



Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Materiais

Rafael Gustavo Turri

**TRATAMENTO EM PLASMAS DE TRICLOROMETANO
PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BORRACHAS DE SILICONE**

SOROCABA

2020

Rafael Gustavo Turri

**TRATAMENTO EM PLASMAS DE TRICLOROMETANO
PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BORRACHAS DE SILICONE**

Tese de Doutorado apresentada como requisito a obtenção do título de doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Steven F. Durrant.

SOROCABA

2020

T961t	Turri, Rafael Tratamento em plasmas de triclorometano para a modificação superficial de borrachas de silicone / Rafael Turri. -- Sorocaba, 2020 108 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba Orientador: Steven Durrant 1. Tratamento a plasma. 2. Triclorometano. 3. Modificação superficial. 4. Borrachas de silicone. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados
fornecidos pelo autor(a).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Tratamento em Plasmas de Triclorometano para a Modificação Superficial de Borrachas de Silicone

AUTOR: RAFAEL GUSTAVO TURRI

ORIENTADOR: STEVEN FREDERICK DURRANT

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Steven Frederick Durrant 
Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – UNESP – Sorocaba

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva
Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru

Prof. Dr. José R.R. Bortoleto
Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – UNESP - Sorocaba

Prof. Dr. Johnny Vilcarromero Lopez
UFScar - Sorocaba

Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva
UFScar – Sorocaba

Sorocaba-SP, 24 de agosto de 2020

A minha Pequena e seu grande coração

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant pela orientação e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Richard Landers pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Bruno Gianelli pelas análises de AFM.

A Prof. Dra. Adriana de Oliveira D. Silva pelo auxílio nas análises de ângulo de contato.

Ao Prof. Msc. Luiz Alberto Balsamo pelo apoio e incentivo.

Ao André Bermudes pela ajuda com as figuras.

Ao Thiago Pazinato pela figura do monômero de silicone.

TURRI, Rafael. **Tratamento em Plasmas de Triclorometano Para a Modificação Superficial de Borrachas de Silicone**. 2020. 108f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2020.

RESUMO

Diversas amostras de borrachas de silicone foram tratadas em plasmas de CHCl_3 em função dos seguintes parâmetros de processo: tempo, potência de radiofrequência aplicada e pressão parcial de CHCl_3 . Os efeitos do tratamento a plasma na modificação superficial da borracha de silicone foram investigados em função do aumento regular de tais parâmetros até um limite de: 75 (s), 150 (W) e 40 (mTorr) de CHCl_3 . Ângulos de contato e energia de superfície foram medidos empregando Goniometria. O tratamento a plasma aumentou a hidrofiliabilidade da borracha de silicone, reduzindo o ângulo de contato com a água de aproximadamente 110° para 23° . Adicionalmente foi estudado o efeito do envelhecimento do tratamento a plasma no ângulo de contato e o fenômeno de recuperação hidrofóbica. Medidas de rugosidade aritmética e quadrática foram tomadas por meio da técnica de Perfilometria. A estrutura química da borracha tratada foi investigada a partir das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização (PM-IRRAS). A composição química das amostras tratadas foi verificada a partir da técnica de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia (EDS). A morfologia das amostras tratadas foi examinada por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM). A análise química quantitativa da superfície das amostras foi obtida por meio de análises de Espectroscopia de Foto Elétrons de Raios-X (XPS). A redução no ângulo de contato superficial é um efeito provocado pela oxidação da superfície da borracha conforme observado nas análises de XPS e na presença de compostos de Si-O_x identificados nas análises de PM-IRRAS. As análises de envelhecimento de ângulo de contato e XPS em atmosfera controlada de argônio revelaram que a oxidação superficial não é um efeito exclusivamente relacionado a exposição do material tratado ao oxigênio do ar atmosférico.

Palavras Chave: tratamento a plasma, triclorometano, borracha de silicone, modificação superficial.

TURRI, Rafael. **Tratamento em Plasmas de Triclorometano Para a Modificação Superficial de Borrachas de Silicone**. 2020. 108f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2020.

ABSTRACT

Series of silicon rubber samples were treated in CHCl_3 plasmas based on process parameters such as: time, radiofrequency power and CHCl_3 partial pressure. The effects of plasma treatment on the superficial modification of the silicone rubber were investigated as a function of steady increase of these parameters until the limit of: 75 (s), 150 (W) and 40 (mTorr) of CHCl_3 . Surface contact angles and surface energies were measured using Goniometry. Surface treatments succeeded in increasing the hydrophilicity of silicone rubber, reducing the water contact angle from approximately 110° to 23° . Additionally, the effect of plasma treatment aging in the contact angle and also the hydrophobic recovery was studied. Measurements of arithmetic and quadratic roughness were carried out using Profilometry. Chemical groups present in the rubber were investigated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Infrared Spectroscopy with Polarization Modulation (PM-IRRAS). The chemical composition of the samples was verified using the Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS). Surface morphology of the treated and untreated specimens was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). A quantitative chemical analysis of the high surface was obtained by X - Ray Electron Spectroscopy (XPS). The reduction in the surface contact angle is an effect caused by the oxidation of the rubber surface as shown by the XPS analyzes and also in the presence of Si-O_x , as identified in PM-IRRAS analysis. The aging of contact angle and XPS analysis from samples placed in a controlled argon atmosphere revealed that surface oxidation is not an exclusive effect related to treated material exposure to oxygen in atmospheric air.

