1.1.2 e 4.1.1.3.

Observa-se que para $p = 2,6$ Pa e $t = 30$ min o WCA fica aproximadamente estável com o aumento da potência até atingir 150 W, quando passa a decrescer até atingir 0° quando $P = 300$ W. A explicação provável é que a partir de 150 W passam a existir elétrons no plasma

com energia suficientemente alta para romper as ligações C-F e C-C e produzir radicais livres na superfície do PTFE.

Figura 4.1.1.2 - WCA em função do tempo para $p = 2,6$ Pa e $P = 300$ W.

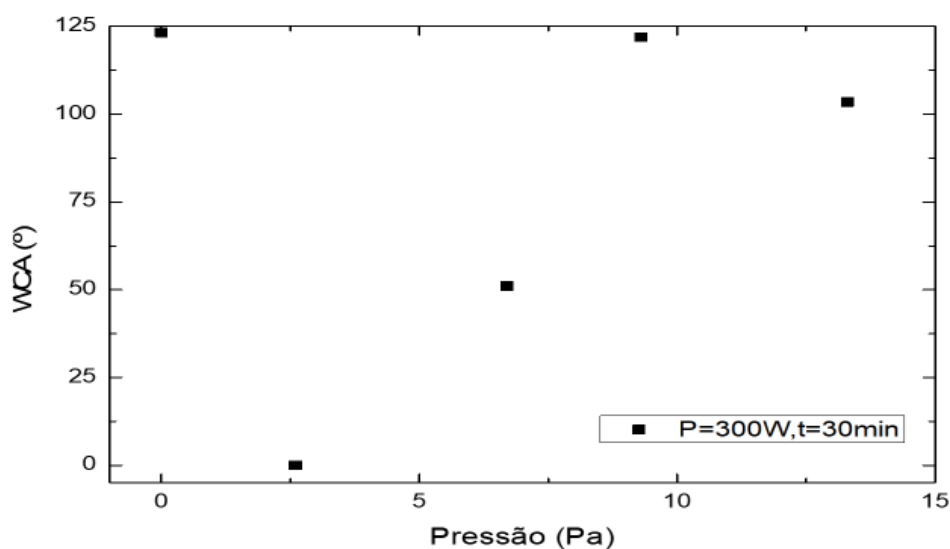


4

Fonte: do Autor

Na Figura 4.1.1.2 observa-se que o WCA permanece aproximadamente estável até o tempo de exposição de 5 min, quando passa a decrescer em função do tempo até atingir o mínimo de 0° para o tempo de 30 min. A provável explicação é que quanto maior o tempo de exposição maior a quantidade de radicais livres criados através dos choques dos elétrons livres do plasma contra a superfície do PTFE. Concluímos então que para $p = 2,6$ Pa e $P = 300$ W o WCA é uma função decrescente do tempo de exposição, a partir de $t = 5$ min.

Figura 4.1.1.3 - WCA em função da pressão para $P = 300 \text{ W}$ e $t = 30 \text{ min}$



4

Fonte: do Autor

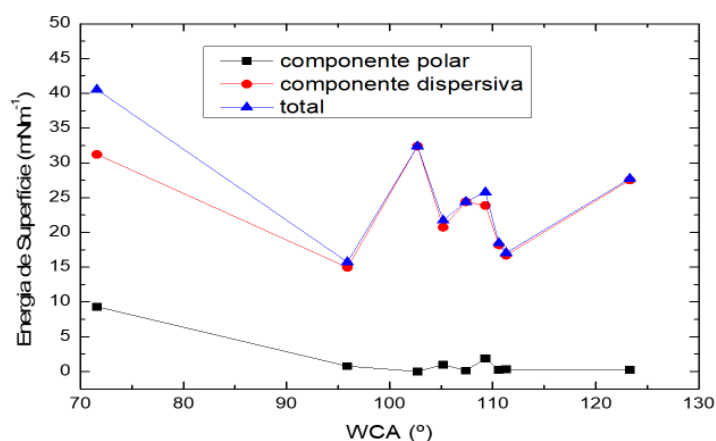
A Figura 4.1.1.3 mostra um comportamento notável. Um tratamento em pressão baixa (2,6 Pa) resulta na produção de radicais livres na superfície do PTFE e consequentemente a incorporação de grupos funcionais polares. Por isto, o WCA é reduzido atingindo o mínimo de 0°. Mas para as pressões maiores, apesar da maior densidade de moléculas de nitrogênio no plasma, a potência aplicada por partícula cai, ou seja, o Fator Yasuda diminui (O Fator de Yasuda, Y , é dado por $Y = W/FM$, onde W é a potência aplicada, F é o fluxo e M a massa molecular do gás), o plasma fica menos eficiente em produzir radicais livres, e o WCA aumenta.

Em suma, os resultados mostraram que para a potência alta de 300 W temos WCA menores em pressões mais baixas. Depois de atingir 0° com 2,6 Pa, o valor do WCA passa a crescer até a condição de 9,3 Pa, quando o WCA estabiliza com valores próximos ao da amostra sem tratamento. Um Fator de Yasuda alto correlaciona com mais radicais livres, que são vinculados à incorporação de oxigênio na superfície pós-tratamento, que induz WCA menores.

É de importância prática que na condição ótima descoberta aqui ($P = 300\text{W}$, $p = 2,6\text{ Pa}$ e $t = 30\text{ min}$) o WCA é zerado, modificando radicalmente o comportamento originalmente hidrofóbico do PTFE. Isto permitiria novas aplicações, por exemplo, de colar PTFE com outros materiais. As condições ótimas são de alta potência e de tempo de exposição longo, e pressão baixa.

Na Figura 4.1.1.4 observamos que também não houve alterações significativas na energia das superfícies tratadas quando comparadas com a do PTFE sem tratamento. O tratamento (potência de 25 W) que apresenta o menor WCA ($71,6^\circ$) foi a que apresentou a maior energia de superfície total ($40,53\text{ mNm}^{-1}$ contra $27,74\text{ mNm}^{-1}$ da amostra sem tratamento) e a maior componente polar ($9,32\text{ mNm}^{-1}$ contra $0,21\text{ mNm}^{-1}$ da amostra sem tratamento). A Figura 4.1.1.4 mostra que, de uma forma geral, o WCA cai com o aumento do valor da componente polar da energia de superfície e é relativamente indiferente ao valor de sua componente dispersiva. Isto traz evidências de que as funções polares introduzidas pelo tratamento na superfície do PTFE aumentam a componente polar da energia de superfície e, como consequência, reduzem seu WCA.

Figura 4.1.1.4 - Energia de superfície em função do WCA da primeira série de tratamentos

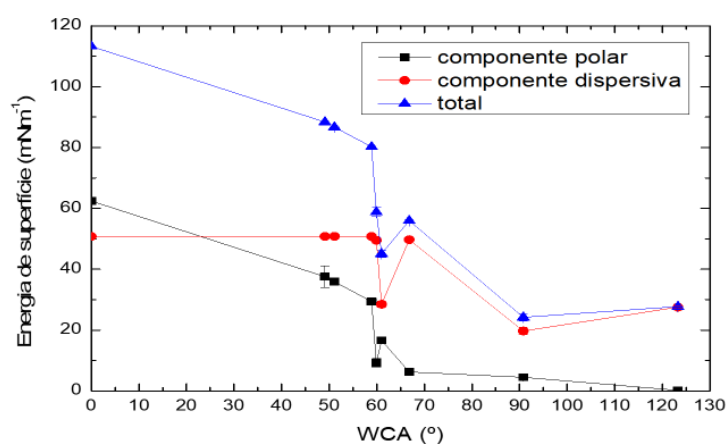


Na Figura 4.1.1.5 observamos que nos tratamentos da terceira série, houve um aumento tanto da energia de superfície total (de $27,74 \text{ mNm}^{-1}$ na amostra não tratada para entre $45,10 \text{ mNm}^{-1}$ e $113,21 \text{ mNm}^{-1}$ para as amostras tratadas) quanto das componentes polar (de $0,21 \text{ mNm}^{-1}$ para entre $6,23 \text{ mNm}^{-1}$ e $62,41 \text{ mNm}^{-1}$ nas amostras tratadas) e dispersiva (de $27,53 \text{ mNm}^{-1}$ para entre $28,47 \text{ mNm}^{-1}$ e $50,80 \text{ mNm}^{-1}$ para as amostras tratadas). Estes resultados confirmam a hipótese de que os tratamentos resultam na incorporação de funções polares aumentando a energia de superfície e reduzindo os WCA.

Na Figura 4.1.1.5 observa-se que os substanciais aumentos da componente polar de energia de superfície com os tratamentos são significativos na redução do WCA. A componente dispersiva, de uma forma geral, aumenta com a redução do WCA, porém estabiliza a partir de cerca de 60° em aproximadamente 50 mNm^{-1} .

Observe-se que o tratamento com o menor WCA (0°) tem as maiores energias de superfície total, polar e dispersiva.

Figura 4.1.1.5 - Energia de superfície em função do WCA da terceira série de tratamentos

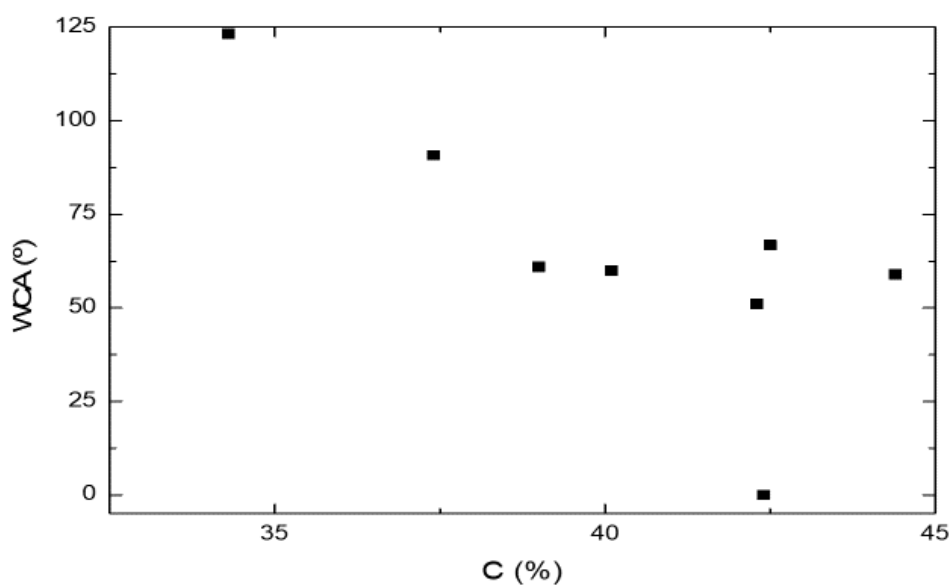


Fonte: do Autor

A caracterização XPS é mais adequada para medir as concentrações atômicas dos tratamentos a plasma porque alcança a mesma faixa de profundidade do tratamento, mas é feita em laboratórios externos. Assim, análises por XPS apenas foram feitas para a terceira série de tratamentos, que apresentou alterações de propriedades superficiais mais significativas.

As Figuras 4.1.1.6 a 4.1.1.9 mostram como o WCA varia em função das concentrações atômicas obtidas por XPS da terceira série de tratamentos. Observa-se que o WCA, de uma forma geral, diminui com a redução do valor da concentração de F e com o aumento das concentrações de C, N e O.

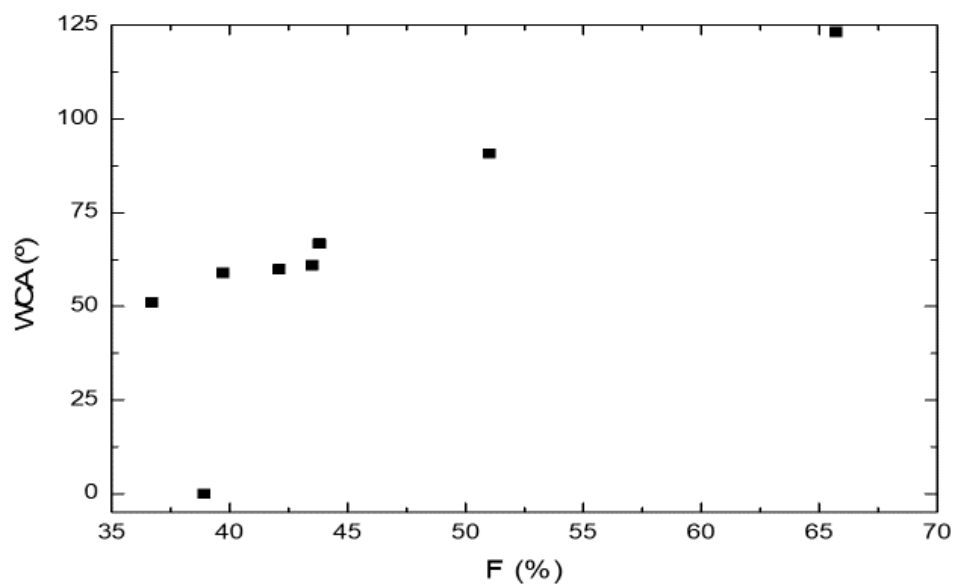
Figura 4.1.1.6 - WCA em função da concentração XPS de C da terceira série de tratamentos



3

Fonte: do Autor

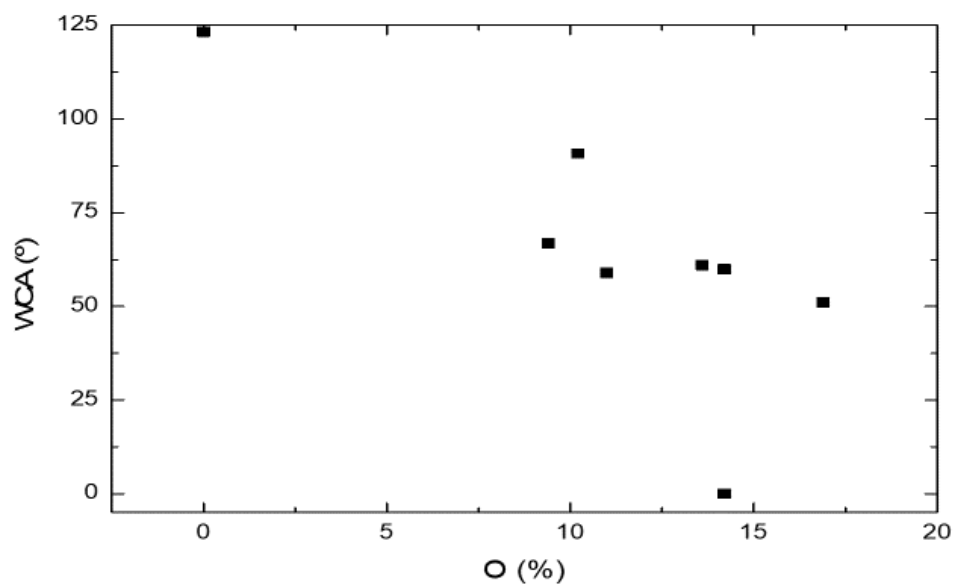
Figura 4.1.1.7 - WCA em função da concentração XPS de F da terceira série de tratamentos



2

Fonte: do Autor

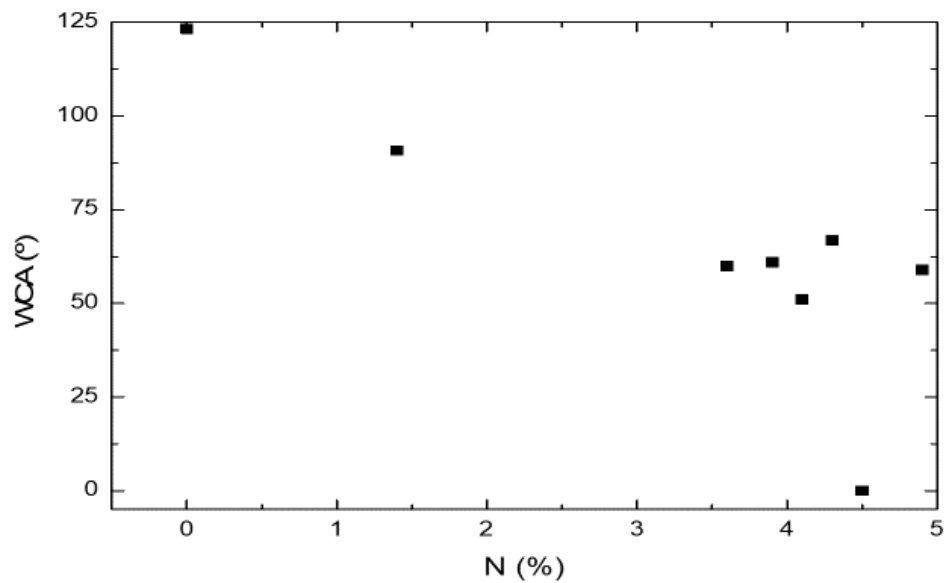
Figura 4.1.1.8 - WCA em função da concentração XPS de O da terceira série de tratamentos



3

Fonte: do Autor

Figura 4.1.1.9 - WCA em função da concentração XPS de N da terceira série de tratamentos



2

Fonte: do Autor

Quando a gota d'água se espalha totalmente pela superfície do sólido, dizemos que o líquido molha a superfície do sólido e que o valor do ângulo de contato é igual a zero. Neste caso não há possibilidade de medir o ângulo de contato com o goniômetro.

A Figura 4.1.1.10 mostra uma imagem em que o líquido molha a superfície do sólido.

Figura 4.1.1.10 – Imagem onde o líquido molha a superfície do sólido (WCA = 0°)



Fonte: do Autor

Tabela 4.1.1.2 – Composição atômica obtida na análise XPS do PTFE tratado por nitrogênio

	C (%)	F (%)	N (%)	O (%)
Teórica	33,3	66,7	-	-
Sem trat.	34,3	65,7	-	-
Tratada*	42,4	38,9	4,5	14,2

*(2,6 Pa, 30 min, 300 W)

Fonte: do Autor

Conforme podemos observar na Tabela 4.1.1.10, a análise XPS para a amostra sem tratamento revela uma concentração de carbono de 34,3 % e uma concentração de flúor de 65,7 % (em termos de percentagem atômica), o que nos dá uma relação entre concentrações F/C = 1,91. Este valor está bastante próximo do valor teórico do PTFE (F/C = 2). A Figura 4.1.1.7 mostra que houve uma grande redução na quantidade de flúor (de 65,7% na amostra não tratada para entre 36,7% e 43,8% nas amostras tratadas). Na Figura 4.1.1.8, a análise XPS mostrou que existem concentrações atômicas de oxigênio em todos os tratamentos (de 9,4% a 16,9%), um elemento que, em princípio, não seria de se esperar ser encontrado na superfície da amostra, uma vez que o PTFE é composto apenas por carbono e flúor e o tratamento foi feito apenas com nitrogênio. A Figura 4.1.1.9 mostra a esperada presença de nitrogênio (concentrações atômicas de 1,4 a 4,9%).

A pressão de fundo presente nos tratamentos é de cerca de 2,6 Pa. A pressão de fundo é constituída pela atmosfera ambiente que tem aproximadamente 20% de oxigênio na sua composição, resultando numa pressão de oxigênio de cerca de 0,52 Pa no plasma. Então, é razoável supor que pelo menos parte do oxigênio revelado pela análise XPS é proveniente da pressão de fundo.

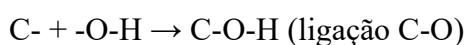
O oxigênio pelo XPS também pode ter sido originado do contato dos radicais livres presentes na superfície do plasma com o oxigênio e o vapor d'água presentes na atmosfera. O tratamento a plasma de N₂ faz com que as partículas do plasma se choquem contra a superfície do polímero produzindo radicais livres. A superfície da amostra de PTFE somente é exposta ao

ambiente depois de ser retirada da câmara, depois do tratamento. Quando o PTFE tratado entra em contato com a atmosfera ambiente os átomos de carbono contendo ligações pendentes podem reagir com espécies oxigenadas presentes na atmosfera.

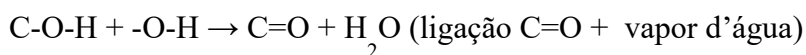
A seguir são apresentadas duas possíveis reações de radicais livres com espécies contendo oxigênio presentes na atmosfera:

1-Radical Hidroxila (GLIGOROVSKI et al, 2015):

(1a) Reação do radical livre com o radical hidroxila

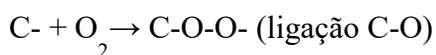


(1b) Seguida por nova reação com o radical hidroxila

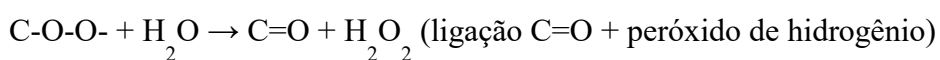


2- Oxigênio (SIMIC, 1981)

(2a) Reação do radical livre com o oxigênio



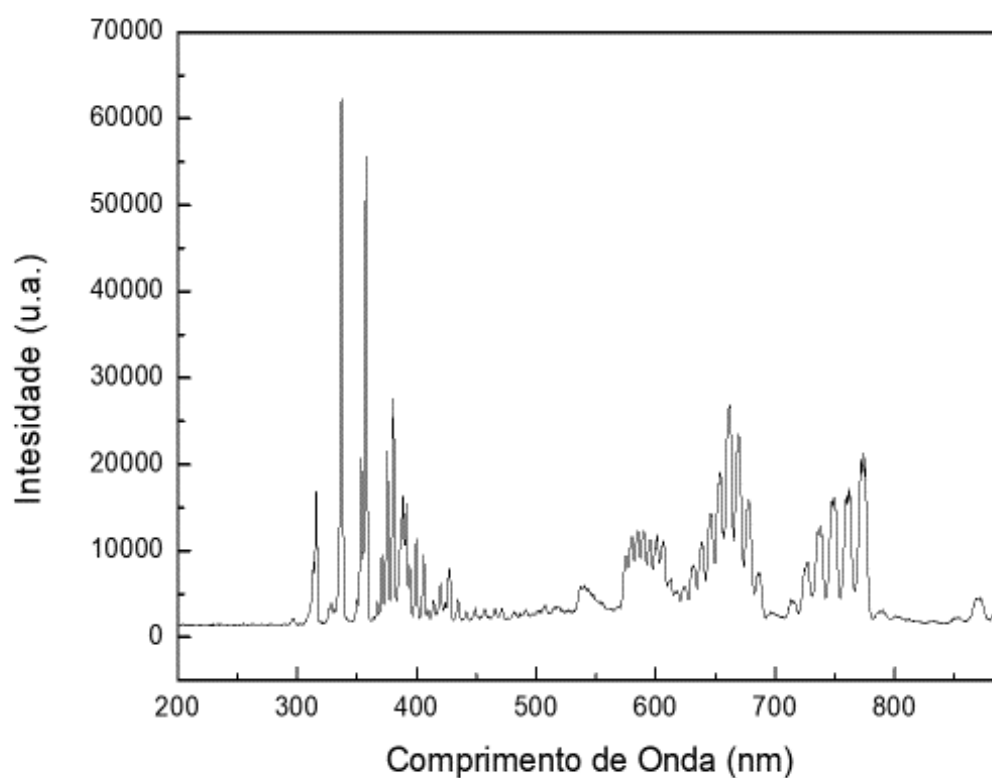
(2b) Seguida por reação com a água



4.1.2. Espectroscopia de Emissão Óptica (OES – *Optical Emission Spectroscopy*)

A Figura 4.1.2.1 mostra o resultado da caracterização OES do plasma de nitrogênio com $p = 2,6$ Pa e $P = 300$ W, 7 minutos após o início do plasma.

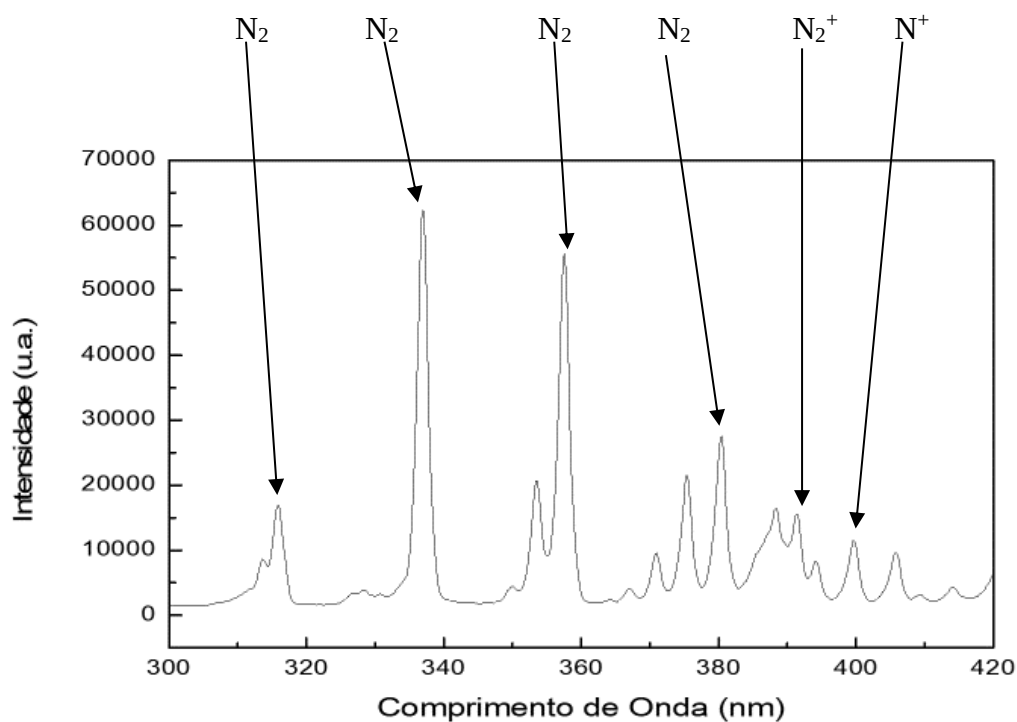
Figura 4.1.2.1 - OES do plasma de nitrogênio



Fonte: do Autor

A Figura 4.1.2.2 mostra os picos em 315,85 nm e 337,7 nm que podem ser atribuídos ao N_2 , o pico em 391,4 que pode ser atribuído ao N_2^+ e o pico em 399,5 que pode ser atribuído ao N^+ , segundo Vandencastele e Reniers, 2004. Os picos em torno de 360 nm e 380 nm também podem ser atribuídos ao N_2 , segundo Qayyum (2005), Zhu e Pu (2010) e Shakhatov, Mavlyudov e Lebedev (2013).

Figura 4.1.2.2 - OES do plasma de nitrogênio (300-420 nm)



3

Fonte: do Autor

Os picos largos de baixa intensidade observados entre 560 e 700 nm podem ser atribuídos ao N₂, segundo Shakhmatov, Mavlyudov e Lebedev (2013) e os observados entre 700 e 800 nm também podem ser atribuídos ao N₂, segundo Zhu e Pu (2010).

Traços de oxigênio não são facilmente detectados em plasmas frios; portanto este teste não comprova a ausência de oxigênio no plasma. De fato, considerando uma pressão de fundo inicial típico de 2,6 Pa e que ~20% desta pressão é devida ao oxigênio, espera-se de uma pressão parcial inicial devida ao oxigênio de ~0,52 Pa.

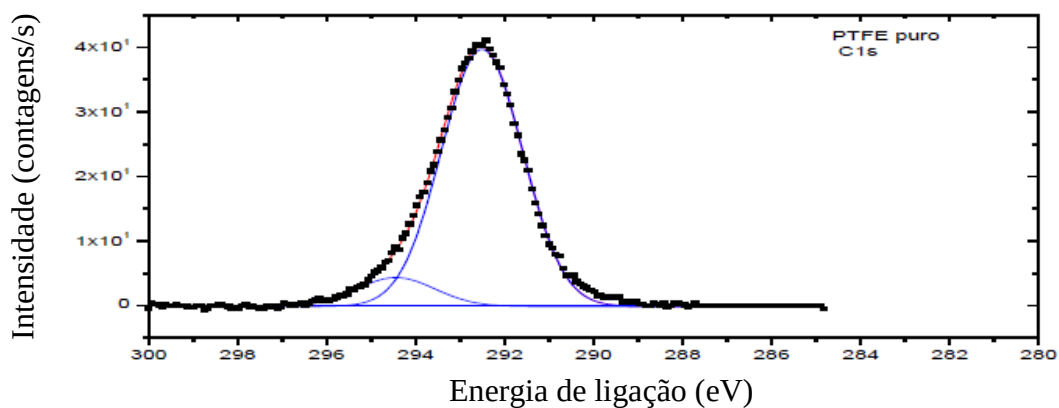
4.1.3 XPS

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi realizada apenas para amostras da terceira série de tratamentos.

4.1.3.1 Espectros C 1s

A Figura 4.1.3.1.1 mostra o espectro C 1s da amostra de PTFE sem tratamento.

Figura 4.1.3.1.1 - Espectro C 1s do PTFE sem tratamento

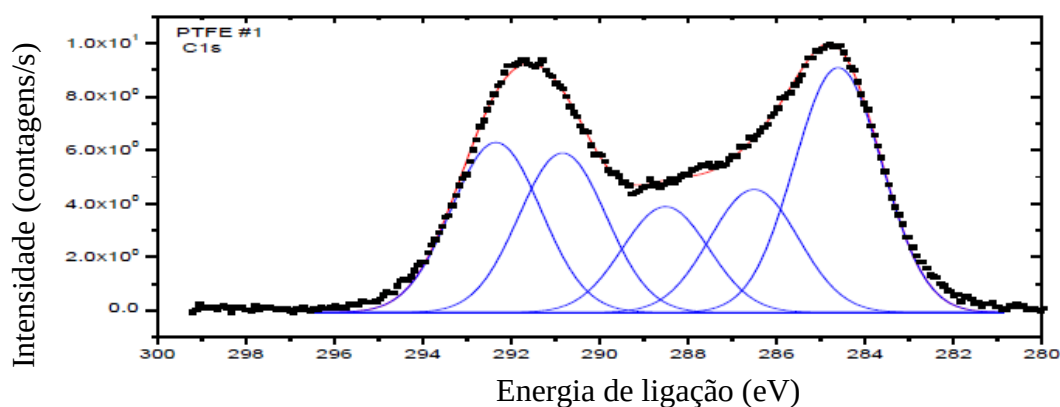


Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
292,5	CF ₂	90
294,4	CF ₃	10

Fonte: do Autor

A Figura 4.1.3.1.2 mostra o espectro C 1s do tratamento que resultou no WCA=0°.

Figura 4.1.3.1.2 - Espectro C 1s do PTFE tratado com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
284,6	C-C, C=C	30
286,5	C-O, C-N	15
288,5	C=O, C=N, O-C=O	13
290,8	C-CF, C-CF ₂	20
292,3	CF ₂	22

Fonte: do Autor

A Tabela 4.1.3.1.1 mostra os espectros C 1s do PTFE tratado a plasma, com os picos de energias de ligação e grupos químicos a eles associados. As ligações referentes a cada energia de ligação foram retiradas de Wilson, Williams e Pond (2001), Vandencastele e Reniers (2004), Vesel, Mozetic e Zalar (2008) e Lin et al. (2009). Podemos observar que os grupos químicos C-C, C=C, C-O, C-N, C=O, C=N, O-C=O, C-CF, C-CF e CF₂ estão presentes.

Tabela 4.1.3.1.1 – Percentagem de contribuição de cada deconvolução para a área total do C1s

Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)	C-C C=C	C-O C-N	C=O C=N O-C=O	C-CF C-CF ₂	CF ₂	CF ₃
0*	0*	0*					292,5 [90]	294,4 [10]
2,6	300	10	284,6 ^a [22] ^b	286,5 [18]	288,6 [16]	290,9 [34]	292,7 [10]	
2,6	300	20	284,6 [40]	286,4 [15]	288,4 [10]	290,8 [10]	292,3 [25]	
2,6	300	30	284,6 [30]	286,5 [15]	288,5 [13]	290,8 [20]	292,3 [22]	
6,7	200	30	284,6 [11]	286,5 [37]	288,5 [16]	291,0 [15]	292,5 [21]	
6,7	300	20	284,5 [19]	286,5 [23]	288,6 [16]	290,9 [18]	292,4 [24]	
6,7	300	30	284,6 [13]	286,5 [30]	288,6 [17]	290,8 [15]	292,6 [25]	

Fonte: do Autor

*sem tratamento

^a Energia de Ligação (eV)

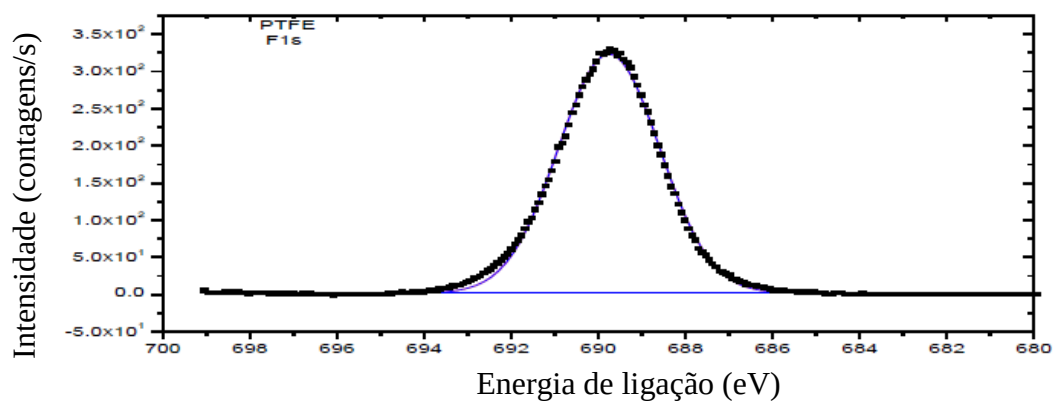
^b Áreas relativas

O mecanismo de formação da ligação C=C está ilustrado na Figura 2.2.3.4, o da ligação C-N na Figura 2.2.3.1, o da ligação C=N na Figura 2.2.3.2, o da ligação C-CF₂ na Figura 2.2.3.5, e o das ligações C-O, C=O e O-C=O na Figura 4.1.3.3.2.

4.1.3.2 Espectros F 1s

A Figura 4.1.3.2.1 mostra o espectro F 1s do PTFE sem tratamento e a Figura 4.1.3.2.2 mostra o espectro F 1s do tratamento que resultou no WCA=0°.

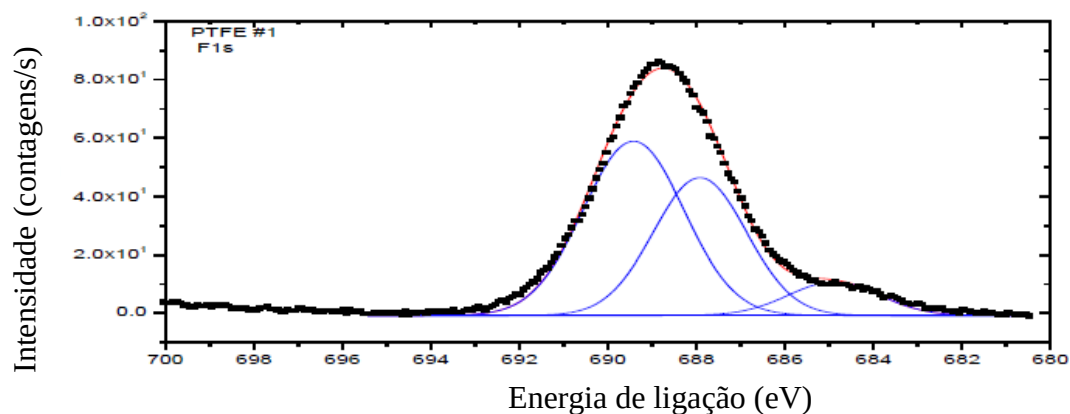
Figura 4.1.3.2.1 - Espectro F 1s do PTFE sem tratamento



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
689,7	CF ₂	100

Fonte: do Autor

Figura 4.1.3.2.2 - Espectro F 1s do PTFE tratado com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
684,8	C-CF	9
687,9	C-CF ₂	38
689,4	CF ₂	53

Fonte: do Autor

A Tabela 4.1.3.2.1 mostra os picos de energia de ligação e os grupos químicos a eles associados do espectro F 1s do PTFE tratado a plasma. As ligações referentes a cada energia de ligação foram retiradas de Wilson, Williams e Pond (2001) e Lin et al. (2009). Podemos observar que os grupos químicos C-CF, C-CF₂ e CF₂ estão presentes em todos os tratamentos.

Tabela 4.1.3.2.1 - Percentagem de contribuição de cada deconvolução para a área total do F1s

Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)	C-CF	C-CF₂	CF₂
0*	0*	0*			689,7 ^a [100] ^b
2,6	300	10	691,7 [8]	694,7 [48]	696,1 [44]
2,6	300	20	684,8 [6]	687,6 [22]	689,3 [72]
2,6	300	30	684,8 [9]	687,9 [38]	689,4 [53]
6,7	200	30	684,5 [6]	688,0 [58]	689,3 [36]
6,7	300	20	685,0 [12]	688,1 [54]	689,7 [34]
6,7	300	30	684,4 [12]	687,7 [52]	689,3 [36]

Fonte: do Autor

*sem tratamento

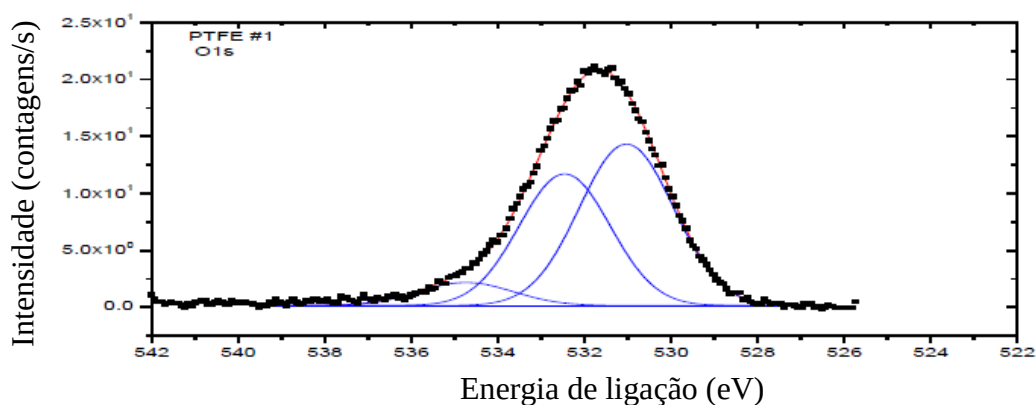
^a Energia de Ligação (eV)

^b Áreas relativas

4.1.3.3 Espectros O 1s

A Figura 4.1.3.3.1 mostra o espectro O 1s do tratamento que resultou no WCA=0°.

Figura 4.1.3.3.1 - Espectro O 1s do PTFE tratado com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
531,0	C=O	52
532,4	C-O	41
534,7	O-C=O	7

Fonte: do Autor

A Tabela 4.1.3.3.1 mostra os picos de energia de ligação e os grupos químicos a eles associados dos espectros O 1s do PTFE tratado a plasma, com. As ligações referentes a cada energia de ligação foram retiradas de Wilson, Williams e Pond (2001). Podemos observar que os grupos químicos C=O e C-O estão presentes em todos os tratamentos. Estes resultados estão consistentes com os resultados e análises dos espectros C 1s.

Tabela 4.1.3.3.1 – Percentagem de contribuição de cada deconvolução para a área total do O1s

Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)	C=O	C-O	O-C=O
2,6	300	10	529,9 ^a [34] ^b	531,5 [66]	
2,6	300	20	530,5 [31]	531,9 [69]	
2,6	300	30	531,0 [52]	532,4) [41]	534,7 [7]
6,7	200	30	530,6 [30]	531,6 [70]	
6,7	300	20	530,0 [42]	531,7 [58]	
6,7	300	30	529,8 [42]	531,6 [58]	

Fonte: do Autor

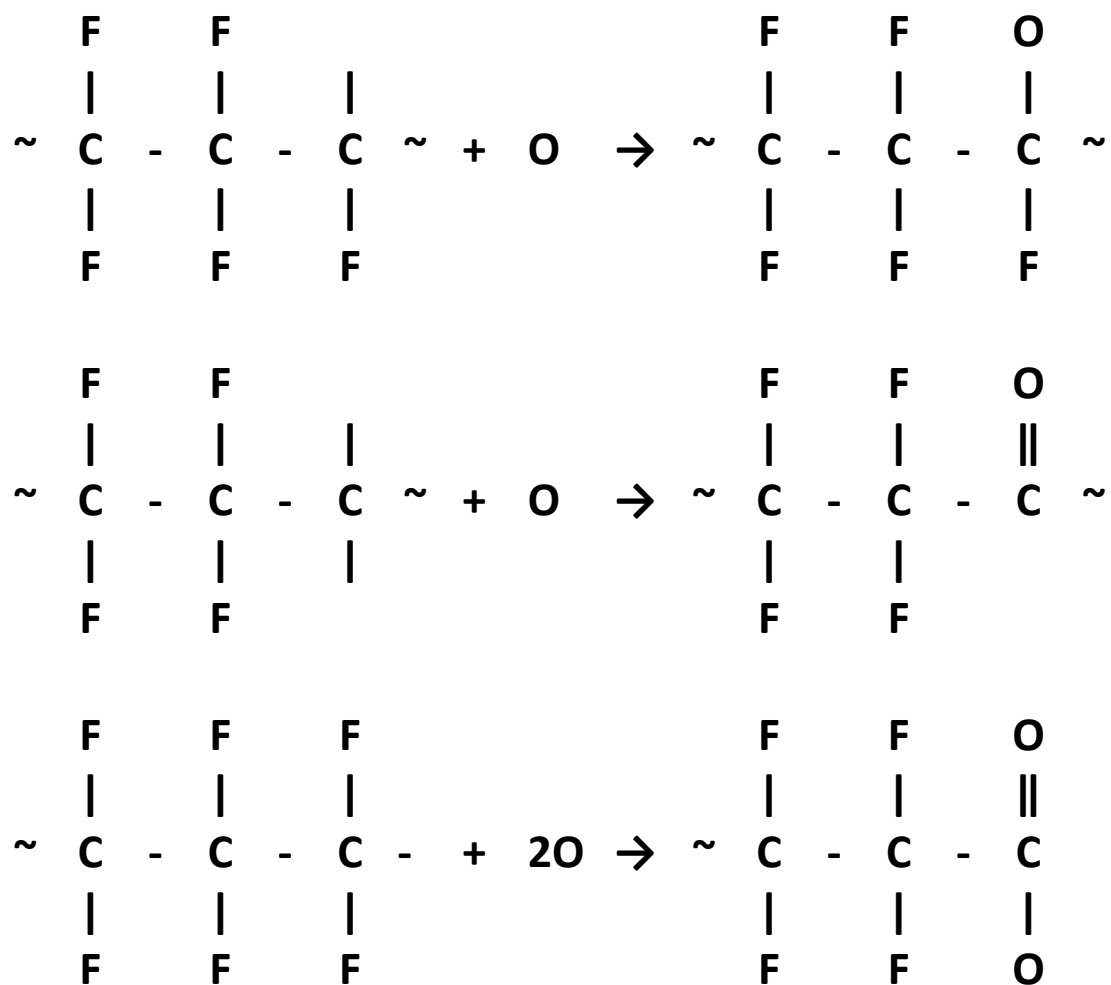
^a Energia de Ligação (eV)

^b Áreas relativas

Da Tabela 4.1.3.3.1 podemos observar que apenas o tratamento que reduziu o WCA a zero (p = 2,6 Pa, P = 300 W e t = 30 min) possui em sua superfície o grupo O-C=O, altamente polar. Apesar de ter concentrações de oxigênio semelhantes à dos outros tratamentos, o oxigênio deste tratamento participa deste grupo mais polar, fato que provavelmente explica a obtenção do WCA mínimo para este conjunto de fatores de tratamento.

A Figura 4.1.3.3.2 mostra os mecanismos de formação das ligações C-O, C=O e O-C=O.

Figura 4.1.3.3.2 – Mecanismos de formação das ligações, C-O, C=O e O-C=O



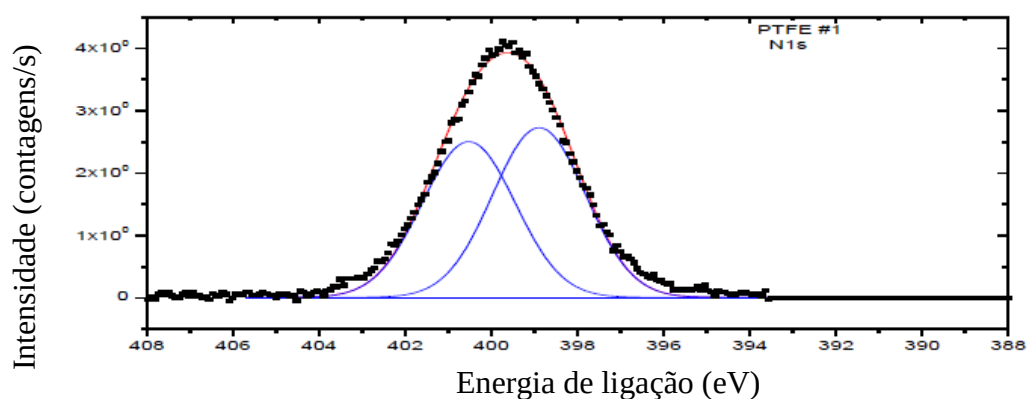
Fonte: do Autor

O grupo O-C=O somente é obtido, portanto, depois de haver três quebras de ligação no mesmo átomo de carbono, motivo pelo qual, provavelmente, ele só é observado no tratamento de maior potência (300 W), associado ao maior tempo de exposição (30 min), resultando no WCA = 0°.

4.1.3.4 Espectros N 1s

A Figura 4.1.3.4.1 mostra o espectro N 1s do tratamento que resultou no WCA=0°.

Figura 4.1.3.4.1- Espectro N 1s do PTFE tratado com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
398,8	C-N	52
400,5	C=N	48

Fonte: do Autor

A Tabela 4.1.3.4.1 mostra os picos de energia de ligação e os grupos químicos a eles associados dos espectros N 1s do PTFE tratado a plasma. As ligações referentes a cada energia de ligação foram retiradas de Wilson, Williams e Pond (2001). Podemos observar que os grupos químicos C-N e C=N estão presentes em todos os tratamentos. Isto confirma a hipótese de que os radicais livres formados no plasma reagem com os radicais livres do plasma dando origem a grupos químicos nitrogenados polares que aumentam a energia de superfície do PTFE e reduzem seu WCA.

Tabela 4.1.3.4.1 – Percentagem de contribuição de cada deconvolução para a área total do N1s

Pressão do Gás (Pa)	Potência RF (W)	Tempo de Exposição (min)	C-N	C=N
2,6	300	10	398,6 ^a [47] ^b	400,2 [53]
2,6	300	20	399,0 [65]	400,6 [35]
2,6	300	30	398,8) [52]	400,5 [48]
6,7	200	30	399,0 [58]	400,8) [42]
6,7	300	20	399,1 [61]	400,9) [39]
6,7	300	30	399,1 [84]	401,2 [16]

Fonte: do Autor

^a Energia de Ligação (eV)

^b Áreas relativas

4.1.4 Comparação dos resultados deste estudo com os de estudos anteriores

4.1.4.1 Comparação dos resultados deste estudo com os de Vandencastele, Merche e Reniers (2006)

A Tabela 4.1.4.1.1 permite a comparação dos resultados deste estudo com os dos estudos de Vandencastele, Merche e Reniers (2006). Para o tempo de 10 min compara-se nossos estudos (pressão de 2,6 Pa e potência de 300 W) resultando num WCA de 58°, com os estudos de Vandencastele, Merche e Reniers (2006), com pressão de 6,7 Pa e potência de 20 W, resultando num WCA de 75° (valores retirados da Tabela 4.1.4.1.1). Isto evidencia que uma combinação de pressões baixas e potências altas é mais eficiente do que a combinação de pressões altas e potência baixas para a redução do ângulo de contato. Observamos também que a concentração atômica de oxigênio no nosso estudo foi de 11% contra 3% do estudo anterior. Isto mostra também que nossa combinação de parâmetros do processo incorpora mais oxigênio

na superfície do PTFE do que a combinação do citado estudo. A causa provável disto é que a maior presença de oxigênio indica maior quantidade de funções oxigenadas com maior polaridade provocando maior redução no ângulo de contato superficial.

Tabela 4.1.4.1.1 - Comparação dos resultados dos WCA e das concentrações atômicas de O deste estudo ($p = 2,6 \text{ Pa}$, $P = 300 \text{ W}$) com os estudos de Vandencastelee, Merche e Reniers (2006)

Tempo de exposição	Ângulo de contato ($^{\circ}$)		O (%)	
	Estudo anterior $p = 6,7 \text{ Pa}$ $P = 20 \text{ W}$	Este estudo $p = 2,6 \text{ Pa}$ $P = 300 \text{ W}$	Estudo anterior $p = 6,7 \text{ Pa}$ $P = 20 \text{ W}$	Este estudo $p = 2,6 \text{ Pa}$ $P = 300 \text{ W}$
0	103	123	3	0
10	75	58	3	11
30	34	0	8	14

Fonte: do Autor

Uma explicação possível é a seguinte. O Fator de Yasuda, Y , é dado por $Y = W/FM$, onde W é a potência aplicada, F é o fluxo e M a massa molecular do gás. No presente caso, o gás é o mesmo (nitrogênio), então M é idêntica nos dois estudos. Portanto, Y varia com W/F , e F está relacionado diretamente com a pressão. Assim, o Fator Yasuda é bem maior em nosso estudo. Consequentemente, uma maior fragmentação das moléculas de nitrogênio pode ser esperada, produzindo mais radicais livres na superfície e consequentemente mais incorporação de oxigênio depois de ser exposto ao meio ambiente.

Da Tabela 4.1.4.1.1 observamos que quando se aumenta o tempo de exposição de 10 para 30 min, conservando-se iguais os outros parâmetros do processo, os WCA caem (no nosso estudo de 58° para 0° e no estudo de Vandencastelee, Merche e Reniers (2006) de 75° para 34°). Isto se deve, provavelmente, ao fato de que um maior tempo de exposição leva a uma maior quantidade de choques e a uma maior formação de radicais livres, resultando numa maior

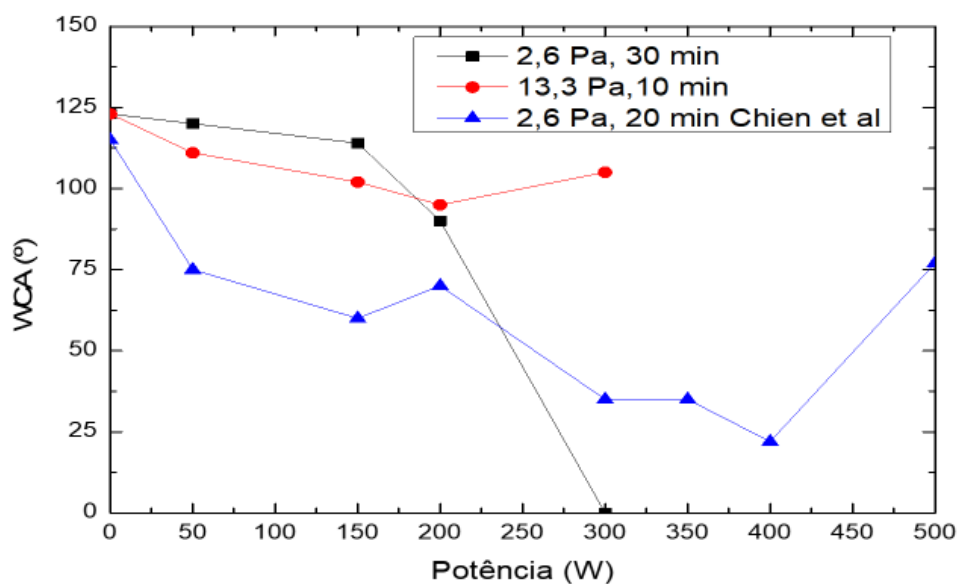
incorporação de oxigênio na superfície da amostra (aumento da concentração atômica de oxigênio de 11% para 14% no nosso estudo e de 3% para 8% no estudo anterior).

Para $t = 30$ min, a combinação $p = 2,6$ Pa e $P = 300$ W é ótima e leva ao melhor resultado possível, ou seja, $WCA=0^\circ$.

4.1.4.2 Comparação dos resultados deste estudo com os de Chien et al. (2013)

A Figura 4.1.4.2.1 mostra a comparação dos resultados deste estudo com os de Chien et al. (2013). Observa-se que para potências menores os WCA da terceira série de tratamentos ($p=2,6$ Pa, $t = 30$ min) são menores que os WCA do estudo de Chien et al. (2013) e que os da primeira série de tratamentos ($p = 13,3$ Pa, $t = 10$ min), que já tinha sido mostrado na Figura 4.1.1.1. Isto, provavelmente, se deve ao fato de que somente a partir de 150 W o plasma de 2,6 Pa e 30 min, passa a gerar um número significativo de elétrons livres com potências suficientemente altas para romper ligações, criar radicais livres e introduzir funções polares na superfície do PTFE.

Figura 4.1.4.2.1 - Comparação dos resultados deste estudo com os de Chien et al. (2013)



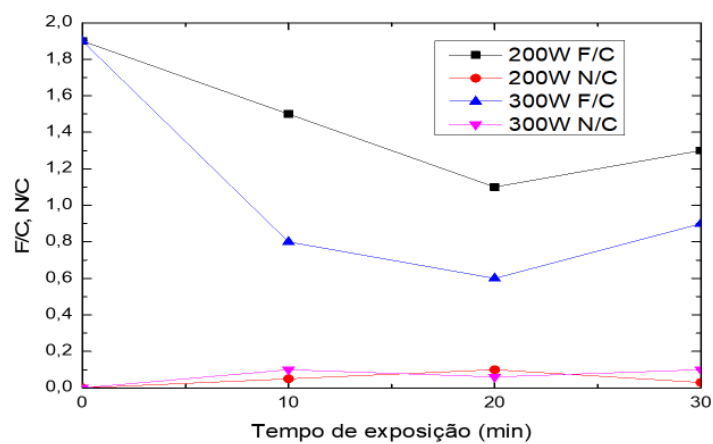
5

Fonte: do Autor

4.1.5 Relações F/C, N/C e O/C

A Figura 4.1.5.1 apresenta as razões F/C, N/C e O/C da terceira série de tratamentos para $p = 2,6$ Pa. A razão F/C inicialmente cai com o tempo de tratamento e depois apresenta um último trecho ascendente. A razão N/C oscila, com trechos ascendentes e descendentes em função do tempo de tratamento.

Figura 4.1.5.1 – Relações F/C e N/C para $p = 2,6$ Pa em função do tempo de tratamento

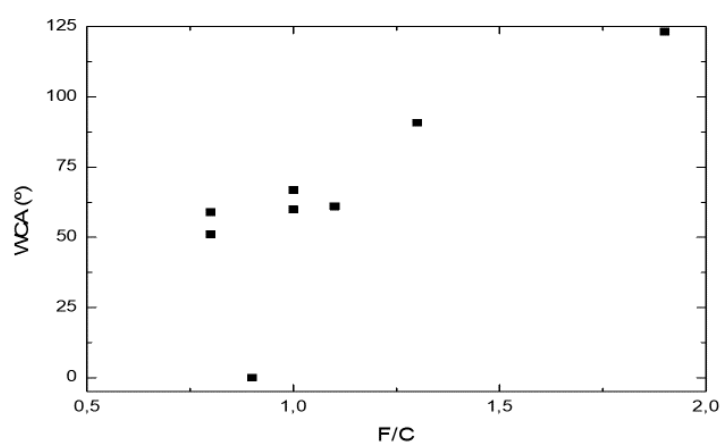


3

Fonte: do Autor

Nas Figura 4.1.5.2 a 4.1.5.4 observa-se, de uma forma geral, que o WCA é menor para razões F/C menores e para razões N/C e O/C maiores.

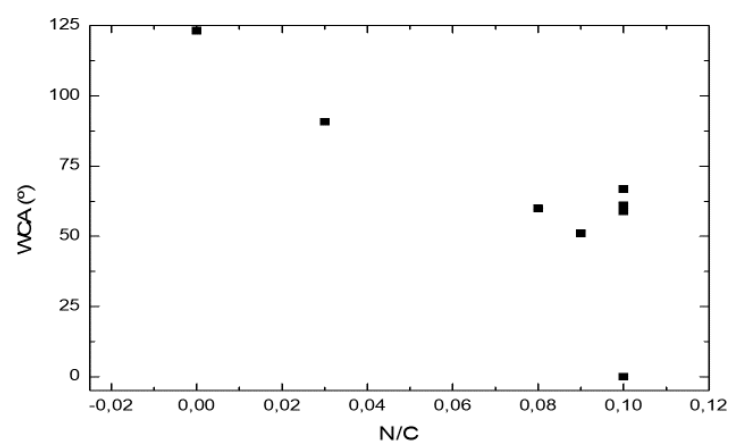
Figura 4.1.5.2 - WCA função da razão F/C



3

Fonte: do Autor

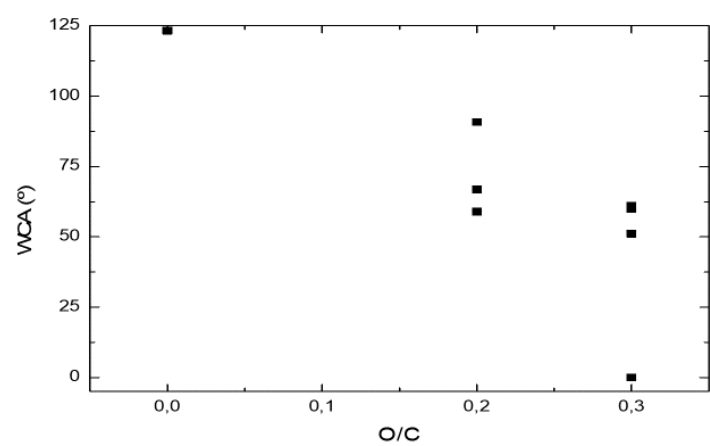
Figura 4.1.5.3 - WCA função da razão N/C



2

Fonte: do Autor

Figura 4.1.5.4 - WCA função da razão O/C



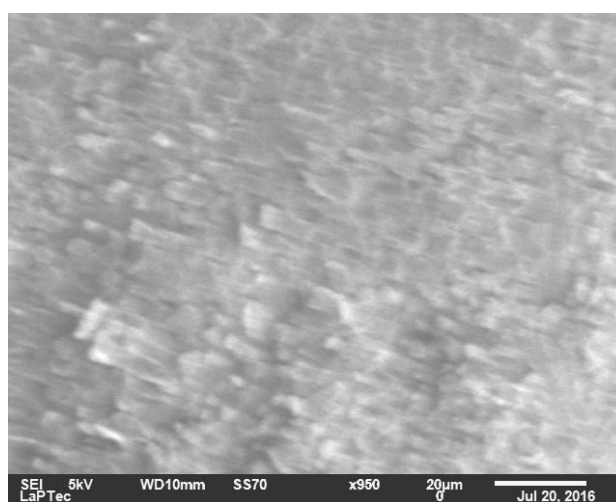
2

Fonte: do Autor

4.1.6 MEV

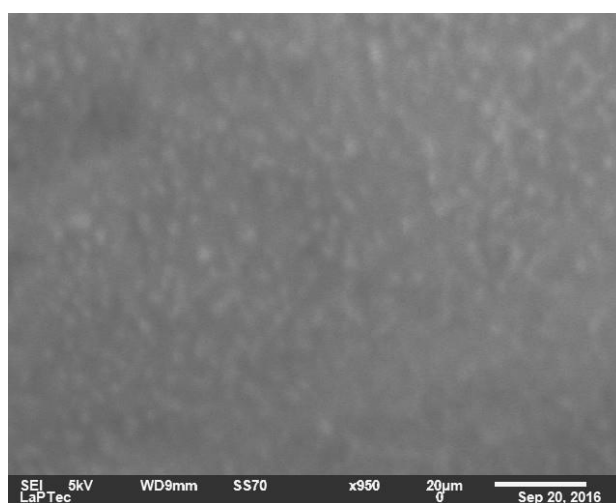
Na Figura 4.1.6.1. pode ser observado que a amostra de PTFE sem tratamento do nosso estudo é bastante rugosa. A Figura 4.1.6.2 mostra a imagem de MEV para o tratamento que resultou no $WCA = 0^\circ$

Figura 4.1.6.1 Imagem de MEV para o PTFE sem tratamento



Fonte: do Autor

Figura 4.1.6.2 Imagem de MEV para o PTFE tratado com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Fonte: do Autor

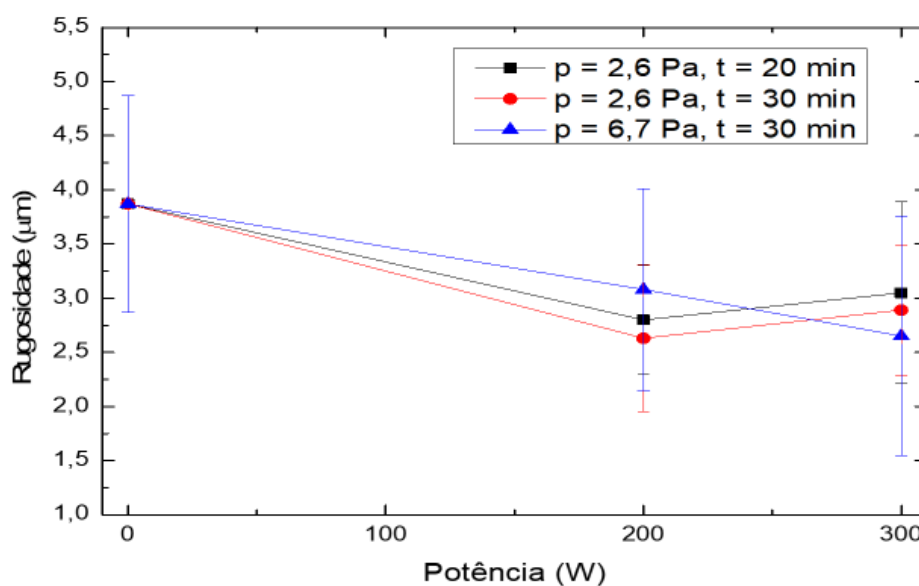
Conforme pode se observar da Figura 4.1.6.1 e da Figura 4.1.6.2 as superfícies são bastante rugosas e irregulares e a rugosidade da amostra tratada não parece ser substancialmente inferior à rugosidade da amostra sem tratamento, resultado que está compatível com as medidas de rugosidade.

4.1.7 Rugosidade

A rugosidade R_a do PTFE virgem obtida por perfilometria tem valor médio de $3,8 \mu\text{m}$ e desvio padrão de $1,0 \mu\text{m}$, resultando num coeficiente de variação de 25%. A rugosidade da amostra de PTFE de nosso estudo é bem maior que aquela obtida por Pomin (2011), que foi de $0,26 \mu\text{m}$. Segundo Lin et al. (2009) a rugosidade da superfície é função de seu processo de fabricação. Concluímos, portanto, que estamos trabalhando com uma amostra de PTFE bastante rugosa. De acordo com Harrison (2016) nossa amostra de PTFE tem uma classe de rugosidade entre N8 ($3,2 \mu\text{m}$) e N9 ($6,3 \mu\text{m}$) da norma ISO 1302:1992.

As rugosidades foram medidas apenas para a terceira série de tratamentos do PTFE. Na Figura 4.1.7.1 podemos observar que os erros (desvio padrão) têm valores bastante altos tanto na amostra sem tratamento, quanto nas amostras tratadas, o que não possibilita tirar conclusões a respeito de como a rugosidade varia em função dos parâmetros do tratamento a plasma de nitrogênio. Pomin (2011) também encontrou coeficientes de variação bastante altos para amostras de PTFE, além de não encontrar diferenças significativas entre as rugosidades da amostra sem tratamento e a da amostra tratada. O autor conclui que os tratamentos não modificaram significativamente a rugosidade do PTFE.

Figura 4.1.7.1 - Rugosidade Ra para a terceira série de tratamentos do PTFE



1

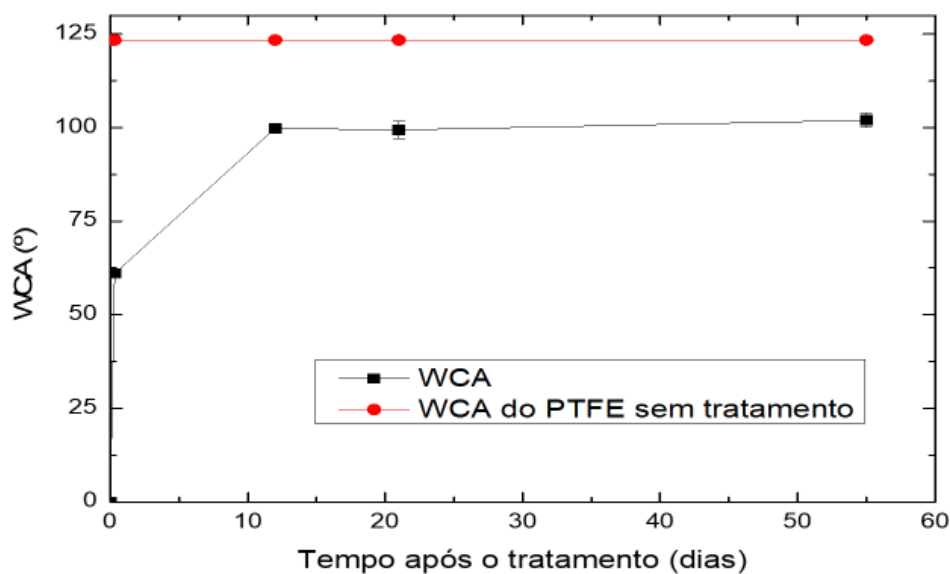
Fonte: do Autor

4.1.8 Envelhecimento

Para realizar o estudo de envelhecimento foi reproduzido o experimento na condição ótima e a medida do WCA foi novamente 0° , o que evidencia a reprodutibilidade do resultado.

A Figura 4.1.8.1 mostra o WCA em função do tempo transcorrido após o tratamento a plasma de nitrogênio ($p = 2,6$ Pa, $P = 300$ W e $t = 30$ min). O WCA medido logo após o tratamento é 0° (combinação ótima de fatores de tratamento). O envelhecimento é, porém, bastante rápido. Apenas 8 horas após o tratamento, o WCA aumenta para cerca de 60° (aproximadamente 50% do valor do WCA da amostra sem tratamento, $123,38^\circ$). Doze dias após o tratamento o WCA atinge cerca de 100° e permanece neste nível até 55 dias. Observe-se que, no período estudado, o WCA não volta a atingir o valor da amostra sem tratamento (123°).

Figura 4.1.8.1 - WCA em função do tempo decorrido após o tratamento a plasma de nitrogênio

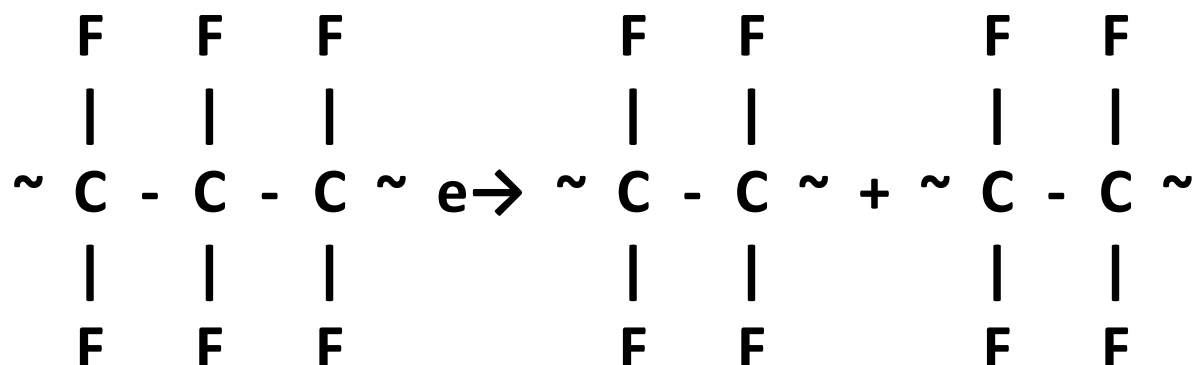


2

Fonte: do Autor

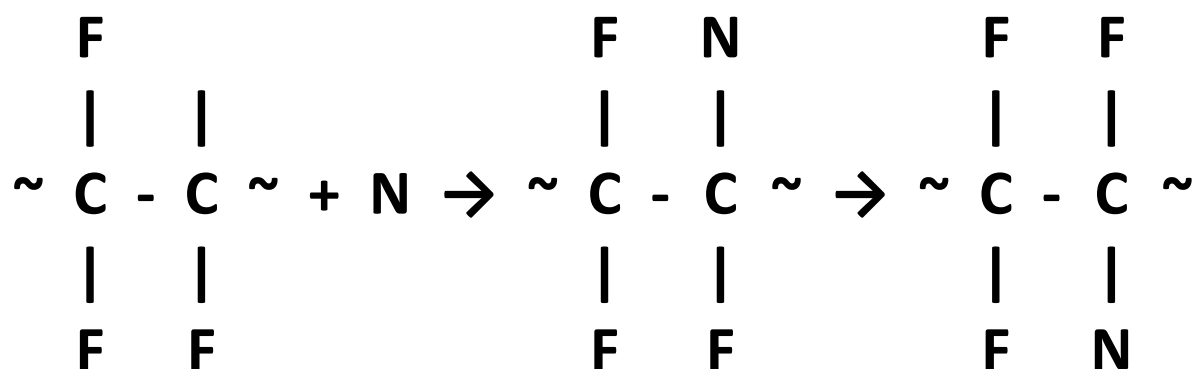
A energia de ligação entre C-F é de 5,4 eV, bem maior que a energia de ligação entre C-C, que é de 3,6 eV, conforme Marins (2010). Provavelmente, por isto, o tratamento a plasma de nitrogênio, especialmente com os parâmetros desta condição ótima, provoca uma grande quebra da cadeia polimérica (Figura 4.1.8.2). Esta quebra facilita a rotação dos grupos polares, presentes na superfície do PTFE logo após o tratamento, em direção ao interior, tendendo a reestabelecer a composição original da superfície e diminuir sua energia (Figura 4.1.8.3). Isto causa uma diminuição do componente polar da energia de superfície, e, portanto, do WCA. Provavelmente este processo se estabiliza em torno de 10 dias quando um WCA de 100° é atingido.

Figura 4.1.8.2 - Mecanismo de cisão das cadeias poliméricas



Fonte: do Autor

Figura 4.1.8.3 - Representação esquemática de um possível mecanismo responsável pela recuperação da hidrofobicidade no PTFE tratado em plasma de nitrogênio.



Fonte: do Autor

O mesmo mecanismo da Figura 4.1.8.3 pode ocorrer, além do C-N, com os grupos C=N, C-O e C=O, girando estes grupos para o interior do interior do polímero. Isto é facilitado pela fragmentação das cadeias poliméricas, devido à cisão das ligações C-C, conforme mostrado na Figura 4.1.8.2.

Poderia ser questionado se o fato da análise XPS ser feita em laboratórios externos várias semanas depois do tratamento, num momento em que o WCA é bem superior ao WCA medido logo após o tratamento, não invalidaria esta análise. Como a causa do aumento do WCA é a rotação dos grupos polares em direção ao interior da amostra, eles permaneceriam fazendo

parte das moléculas superficiais e estariam representados na profundidade coberta pela análise XPS (1 a 5 nm). Nesta hipótese, a análise XPS não se alteraria em função do tempo após o tratamento, como consequência do aumento do WCA.

A amostra foi mantida na atmosfera ambiente à temperatura ambiente. Por isto, provavelmente, de acordo com a literatura (item 2.7) o envelhecimento foi rápido. Se a amostra tivesse sido mantida imersa em água à temperatura ambiente, provavelmente, de acordo com a literatura, o envelhecimento seria mais lento.

Por isto, para aproveitar o baixo WCA como causador de alta adesividade, convém processar a aderência do PTFE com outros materiais o mais rápido possível, logo após o tratamento a plasma de nitrogênio.

4.2 PA 6

4.2.1 WCA e energia de superfície

O WCA da amostra sem tratamento, medido por goniômetro, foi de $70,8 \pm 0,5^\circ$, para a amostra da Nitaplast, e de $44,8 \pm 0,6^\circ$ para a amostra da Kasther. Observa-se que os valores dos WCA têm uma diferença significativa entre as amostras dos dois fabricantes. A Tabela 4.2.1.2 traz os WCA da PA 6 de alguns estudos.

Tabela 4.2.1.1 – WCA da PA 6 sem tratamento

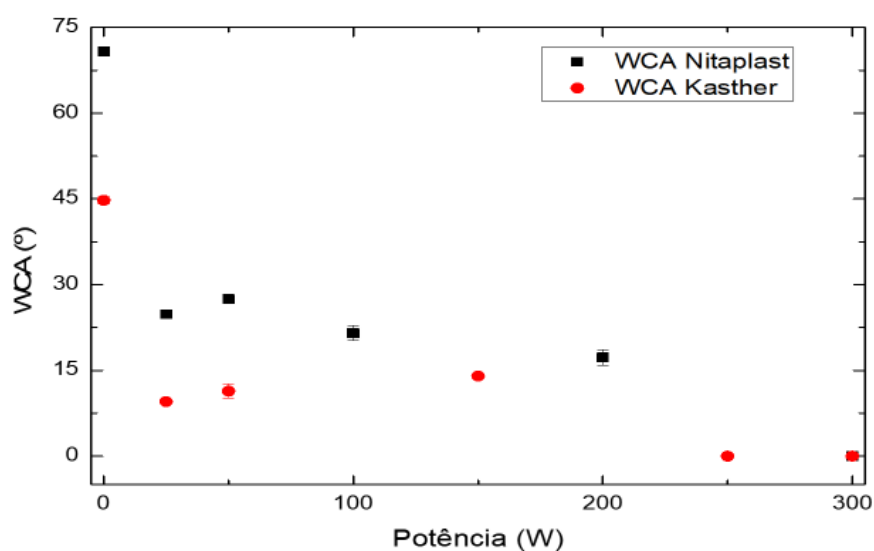
Estudo	WCA (°)
Este estudo (Nitaplast)	70
Este estudo (Kasther)	44
Pappas et al. (2006), tecido	76
Kalácska et al. (2012)	60
Vendemiatti et al. (2015)	67

Fonte: do Autor

Para a PA 6, logo na primeira série de tratamentos, conseguiu-se modificações significativas nas propriedades superficiais, obtendo-se um $WCA = 0^\circ$, para um dos tratamentos. Foram usados os mesmos parâmetros da terceira série de tratamentos do PTFE.

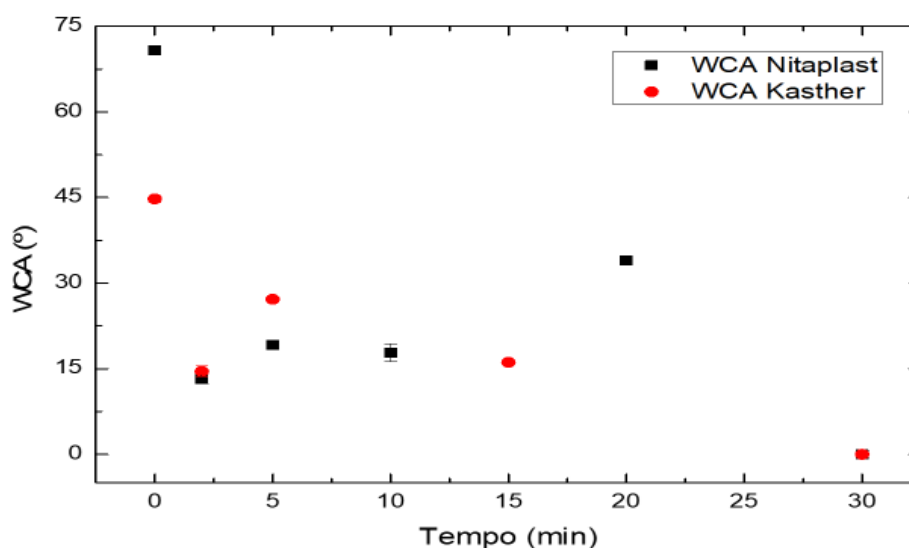
Na Figura 4.2.1.1 observa-se, tanto para as amostras da Nitaplast quanto para as amostras da Kasther, um comportamento semelhante do WCA em função da potência. O WCA, de uma forma geral, diminui com o aumento da potência. Para as amostras da Kasther, provavelmente por ter um WCA da amostra sem tratamento menor que o da Nitaplast, o valor de 0° já é atingido para $P = 250$ W, permanecendo 0° para $P = 300$ W. Isto provavelmente se deve ao fato de potências maiores originarem mais elétrons livres com potência suficiente para romper ligações C-N, C-C e C-H. Isto causa a formação de radicais livres que reagem com espécies contendo oxigênio, aumentando a quantidade de grupos polares oxigenados na superfície da PA 6, elevando o valor da componente polar de sua energia de superfície e reduzindo o WCA.

Figura 4.2.1.1 - WCA em função da potência, para $p = 2,6$ Pa e $t = 30$ min



Na Figura 4.2.1.2 observa-se a variação do WCA em função do tempo, onde ocorre, também, um comportamento semelhante entre as amostras da Nitaplast e da Kasther. O WCA, de uma forma geral, cai com o tempo de exposição. Isto ocorre, provavelmente, porque maiores tempos de exposição levam à formação de mais radicais livres na superfície da PA 6. A explicação de como isto resulta em WCA menores é semelhante ao que ocorre com o WCA em função da potência.

Figura 4.2.1.2 - WCA em função do tempo, para $p = 2,6$ Pa e $P = 300$ W



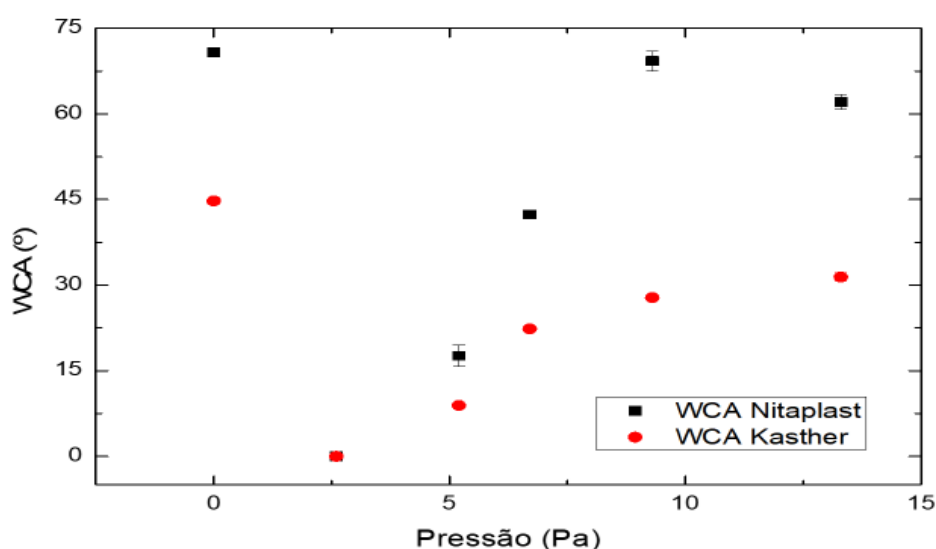
4

Fonte: do Autor

Na Figura 4.2.1.3 observa-se a variação do WCA em função da pressão. Novamente, tem-se um comportamento semelhante entre as amostras da Nitaplast e da Kasther, semelhantes também ao comportamento do PTFE (Figura 4.1.1.7). Temos aqui, também, um comportamento notável. Para os dois fabricantes, para a $p = 2,6$ Pa o valor do $WCA = 0^\circ$. A partir desse ponto o WCA passa a crescer com o aumento da pressão. A explicação para este fato é a mesma do PTFE. Maiores pressões de gás implicam numa quantidade maior de elétrons

livres, porém com energias menores. Teremos, portanto, provavelmente, uma quantidade menor de elétrons livres com energia suficiente para romper as ligações. Isto levaria a uma menor formação de radicais livres na superfície do PA 6 e a uma menor incorporação de oxigênio, resultando em WCA maiores.

Figura 4.2.1.3 - WCA em função da pressão, para $t = 30$ min e $P = 300$ W



3

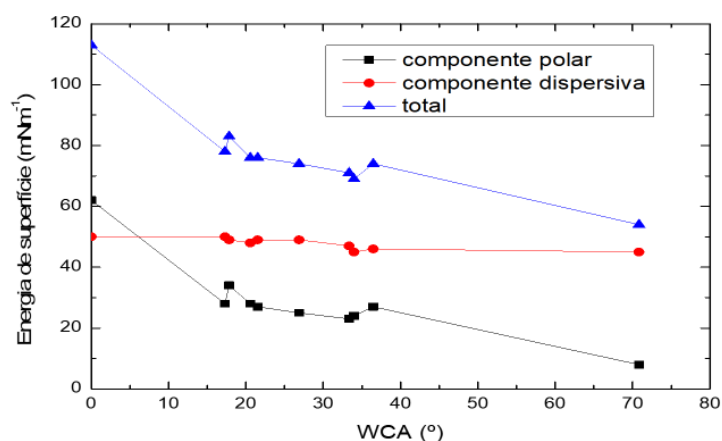
Fonte: do Autor

Na Figura 4.2.1.7 observamos que em todos os tratamentos houve um aumento tanto da energia superfície total (de $54,67 \text{ mNm}^{-1}$ na amostra sem tratamento para entre $69,72 \text{ mNm}^{-1}$ e $113,21 \text{ mNm}^{-1}$ para as amostras tratadas) quanto das componentes polar (de $8,75 \text{ mNm}^{-1}$ para entre $23,38 \text{ mNm}^{-1}$ e $62,41 \text{ mNm}^{-1}$ nas amostras tratadas) e dispersiva (de $45,92 \text{ mNm}^{-1}$ para entre $46,48 \text{ mNm}^{-1}$ e $50,80 \text{ mNm}^{-1}$ para as amostras tratadas). Estes resultados confirmam a hipótese de que os tratamentos resultam na incorporação de funções polares aumentando sua energia de superfície e reduzindo os WCA. Observe-se que o

tratamento com o menor WCA (0°) tem as maiores energias de superfície total, polar e dispersiva.

Na Figura 4.2.1.7 pode-se observar que os substanciais aumentos da componente polar de energia de superfície com os tratamentos são significativos na redução do WCA. A componente dispersiva, de uma forma geral, fica estável em relação ao WCA, variando entre 45 e 50 mNm^{-1} .

Figura 4.2.1.7 - Energia de superfície em função do WCA em função da primeira série de tratamentos (Nitaplast)



Fonte: do Autor

4.2.2 XPS

Para a primeira série de tratamentos da PA 6 foram feitas duas tentativas de caracterização por XPS, que são as mais apropriadas para tratamentos a plasma, mas que são feitas em laboratórios externos. Na primeira tentativa foram enviadas amostras de aproximadamente 20 mm x 10 mm x 6 mm de espessura. Infelizmente não foi possível alcançar a baixa pressão necessária na câmara de análise de XPS por causa de degassificação. Na

segunda tentativa enviamos amostras com metade do tamanho do primeiro lote, de 10 mm x 10 mm x 6 mm de espessura. Novamente não foi possível fazer a caracterização XPS das amostras pelo mesmo motivo. Por isto, foi realizada uma terceira série de tratamentos, com amostras do fabricante Kasther, do estoque do laboratório, com 1,5 mm de espessura, para tentar possibilitar a obtenção da análise XPS. Estas amostras não foram utilizadas inicialmente por terem uma pequena concentração atômica de sódio na sua estrutura.

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS) foi realizada apenas para as amostras da Kasther sem tratamento e tratada com $p = 20 \text{ Pa}$, $P = 300 \text{ W}$ e $t = 30 \text{ min}$, que resultou no $\text{WCA} = 0^\circ$, devido à demora para efetuar cada análise em função da dificuldade para obter a degassificação e vácuo necessários para efetuar as análises XPS, para as amostras de PA 6. A Tabela 4.2.2.1 mostra as concentrações atômicas.

Tabela 4.2.2.1 - Concentrações atômicas da PA 6 obtidas por XPS

	C (%)	N (%)	O (%)	Na (%)	Fe (%)
Teórica	75	12,5	12,5	-	-
Sem tratamento	75,9	7,6	16,5	5,0	-
Tratada	63,4	5,7	23,8	5,0	2,1

Fonte: do Autor

As amostras de PA 6 sem tratamento contêm 5,0% de sódio na sua composição, um elemento que não está presente na sua composição teórica. A análise EDS já havia detectado a presença de sódio, o que indica que ele não está presente apenas na superfície. Conforme se observa na Tabela 4.2.2.1 o tratamento não alterou o percentual de sódio na superfície da amostra.

As concentrações da amostra sem tratamento são bastante diferentes das concentrações teóricas, o que é bastante comum, como, por exemplo, pode se observar em Oh,

Kim e Kim (2001). Diferentemente do PTFE, a PA 6 já contém concentrações atômicas de N e O nas amostras sem tratamento. O tratamento, portanto, no caso da PA 6 altera o percentual destas concentrações atômicas. O tratamento reduziu as concentrações de carbono e de nitrogênio e aumentou a concentração de oxigênio, o que é, provavelmente, a causa da redução do WCA. Este resultado não é esperado uma vez que o plasma é de nitrogênio.

A Tabela 4.2.2.2 mostra as energias médias de dissolução das ligações da PA 6.

Tabela 4.2.2.2 – Energia média de dissolução das ligações da PA 6

Ligação	Energia média de dissolução da ligação	
	kJ/mol	eV
C-N	293	3,0
C-C	348	3,6
N-H	391	4,0
C-H	413	4,3
C=O	799	8,3

Fonte: Adaptado de Universidade Federal de Juiz de Fora (2017)

Observa-se que a ligação C-N é a de menor energia (3,0 eV). É provável que os elétrons livres do plasma rompam um maior número de ligações C-N. A segunda ligação de menor energia é a ligação C-C (3,6 eV). Espera-se, portanto, que o plasma provoque uma grande quantidade de rompimentos de ligações C-C. É importante destacar que estes dois rompimentos de ligação (C-N e C-C) provocam a quebra da cadeia do polímero. Este fato será importante quando analisarmos o envelhecimento das amostras tratadas de PA 6. A ligação C-H possui uma energia média de dissolução um pouco superior (4,3 eV) e é razoável supor que o plasma provoque um grande número de rompimento destas ligações. Os três tipos de rompimento de ligação descritos resultam em radicais livres. Parte deles provavelmente reage com o nitrogênio do plasma, criando grupos C-N. Como vimos a energia de dissolução da ligação C-N é baixa (3,0 eV) e as novas ligações podem ser quebradas pelo plasma. Isto explicaria a razão da redução das concentrações de carbono e nitrogênio nas amostras tratadas.

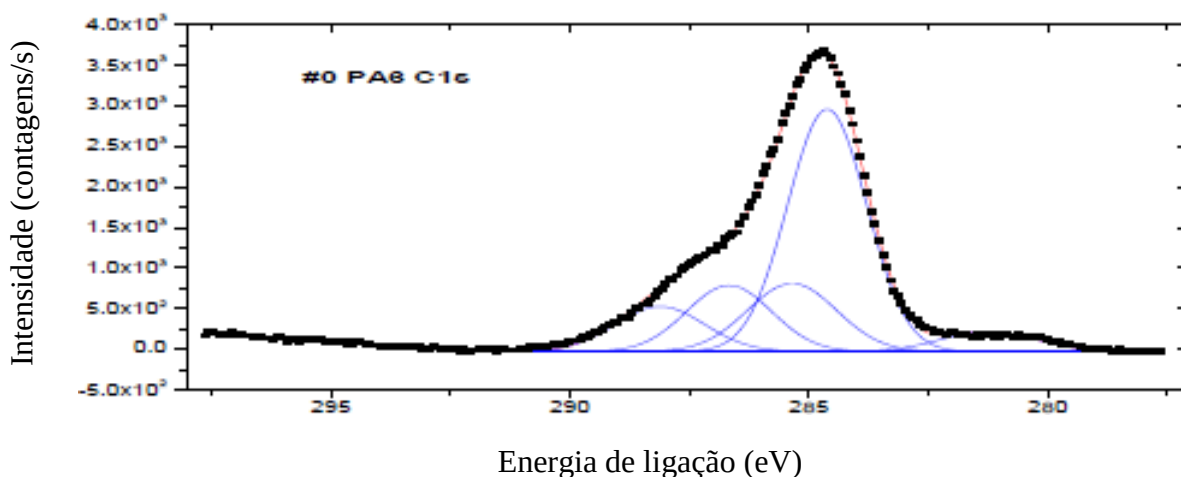
Observa-se um aumento na concentração de oxigênio. A ligação C=O tem a maior energia média de dissolução na PA 6 (8,3 eV), o que indicaria uma menor quantidade de quebras desta ligação em relação às outras. Este acréscimo de concentração de oxigênio origina-se, provavelmente, da reação dos radicais livres formados nas superfícies com espécies oxigenadas. Estes grupos oxigenados são altamente polares, o que justificaria o aumento da componente polar da energia de superfície das amostras tratadas e a diminuição do WCA.

Observa-se, ainda, na amostra tratada, 2,1 % de ferro, um elemento inesperado. A causa provável do seu surgimento é a ablação física (*sputtering*) de componentes metálicos do reator, produzida pelo plasma.

4.2.2.1 Espectros C 1s

A Figura 4.2.2.1.1 mostra o espectro C 1s da amostra da PA 6 sem tratamento.

Figura 4.2.2.1.1 - Espectro C 1s da PA 6 sem tratamento

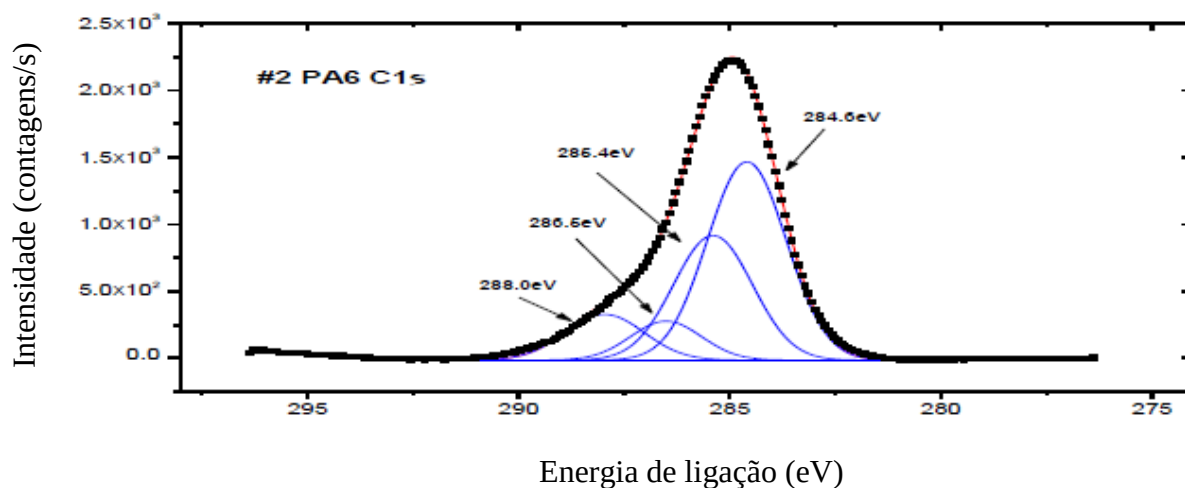


Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
281,2	Na ₂ C ₂	5
284,6	C-C, C-H	52
285,3	C-O	17
286,6	-C-NH(C=O)-	16
288,1	-NH(C=O)-	12

Fonte: do Autor

A Figura 4.2.2.1.2 mostra o espectro C 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min.

Figura 4.2.2.1.2 - Espectro C 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



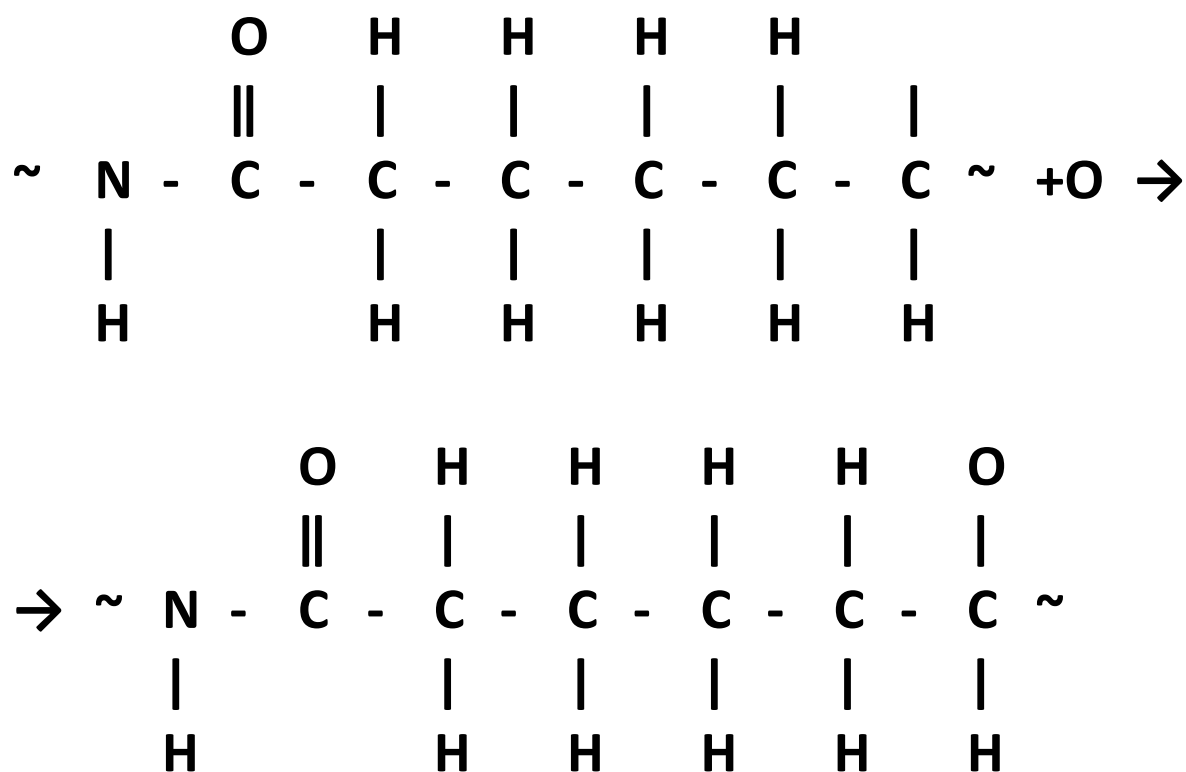
Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
284,6	C-C, C-H	49
285,4	C-O	31
286,5	-C-NH(C=O)-, C-N, C-O	9
288,0	-NH(C=O)-, C=O, C=N, O-C=O	11

Fonte: do Autor

As energias de ligação foram retiradas de Pappas et al. (2006). A deconvolução do espectro C 1s da amostra sem tratamento apresenta um pico em 281,2 eV, relativo ao Na_2C_2 , que não está presente na amostra tratada, o que indica que, provavelmente estas ligações foram quebradas pelo plasma. Nos espectros C 1s observa-se uma redução na área relativa do pico em 284,6 eV, relativo às ligações C-C e C-H. Observa-se, na amostra sem tratamento a presença inesperada do grupo C-O, que não está presente na estrutura química teórica da PA 6, o que explicaria o fato da concentração e oxigênio da amostra sem tratamento (16,5%) ser maior que a concentração teórica (12,5%). Observa-se, também, no espectro C 1s da amostra tratada um grande aumento no pico da ligação C-O, o que indica que, provavelmente, se formaram

novas ligações C-O através da reação dos radicais livres com espécies contendo oxigênio, conforme ilustrado na Figura 4.2.2.1.3.

Figura 4.2.2.1.3 - Reposição do hidrogênio pela função C-O



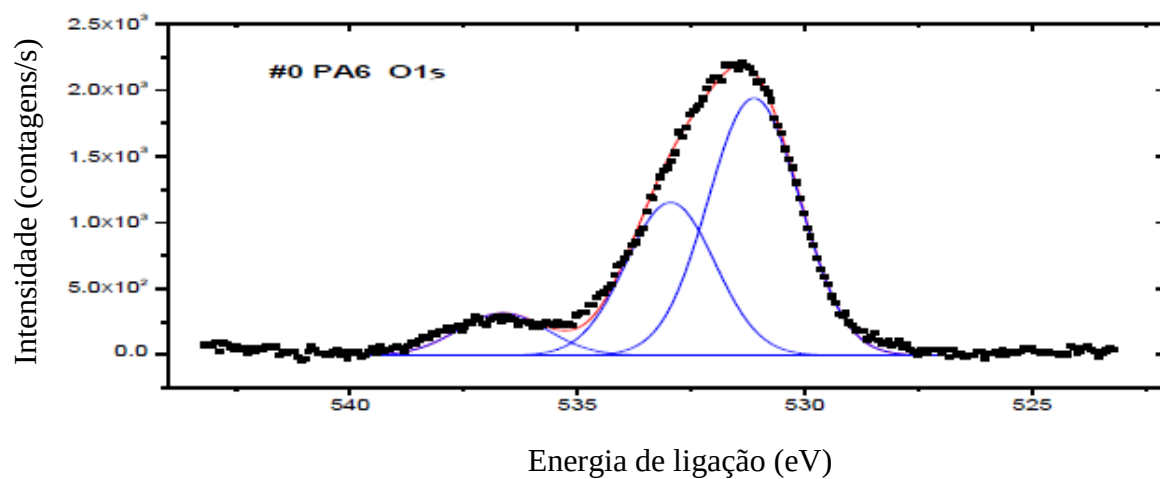
Fonte: do Autor

Nos espectros C 1s observa-se uma redução nos picos em torno de 286,5 eV e 288 eV, que na amostra sem tratamento estão associados, respectivamente, às ligações -C-NH(C=O)- e -NH(C=O)-, o que indica uma grande quantidade de quebras de cadeia. Como na amostra tratada estes picos estão associados a várias ligações diferentes, é necessário observar os espectros O 1s e N 1s para se chegar a conclusões.

4.2.2.2 Espectros O 1s

A Figura 4.2.2.2.1 mostra o espectro O 1s da amostra da PA 6 sem tratamento.

Figura 4.2.2.2.1 - Espectro O 1s do PTFE sem tratamento

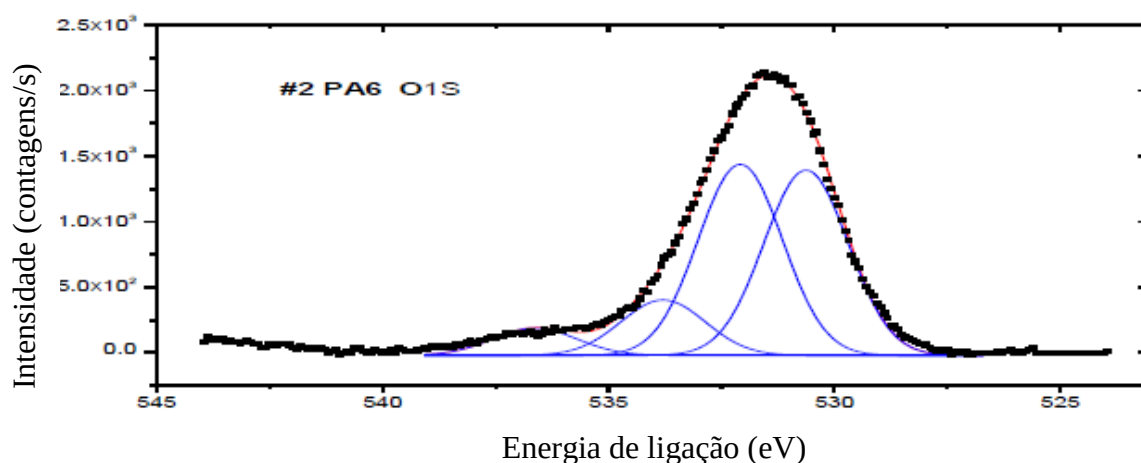


Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
531,1	N-C=O	58
532,9	N-C=O	33
536,6	Na	9

Fonte: do Autor

A Figura 4.2.2.2.2 mostra o espectro O 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min.

Figura 4.2.2.2.2 - Espectro O 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
530,6	N-C=O, C=O	40
532,0	N-C=O, C-O	41
533,8	O-C=O	12
536,6	Na	6

Fonte: do Autor

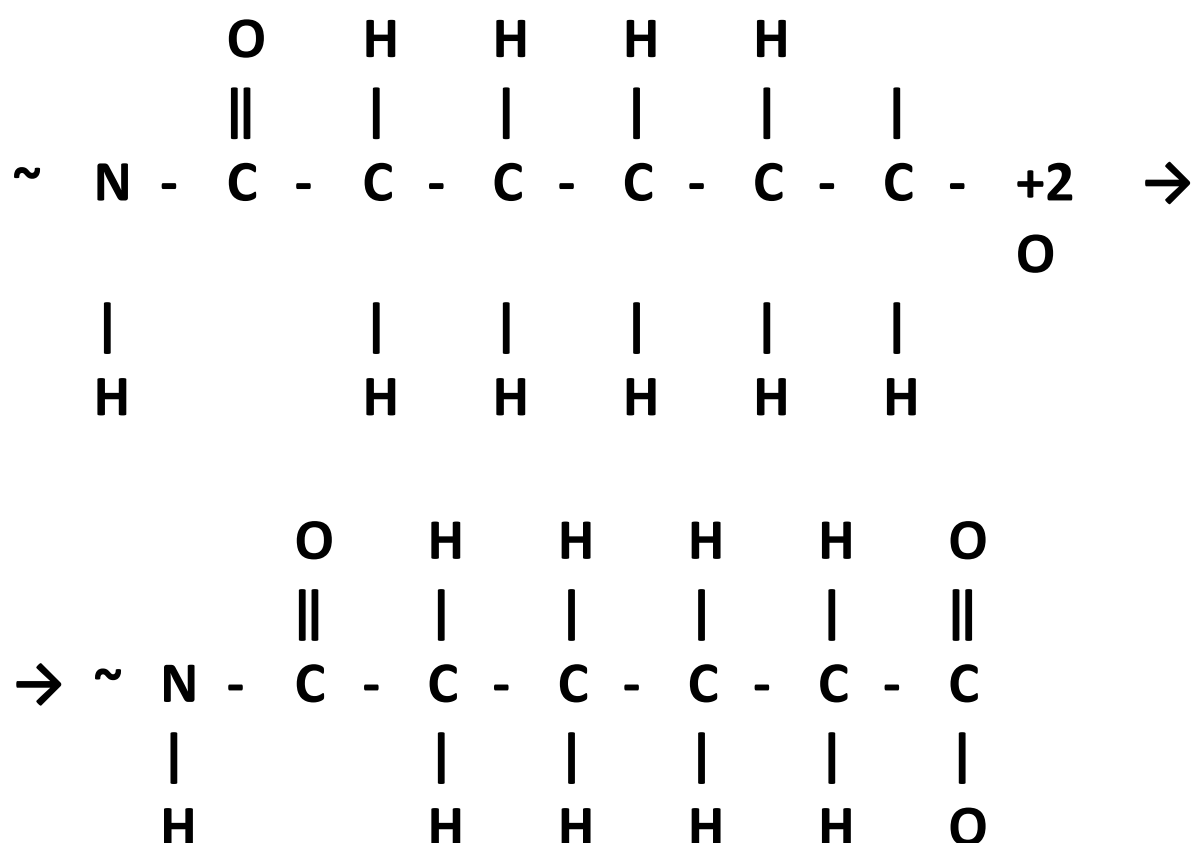
A deconvolução do espectro O 1 s da amostra sem tratamento mostra dois picos, em torno de 531 e 532 eV, associados à mesma ligação N-C=O. Segundo Capkova et al. (2015), este fato é devido à presença de duas diferentes estruturas cristalinas na PA 6, o que leva a duas energias diferentes para a mesma ligação. Observa-se, na amostra tratada, uma redução nestes picos. Como no caso da amostra tratada o pico em torno de 531 eV também pode ser atribuído ao C=O e na análise do espectro C1s observamos que houve um grande aumento desta ligação, podemos concluir que a redução das ligações N-C=O foi maior que a redução porcentual do pico em 531 eV. Na amostra tratada, o pico em torno de 532 eV está associado também à ligação C-O, que, dá mesma forma que a ligação C=O, provavelmente ocorreu quando do contato dos

radicais livres da superfície da amostra com espécies contendo oxigênio, conforme ilustra a Figura 4.2.2.2.3

Os espectros O 1s mostram ainda a sobreposição de um pico Auger em 536,6 eV associado ao Na. Como a concentração de oxigênio aumenta na amostra tratada em relação à amostra sem tratamento e a concentração de sódio se mantém constante, observamos que a área relativa ao pico do Na, como consequência, decresce.

Observa-se ainda, da mesma forma que no PTFE, na amostra tratada, o aparecimento de um pico em 533,8 eV associado à ligação O-C=O, altamente polar, e provavelmente causa da redução do WCA para 0°. A Figura 4.2.2.2.4 mostra o mecanismo de formação da ligação O-C=O, destacando que as três quebras de ligação ilustradas podem ocorrer em qualquer ordem.

Figura 4.2.2.2.4 – Mecanismo de formação da ligação O-C=O na PA 6



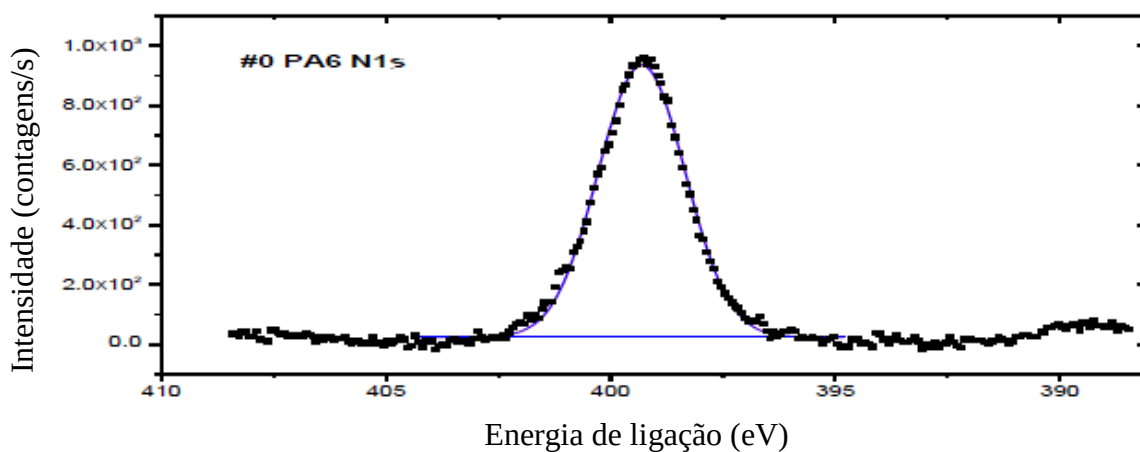
Fonte: do Autor

As energias de ligação foram baseadas em Oh, Kim e Kim (2001) e Wilson, Williams e Pond (2001), Capkova et al. (2015), Peng et al. (2017)

4.2.2.3 Espectros N 1s

A Figura 4.2.2.3.1 mostra o espectro N 1s da amostra da PA 6 sem tratamento.

Figura 4.2.2.3.1 - Espectro N 1s da PA 6 sem tratamento

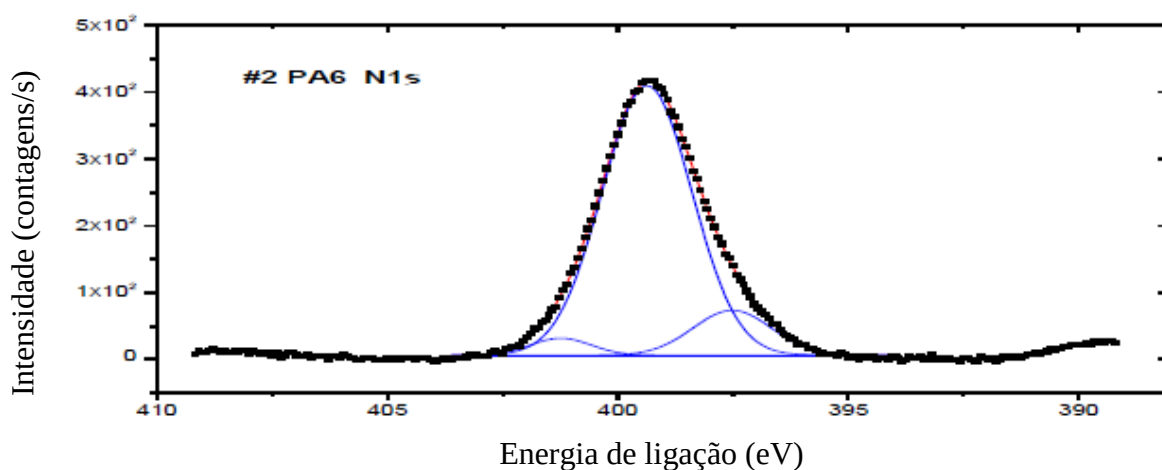


Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
399,3	O=C-N	100

Fonte: do Autor

A Figura 4.2.2.3.2 mostra o espectro N 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min.

Figura 4.2.2.3.2 - Espectro N 1s da amostra da PA 6 tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min

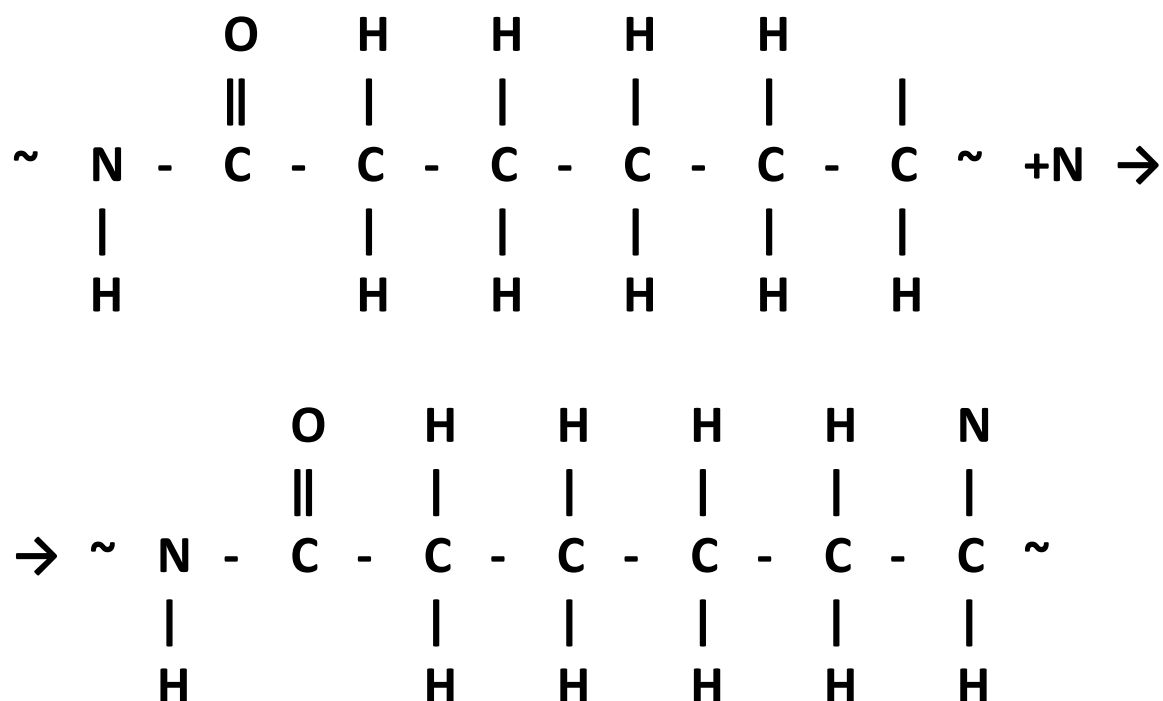


Pico (eV)	Grupos químicos	Área (%)
397,5	Fe ₃ N	12
399,3	O=C-N, C-N	84
401,2	C=N	4

Fonte: do Autor

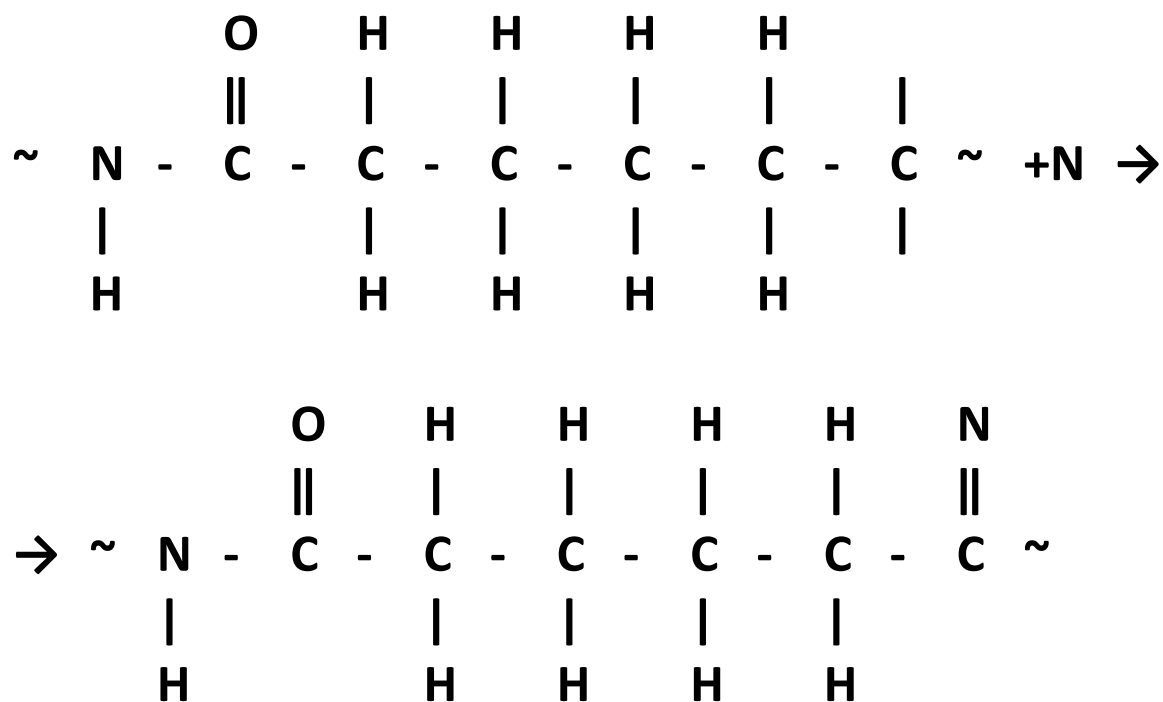
A deconvolução do espectro N 1s da amostra sem tratamento mostra apenas um pico em 399,3 eV, associado à ligação O=C-N. No espectro da amostra tratada observamos uma redução na área relativa a este pico e o surgimento de dois novos picos. Segundo Zagonel, Basso e Alvarez (2007), o pico em 397,5 eV está associado ao nitreto de ferro Fe₃N. Conforme já discutido a amostra tratada apresentou um pequeno percentual de ferro em sua composição, provavelmente devido à ablação física (*sputtering*) das partes metálicas do reator. O pico em 401,2 eV está associado à ligação C=N. As Figuras 4.2.2.3.3 a 4.2.2.3.4 ilustram a reposição do hidrogênio pelos grupos C-N e C=N.

Figura 4.2.2.2.3 - Reposição do hidrogênio pela função C-N



Fonte: do Autor

Figura 4.2.2.3.4 - Reposição do hidrogênio pela função C=N

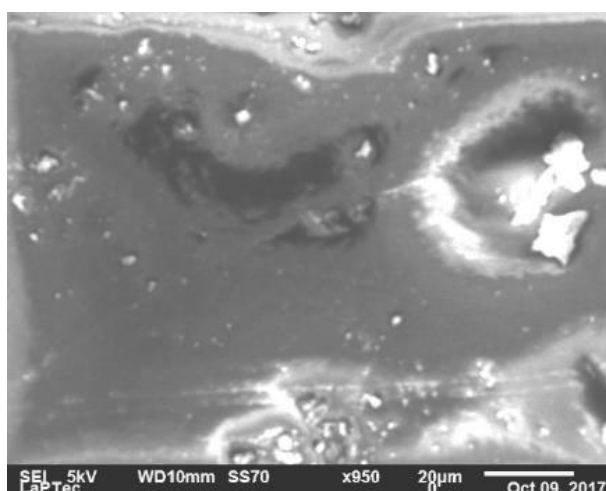


Fonte: do Autor

4.2.3 MEV

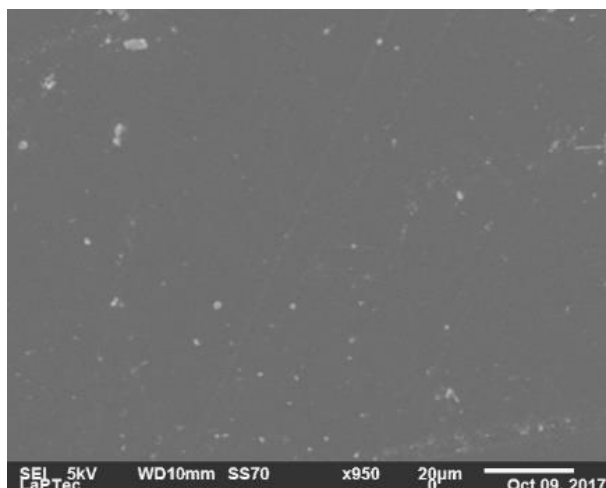
Observamos na Figura 4.2.3.1 que a superfície da PA 6 sem tratamento da Kasther é bastante rugosa. Observando as Figuras 4.2.3.1 e 4.2.3.2 pode se observar que a rugosidade da superfície tratada não é substancialmente inferior à rugosidade da amostra sem tratamento e que as duas superfícies são bastante rugosas e irregulares.

Figura 4.2.3.1 Imagem de MEV para a Poliamida sem tratamento da Kasther



Fonte: do Autor

Figura 4.2.3.2 Imagem de MEV para a PA 6 da Kasther tratada com 2,6 Pa, 300 W e 30 min



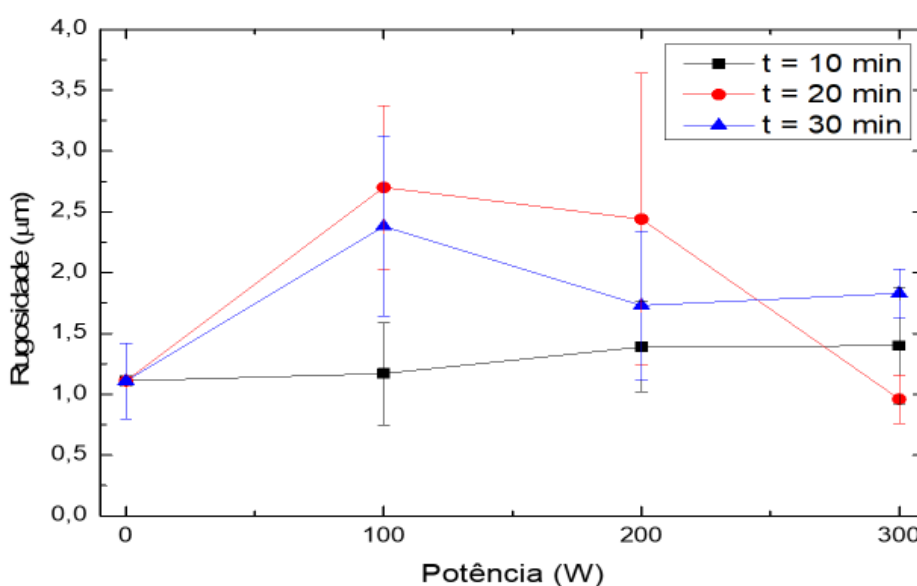
Fonte: do Autor

4.2.4 Rugosidade

A rugosidade Ra da PA 6 da Nitaplast sem tratamento obtida por perfilometria tem valor médio de $1,11 \mu\text{m}$ e desvio padrão de $0,31 \mu\text{m}$, resultando num coeficiente de variação de 29%, bastante alto. Tusek et al. (2001) encontraram uma rugosidade Ra de $4,00 \text{ nm}$ ($0,004 \mu\text{m}$) para a amostra sem tratamento de Poliamida 6, enquanto Moghri et al. (2014) encontraram uma rugosidade Ra para a Poliamida 6 sem tratamento de $2,1 \mu\text{m}$. Isto mostra que existe uma grande variação entre as rugosidades citadas na literatura e que nossa amostra é bastante rugosa. Segundo Lin et al. (2009) a rugosidade da superfície é função de seu processo de fabricação. De acordo com Harrison (2016) a amostra de PA 6 da Nitaplast tem uma classe de rugosidade entre N6 ($0,8 \mu\text{m}$) e N7 ($1,6 \mu\text{m}$) da norma ISO 1302:1992.

A Figura 4.2.4.1 mostra as rugosidades para as amostras de PA 6 para a primeira série de tratamentos com a pressão do gás fixa em $2,6 \text{ Pa}$ (amostras da Nitaplast).

Figura 4.2.4.1 – Rugosidade Ra da PA 6 em função dos parâmetros de tratamento.



1

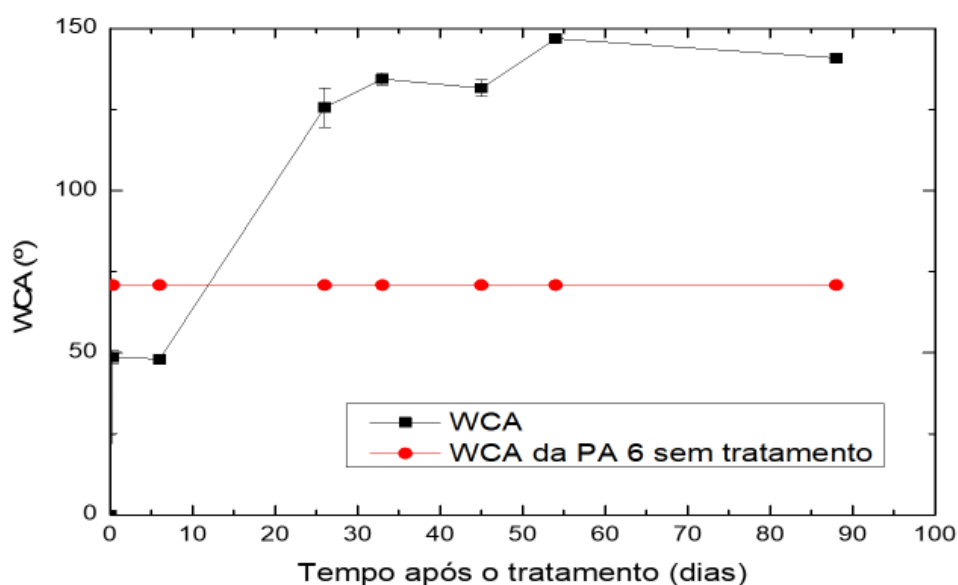
Pode-se observar, da mesma forma que no PTFE, que os erros (desvio padrão) são bem altos tanto na amostra sem tratamento, quanto nas amostras tratadas, e que não existem diferenças substanciais entre as rugosidades da amostra sem tratamento e das amostras tratadas, que não possibilita tirar conclusões a respeito de como a rugosidade varia em função dos parâmetros do tratamento a plasma de nitrogênio. Concluimos que os tratamentos não produziram modificações significativas na rugosidade da PA 6.

4.2.5 Envelhecimento

Para realizar o estudo de envelhecimento foram reproduzidos os experimentos na condição ótima e as medidas do WCA foram novamente 0° , o que evidencia a reprodutibilidade dos resultados.

As Figuras 4.2.5.1 e 4.2.5.2 mostram a variação do valor do WCA, para as amostras da Nitaplast e da Kasther, em função do tempo transcorrido após o tratamento a plasma de nitrogênio ($p = 2,6$ Pa, $P = 300$ W e $t = 30$ min). O WCA medido logo após o tratamento é 0° (combinação ótima de fatores de tratamento), para as amostras de ambos os fabricantes.

Figura 4.2.5.1 - WCA em função do tempo decorrido após o tratamento para a amostra da Nitaplast

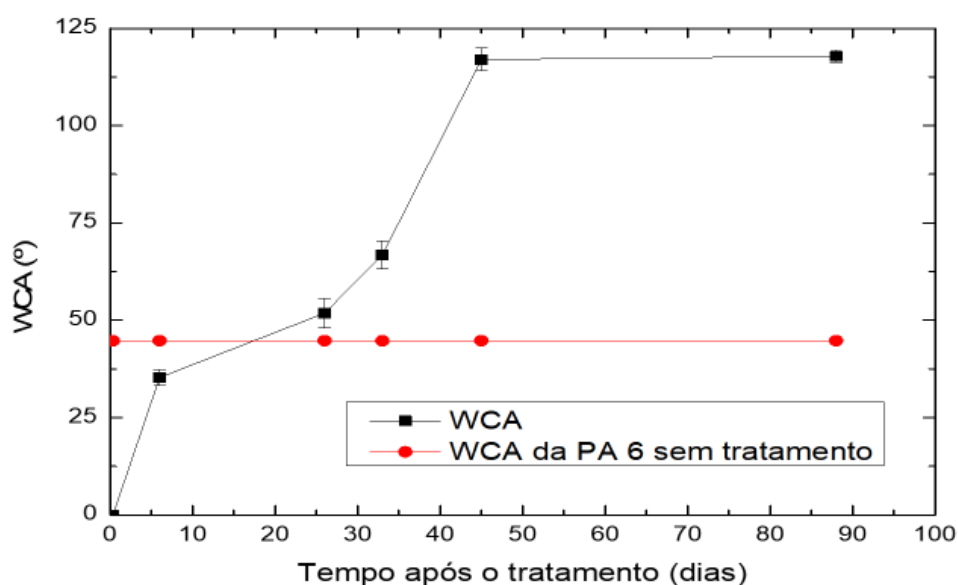


1

Fonte: do Autor

A amostra da Nitaplast, da mesma forma que o PTFE, tem um envelhecimento bem rápido. Apenas 8 horas depois do tratamento, o WCA é de 48,7° (cerca de 70° do valor do WCA da amostra sem tratamento, 70,8°). O WCA estabiliza em torno deste valor até o sexto dia. Depois disso passa a ter um comportamento notável. Após 26 dias o WCA medido é de 125,6°, bastante superior ao WCA da amostra sem tratamento. O WCA continua crescendo até atingir 146,8° e, aparentemente, estabiliza em torno deste valor até os 88 dias.

Figura 4.2.5.2 - WCA em função do tempo decorrido após o tratamento para a amostra da Kasther



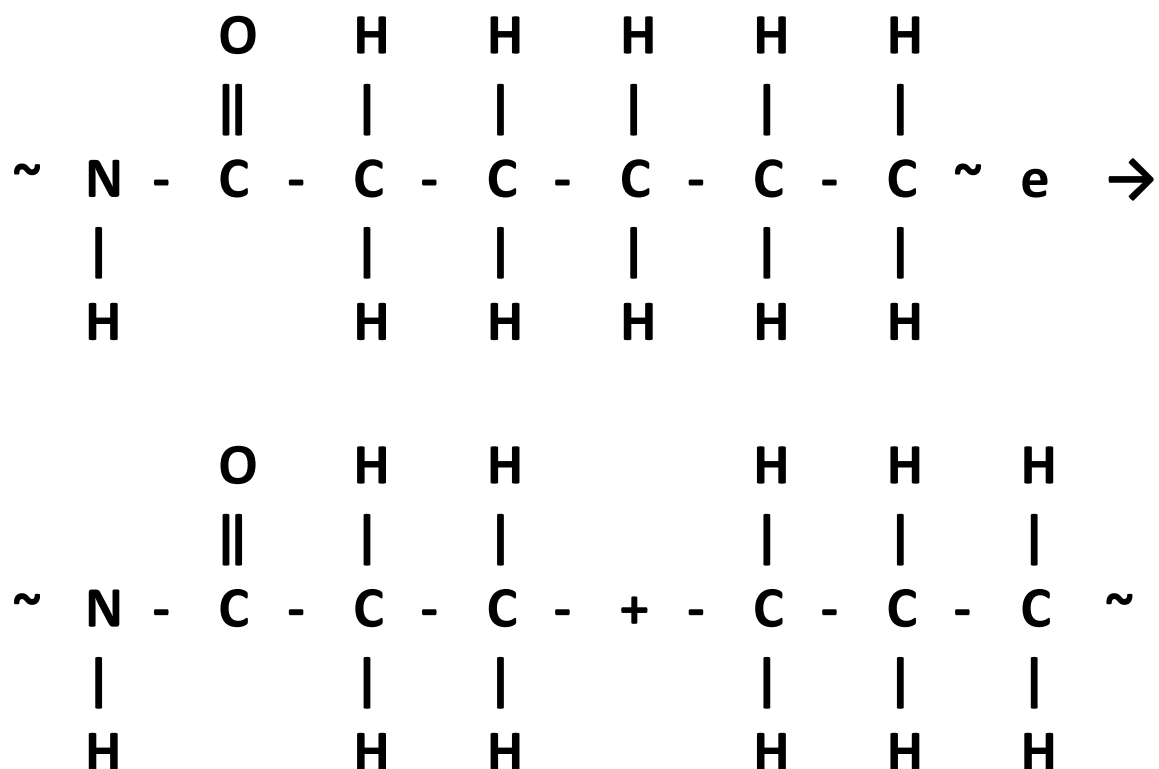
3

Fonte: do Autor

A amostra da Kasther tem um envelhecimento inicial mais lento. Oito horas após o tratamento o WCA ainda é zero. No sexto dia, porém, o WCA medido é de 35,3° (cerca de 80% do valor da amostra sem tratamento, 44,8°), semelhante ao comportamento da amostra da Nitaplast para o mesmo dia. Após 26 dias o WCA medido é de 51,9°, valor superior ao da amostra sem tratamento. Da mesma forma que a amostra da Nitaplast, o WCA continua crescendo, até atingir o valor de 117,0°, bastante superior ao da amostra sem tratamento. Aparentemente o WCA estabiliza neste valor até os 88 dias.

Conforme foi discutido no item 4.2.2 o plasma provavelmente causa uma grande quantidade de dissolução das ligações C-N e C-C na PA 6. Isto provoca muitas quebras de cadeia da PA 6, conforme ilustrado na Figura 4.2.5.3.

Figura 4.2.5.3 – Cisão na cadeia da PA 6



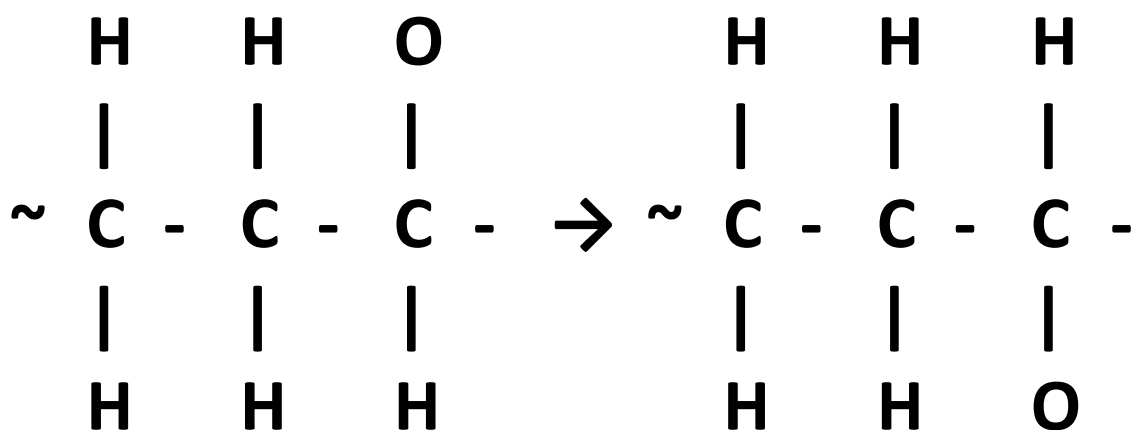
Fonte: do Autor

As dissoluções das ligações C-N, C-C e C-H provocam o aparecimento de radicais livres. Estes radicais livres reagem com espécies contendo oxigênio originando grupos polares oxigenados, conforme ilustrado nas Figuras 4.2.2.1.3 e 4.2.2.2.3. Isto explicaria o grande aumento da componente polar da energia de superfície (de 8,75 mNm⁻¹ na amostra sem tratamento para 62,41 mNm⁻¹ na amostra tratada) e a consequente redução do WCA de 73,6° para 0°, na amostra da Nitaplast, e a redução de 44,8° para 0° na amostra da Kasther.

O envelhecimento resultaria na movimentação dos grupos polares em direção ao interior do polímero. Esta movimentação é facilitada pela fragmentação das cadeias originais dos polímeros. Por exemplo, um grupo H-C-H, em função do tratamento a plasma, pode perder um átomo de hidrogênio e produzir um radical livre com uma ligação pendente (H-C-). Este radical livre pode reagir com espécies contendo oxigênio gerando um grupo polar H-C-O na superfície, com átomo de oxigênio voltado inicialmente para o exterior (Figuras 4.2.2.1.3 e

4.2.2.1.4). Com o passar do tempo este grupo “giraria”, com o átomo de oxigênio voltado para o interior e o átomo de hidrogênio voltado para o exterior, de modo a diminuir a energia de superfície, conforme ilustrado na Figura 4.2.5.4.

Figura 4.2.5.4 - Representação esquemática de um possível mecanismo responsável pela recuperação da hidrofobicidade na PA 6 tratado em plasma de nitrogênio.

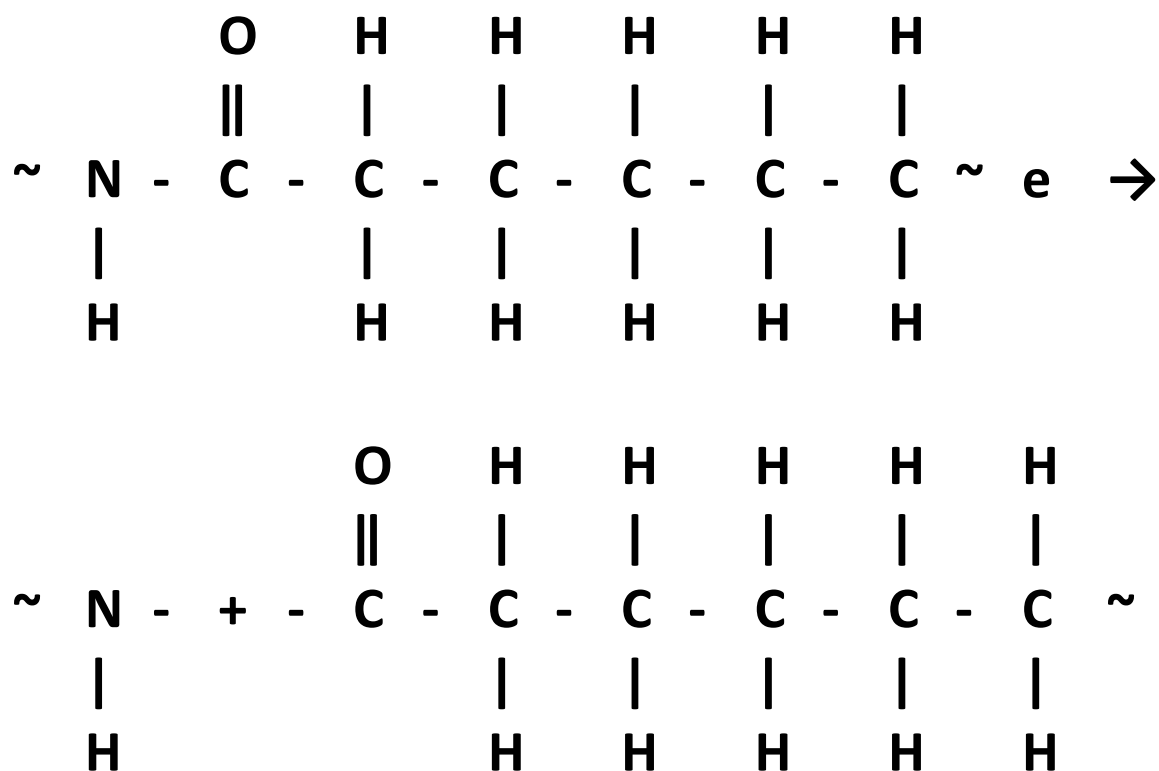


Fonte: do Autor

O valor do WCA, para a PA 6, para ambos os fabricantes, não só aumenta com o tempo, como, diferentemente do PTFE, ultrapassa bastante o valor do WCA da amostra sem tratamento (cerca de 140° contra 70° nas amostras da Nitaplast e cerca de 115° contra 45° nas amostras da Kasther). A PA 6 sem tratamento é um material hidrófilo, que contém C=O, grupo bastante polar, em sua estrutura. O grupo C=O é, provavelmente, responsável pela hidrofília da PA 6, diferentemente do PTFE, que não tem nenhum grupo polar em sua estrutura, e, por isto é hidrófobo. As cadeias poliméricas dificultam a movimentação oxigênio em direção ao interior da PA 6. Como foi observado, o tratamento a plasma causa uma grande fragmentação da cadeia polimérica. Com isto, não apenas as novas ligações carbono-oxigênio teriam mais facilidade para se movimentar, mas também o grupo C=O presente originalmente na PA 6, em função da quebra da ligação C-N, que tem a menor energia de dissolução na PA 6, resultando que as

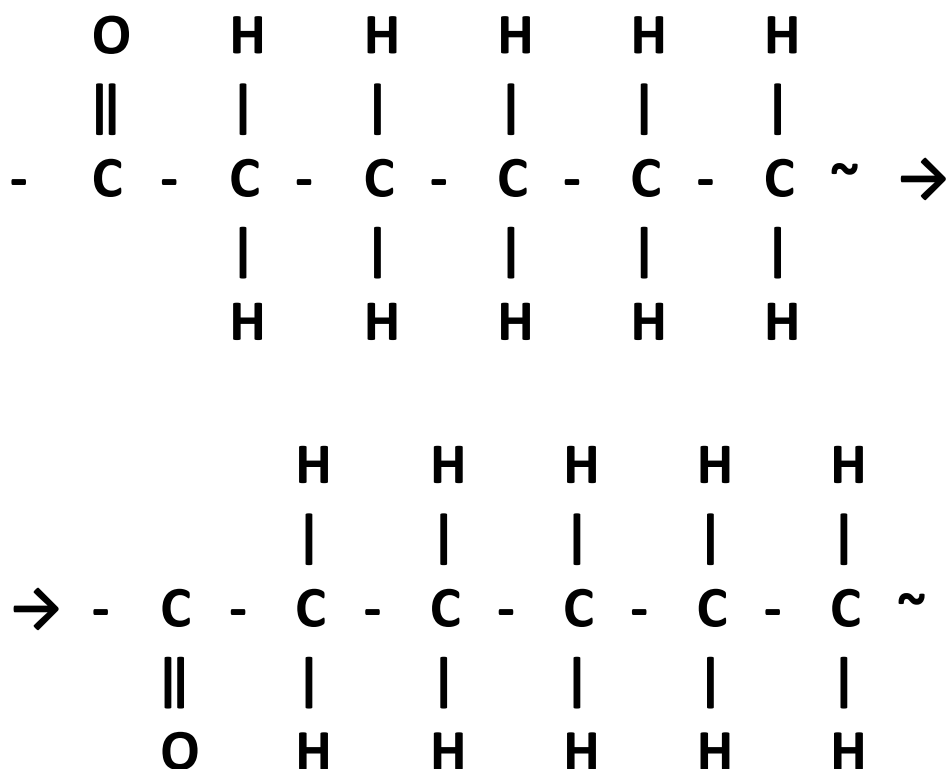
amostras envelhecidas possuam uma componente polar da energia de superfície menor e um WCA maior do que as amostras sem tratamento, conforme ilustrado nas Figuras 4.2.5.5 e Figura 4.2.5.6.

Figura 4.2.5.5 – Cisão na cadeia da PA 6 na ligação C-N



Fonte: do Autor

Figura 4.2.5.6 - Representação esquemática de um possível mecanismo responsável pela rotação do grupo C=O, presente na PA 6 antes do tratamento, em direção ao interior



Fonte: do Autor

Rangel et al. (2007) trataram amostras de poliamida por Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) de argônio. O WCA caiu, de cerca de 90° na amostra sem tratamento, para próximo de 0° logo após o tratamento. O WCA aumentou, no entanto, em função do tempo decorrido após o tratamento, recuperando o valor original em cerca de 20 dias e estabilizando em torno de 50 dias em aproximadamente 130°.

A tendência de retrocesso no ângulo de contato com o tempo de envelhecimento pode ser atribuído à reorganização estrutural da superfície dos polímeros [...]. Como as cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade, a reordenação de grupos polares para o interior do sólido, através de movimentos translacionais e rotacionais, pode ocorrer, o que a faz recuperar parcialmente ou totalmente seu caráter hidrofóbico. Portanto, a taxa de retrocesso em θ está intimamente ligada ao grau de mobilidade das cadeias. Quanto mais flexível, maior e mais rápido será o retrocesso.

...

A concentração de radicais e, conseqüentemente, de espécies polares é elevada após o tratamento, mas o baixo grau de entrelaçamento não garante a manutenção das mesmas na superfície. Movimentos rotacionais transportam tais espécies para camadas abaixo da superfície, enfraquecendo ou mesmo aniquilando seus efeitos sobre a gota. Como um resultado, a afinidade da superfície por espécies polares

diminui com o envelhecimento, tornando-a hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$). (RANGEL et al, 2007).

A PA 6 é um material hidrofílico (WCA $< 90^\circ$). No entanto, como seu WCA é de cerca de 60° , em muitas aplicações industriais é vantajoso o uso de tratamento que reduza o WCA de sua superfície, para melhorar sua adesividade. O fato de ser hidrofílica, por outro lado, faz com que ela absorva vapor d'água quando em contato com umidade, sofra dilatação e, portanto, alterações dimensionais, uma desvantagem em muitas aplicações industriais. Portanto, dependendo da aplicação, pode ser vantajoso reduzir ou aumentar o WCA da PA 6.

Vendemiatti e al. (2015) utilizaram deposição assistida por plasma (PECVD) para aumentar o WCA da PA 6. Os resultados mostraram que o WCA aumentou de cerca de 70° da amostra sem tratamento, para aproximadamente 110° depois da deposição dos filmes.

Os resultados do envelhecimento do tratamento deste estudo podem, portanto, ter uma aplicação industrial, uma vez que ele transforma a superfície da PA 6 em hidrofóbica, com resultados superiores ao citado estudo, o que, como foi mencionado, pode ser vantajoso em muitas aplicações de engenharia.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar como propriedades superficiais do politetrafluoretileno (PTFE) e a da poliamida 6 (PA 6) variam em função dos parâmetros do plasma de nitrogênio (a pressão do gás, a potência e o tempo de exposição), em torno do ponto em que o ângulo de contato com a água (WCA) é mínimo. Para o PTFE foram obtidas reduções significativas do WCA, sendo atingido o valor mínimo (ótimo) de 0° para a pressão do gás de 2,6 Pa, tempo de tratamento de 30 min e potência de 300 W. Para a PA 6 também foram obtidas reduções significativas do WCA, sendo atingido o valor mínimo (ótimo) de 0° para a pressão do gás de 2,6 Pa, tempo de tratamento de 30 min e potência de 300 W, os mesmos parâmetros do PTFE.

Os resultados mostraram de tanto o PTFE, quanto a PA 6 dos fabricantes Nitaplast e Kasther, tem um comportamento semelhante quanto à variação do WCA em função dos parâmetros de tratamento. De uma forma geral, para o intervalo de 0 W a 300 W, o WCA decresce com o aumento da potência. Para o intervalo de 0 min a 30 min, de uma forma geral, o WCA decresce com o aumento do tempo. O estudo da variação do WCA em função da pressão do gás, tanto para o PTFE quanto para a PA 6, apresentou um resultado notável. O estudo mostrou que, para o intervalo estudado, com potência e tempo fixos, em 300 W e 30 min, respectivamente, com pressões variando de 0 Pa a 2,6 Pa, o valor do WCA cai inicialmente com o aumento da pressão do gás, atingindo o valor ótimo (mínimo) de zero (0°) para a pressão de 2,6 Pa. A partir deste ponto, o valor do WCA passa a subir com o aumento da pressão do gás, até atingir 13,3 Pa.

As concentrações atômicas da terceira série de tratamentos do PTFE obtidas por análise XPS mostrou, para as amostras tratadas em relação à amostra sem tratamento, uma redução nas concentrações de flúor, um aumento nas concentrações de carbono e o

aparecimento de concentrações de nitrogênio e oxigênio na superfície das amostras. A incorporação de oxigênio surgiu apesar do PTFE conter apenas flúor e carbono, e o plasma ser alimentado apenas com nitrogênio. Concluiu-se que o oxigênio surgiu da reação dos radicais livres, originados na superfície do polímero, com espécies contendo oxigênio, ou durante o tratamento, dentro do reator, ou em contato com a atmosfera ambiente, depois que as amostras foram retiradas do reator, ou em ambas as situações. Enquanto o oxigênio no plasma pode ser originado do ar residual inicial, depois do tratamento as superfícies das amostras são expostas ao oxigênio e vapor d'água do meio ambiente. A deconvolução dos espectros XPS mostrou, para as amostras tratadas, além do grupo CF_2 que já estava presente nas amostras sem tratamento, os grupos polares C-N, C=N, C-O e C=O, o que explica os aumentos das componentes polar e total das energias de superfície e consequente redução do WCA nas amostras tratadas. O tratamento da condição ótima foi o único que apresentou, além daqueles grupos, o grupo O-C=O, altamente polar, e, provavelmente, responsável pela redução do WCA a 0° .

As concentrações atômicas da terceira série de tratamentos da PA 6 obtidas por análise XPS mostrou, para a amostra tratada em relação à amostra sem tratamento, uma redução na concentração de carbono e nitrogênio e um aumento na concentração de oxigênio. As explicações da origem deste oxigênio são parecidas com as do PTFE, ou seja, reações de radicais livres, originados na superfície do polímero, com espécies contendo oxigênio. Além disto, deve se notar que o PA6 contém oxigênio (teoricamente um átomo por dezenove) na sua composição original. A razão da redução da concentração de nitrogênio, apesar do plasma ser deste gás, é, provavelmente, a baixa energia de dissolução da ligação C-N. A deconvolução dos espectros XPS mostrou, para a amostra tratada, um aumento na quantidade de ligações C-O e o surgimento do grupo O-C=O, altamente polar, o que explica a redução do WCA para 0° na amostra tratada.

Quando a amostra de PTFE, tratada na condição ótima com WCA de 0° , foi submetida ao envelhecimento, observou-se um rápido aumento do WCA. Alguns dias após o tratamento o WCA atinge 80% do WCA da amostra sem tratamento e estabiliza neste valor, não chegando a atingir o WCA do PTFE natural, provavelmente porque o PTFE é hidrófugo e não contém grupos polares na sua molécula. Quando as amostras de PA 6, também tratadas na condição ótima com WCA de 0° , são submetidas ao envelhecimento, a amostra da Nitaplast tem um envelhecimento rápido, à semelhança do PTFE, enquanto a amostra da Kasther tem um envelhecimento lento. Cerca de um mês depois, porém as amostras dos dois fabricantes têm um comportamento semelhante. Observamos aqui um comportamento notável. Os WCA das amostras tratadas dos dois fabricantes apresentam valores superiores ao WCA das amostras sem tratamento. Cerca de três meses depois os WCA estabilizam com valores de cerca do dobro do WCA sem tratamento, alterando o seu comportamento de hidrófilico para hidrofóbico.

O envelhecimento pode ser explicado, tanto para o PTFE, quanto para a PA 6 pela alta fragmentação das cadeias poliméricas, à qual as amostras tratadas, especialmente na condição ótima, são submetidas. Esta fragmentação facilita, com o passar do tempo, a rotação dos grupos polares da superfície em direção ao interior do material, buscando um estado de menor energia, o que diminui sua energia superficial e aumenta o ângulo de contato. No caso do PTFE, os grupos polares que giram em direção ao interior, são apenas os grupos polares incorporados em função do tratamento a plasma, uma vez que o PTFE natural não tem grupos polares em sua estrutura e, provavelmente, por isso é hidrofóbico. Isto explicaria o não atingimento, com o envelhecimento, do WCA da amostra sem tratamento. Ao contrário, a PA 6 contém grupos polares em sua estrutura molecular ($C=O$), e por isso, provavelmente, após a fragmentação e consequente mobilidade, não apenas os grupos polares incorporados em função do tratamento a plasma, mas também aqueles já presentes na PA 6 sem tratamento, giram com o passar do tempo, em direção ao interior do material, o que explicaria, com o envelhecimento,

o fato do WCA do material tratado ultrapassar o valor do WCA da PA 6 sem tratamento, transformando a sua superfície de hidrofílica em hidrofóbica.

Este trabalho apresentou dois resultados notáveis. Primeiro foi descoberta uma condição de parâmetros de plasma de nitrogênio ótima, que permitiu reduzir o WCA do PTFE e da PA 6 a 0°, otimizando sua molhabilidade e consequentemente sua adesividade. Isto permite, principalmente para o PTFE, mas também para a PA 6, ampliar as possibilidades de suas aplicações como polímeros de engenharia, quando a adesividade é uma propriedade importante.

Segundo, foi descoberta uma forma de tornar a PA 6 hidrofóbica, através de tratamento a plasma de nitrogênio e posterior envelhecimento. Isto permite ampliar as possibilidades de uso da PA 6 como polímero de engenharia, quando a estabilidade dimensional é uma propriedade importante.

REFERÊNCIAS

- BADEY, J.P. et al. **Polymer**, v.37, p. 1377–1386, 1996.
- BOGAERTS, A. et al. **Spectrochimica Acta Part B** 57, p. 609-658, 2002.
- CANAL et al. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.18, n.9, p. 1077-1089, 2004.
- CANAVEROLO JR., S.V. **Ciência dos polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CAPKOVA, P. et al. **Journal of Polymer Research**. V.22, n.101, p. 1-9
- CARAM, R. **Estrutura e propriedades dos materiais. Materiais poliméricos**. Disponível em:
<<http://www.fem.unicamp.br/~caram/8.%20MATERIAIS%20POLIMERICOS%20GRAD.pdf>>. Acesso em: 30/08/2017.
- CHEVALIER, P. et al. **The Journal of Physical Chemistry**, v.105, p. 12490-12497, 2001.
- CLEGG, C. **Contact angle made easy**. Netcong, 2013.
- CHIEN et al. **Surface & Coatings Technology**, v.228, p. S477–S481, 2013.
- DALMOLIN, C. **Química dos polímeros**. 2017. Disponível em:
<http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/materiais/02_EstruturaMolecular.pdf>. Acesso em: 11/09/2017.
- FOWKES, F.M. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.56, p.40–52 , 1964.
- GLIGOROVSKI, S. et al. **Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH)** Chem. Rev. 115, 2015
- GRILL, A. **Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**. 1.ed. New York: IEEE Press, 1994.
- HARRISON. **Ra & RMS: Calculating Surface Roughness**. Disponível em:
<<http://www.harrisonep.com/electropolishingra.html>> Acesso em: 10/12/2016
- HAI, W. et al. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v.28, n.3, p.479-483, 2015.
- KALÁCSKA, G. et al. **Wear**, v.290-291, p. 66-73, 2012.
- KREGAR, Z. et al. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.39, n.5, p. 1239-1246, 2011.
- KRSTULOVIC, N. et al. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.39, p. 3799-3804, 2006.
- LIN, T. et al. **Polymer International**, v.58, p. 46-53, 2009.

MARINS, N.M.S. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H.** Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros.** São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MOGHRI, M. et al. **Hindawi Publishing Corporation. The Scientific World Journal**, v.2014, p. 1-7, 2014.

MORASSI, O.J. **Polímeros termoplásticos, termofixos e elastômeros.** São Paulo: Conselho Regional de Química IV Região (SP), 2013.

MORRA, M.; OCCIELLO, E.; GARBASSI, F. **Surface and Interface Analysis**, v.16, p. 412-417, 1990

NAKAMATSU, J. et al. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.13, n.13, p. 753-761, 1999

O, K.W.; KIM, S.H.; KIM, E.A. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p 684-694, 2001.

PAPPAS, D. et al. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p. 4384–4388, 2006.

PENG, M. et al. **Coatings**. V.7, n.123, p. 1-14.

POMIN, E. **Efeito do tratamento a plasma do politetrafluoretileno (PTFE) nas suas propriedades eletrostáticas e superficiais.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências, Campus Experimental de Sorocaba, 2011.

QAYYUM, A. et al. **Journal of Applied Physics**. v. 98, p. n.103303, p. 1-9, 2005.

RANGEL et al. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.26, n.4, p. 165-171, 2007.

RHODES, N.; WILSON, D.; WILLIAMS, R. **Biomaterials**, v.28, p. 4561-4570, 2007.

RYAN, M.E.; BADYAL, J.P.S. **Macromolecules**, v.28, p. 1377-1382, 1995.

SARRA-BOURNET et al. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.39, n.16, 2006.

SHAKHATOV, V.A.; MAVLYUDOV, N.B.; LEBEDEV, Y.A. **High Temperature**, v.51, n.4, p. 551-565, 2013.

SANT'ANA, P.L. **Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba, 2014.

SIMIC, M.G. **Free Radical Mechanisms in Autoxidation Processes** Journal of Chemical Education V. 58 N. 2 Feb 1981

STRABELLI et al. **Polimeros**, v.24, n.5, p. 612-619, 2014.

TAN, B. J. et al. **Investigation of the Surface Chemistry of Teflon. I.** *Langmuir*, v.9, p. 740-748, 1993

THIRY, D. et al. **Thin Solid Films**, v.606, p. 19-44, 2016.

TRZESNIAK, D. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. Dissertação (Mestrado em Física) – USP, Instituto de Física, São Paulo, 2002.

TUZEK, L. et al. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.195, p. 81–95, 2001.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. **Ligação Química**, Disponível em: <<http://www.ufjf.br/quimica/files/2014/08/8-Lig-Quim-En-Lig.pdf>> Acesso em: 04/12/2017.

UNIVERSIDADE DO PORTO. **Polímeros e Materiais Poliméricos**. Disponível em: <<http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>> Acesso em: 17/12/2017.

UNESP. **Ângulo de contato e energia de superfície**. Disponível em: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>> Acesso em: 14/10/2017.

UNICAMP. **Laboratório de Física de Superfícies**. Disponível em: <<https://portal.ifi.unicamp.br/a-instituicao/departamentos/dfa-departamento-de-fisica-aplicada/laboratorio-de-fisica-de-superficies-gfs>> Acesso em: 16/10/2017.

VANDERCASTEELE, N.; REINIERS, F. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, p. 1027-1031, 2004.

VANDERCASTEELE, N.; MERCHE, D.; RENIERS, F. **Surface and Interface Analysis**, v.38, p. 526-530, 2006.

VENDEMIATTI et al. **Surface & Coatings Technology**, v.275, p. 32-40, 2015.

VESEL, A., MOZETIC, M.; ZALAR, A. **Surface and Interface Analysis**, v.40, p. 661-663, 2008.

WIEBECK, H.; SEIXAS, M.V. **Materiais poliméricos de alto desempenho para aplicações na indústria em geral**. Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.tecnologiademateriais.com.br/mt/2012/cobertura_paineis/congresso_pe/apresentacoes/poli1.pdf> Acesso em: 31/08/2017.

WILSON, D. et al. **Surface and Interface Analysis**, v.30, p. 36-30, 2000.

WILSON, D.; WILLIAMS, R.; POND, R. **Surface and Interface Analysis**, v.31, p. 385-408, 2001.

YASUDA et al. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v.14, p. 195-224, 1976.

YASUDA et al. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 15, p. 991-1019, 1977.

YASUDA, T.; GAZICKI, M.; YASUDA, H. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 38**, p. 201-214, 1984.

ZAGONEL, L.F.; BASSO, R.L.O.; ALVAREZ, F. **Plasma Processes and Polymers**. v.4, p. S736-S740, 2007.

ZHU, X.; PU, Y. **Journal of applied Physics D: Applied Physics**, v.43, n. 403001, p. 1-24, 2010.

Trabalho Apresentado

GARCIA, G.P.; RANGEL E. C.; DURRANT, S.F. Nitrogen Plasma Treatment of Polyfluorethylene. **Anais do 2016 Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces**. Kohala Coast, Hawaii, 2016, p. 70.