Keywords: plasma treatment, trichloromethane, silicone rubber, surface modification.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura química da borracha de silicone – PDMS.	22
Figura 2 - Ablação química – Etching.	23
Figura 3 - Ablação física – Sputtering.	24
Figura 4 - Ilustração da característica de molhabilidade de uma superfície	26
Figura 5 - Ilustração do ângulo de contato Θ_Y e seus componentes.	27
Figura 6 - Ilustração da aplicação da técnica de perfilometria.	29
Figura 7 - Ilustração dos modos vibracionais de uma molécula ³⁶	31
Figura 8 - Ilustração esquemática de um equipamento de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia.	35
Figura 9 - Ilustração esquemática de um Microscópio Eletrônica de Varredura.	37
Figura 10 - Ilustração esquemática de um Microscópio de Força Atômica.	38
Figura 11 - Ilustração do efeito fotoelétrico.	40
Figura 12 - Ilustração em corte do reator a plasma e fotografia do conjunto.	47
Figura 13 - Fotografia da bomba de vácuo Edwards.	48
Figura 14 - Fotografia do medidor de pressão e da válvula agulha.	49
Figura 15 - Fotografia da fonte de radiofrequência Tokyo Hy-Power RF-300 e do casador de impedâncias MB 300.	49
Figura 16 - Fotografia da cuba de banho ultrassônico Cristófoli SN USC-3881.	50
Figura 17 - Arranjo experimental para tratamentos a plasma com CHCl_3	51
Figura 18 - Modelos de capsulas para acondicionamento das amostras de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3	52
Figura 19 - Detalhe do manômetro instalado junto a linha de argônio com pressão estabelecida em aproximadamente 4 bar.	53
Figura 20 - Goniômetros Ramé-Hart, 100-00 e Krüss DSA25E.	54
Figura 21 - Fotografia do Perfilômetro Veeco.	55
Figura 22 - Fotografia do espectrômetro JASCO FT/IR-410	56
Figura 23 - Fotografia do espectrômetro KSV PMI 550.	57
Figura 24 - Microscópio eletrônico JEOL JSM 6010.	57
Figura 25 - Microscópio de Força Atômica Shimadzu, modelo SPM 9700.	58
Figura 26 - Analisador XPS - VSW HA 100.	59
Figura 27 - Porta amostra com fixação tipo pinça fabricado especificamente para as análises de XPS.	60
Figura 28 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	64
Figura 29 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	65
Figura 30 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	65

Figura 31 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	66
Figura 32 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	66
Figura 33 - Energia superficial calculada pelo método geométrico em função da pressão parcial de CHCl_3 no plasma para amostras de borracha de silicone.	67
Figura 34 - Energia Superficial geométrica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	68
Figura 35 - Energia superficial calculada pelo método geométrico em função da potência aplicada ao plasma para amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3	68
Figura 36 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 ;	69
Figura 37 - Ângulo de contato para vários tempos de envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3	70
Figura 38 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3	71
Figura 39 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3	72
Figura 40 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3	73
Figura 41 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	75
Figura 42 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	75
Figura 43 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	76
Figura 44 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s.	76
Figura 45 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s;	77
Figura 46 - Espectro FTIR / ATR para o substrato de borracha de silicone não tratada a plasma.	79
Figura 47 - Espectros de PM - IRRAS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	81
Figura 48 - Espectros de PM - IRRAS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 com destaque para grupo de hidroxilas Amostra de silicone não tratada;	81
Figura 49 - Concentração (% .at) de C, O e Si obtida por EDS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	83
Figura 50 - Concentração de Cl obtida por EDS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3	83

Figura 51 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 .	85
Figura 52 - Micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 .	86
Figura 53 - Micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 .	89
Figura 55 - Composição elementar (%.at) obtida por XPS para o elemento Cl em amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 .	90
Figura 56 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 .	91
Figura 57 - Ângulo de contato para vários tempos de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 .	92
Figura 58 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 .	93
Figura 59 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para os elementos C, O, Si e Cl em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 .	94
Figura 60 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para os elementos C, O e Si em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 .	95
Figura 61 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para o elemento Cl em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 .	96
Figura 62 - Espectro Si2p (XPS) para amostra de borracha de silicone não tratada e para amostra tratada.	97
Figura 63 - Espectro Si2p (XPS) para amostras de borracha de silicone tratadas a plasma.	98
Figura 64 - Mecanismo de recuperação hidrofóbica da borracha de silicone oxidada após tratamento em plasmas de CHCl_3 .	100

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Ciência do plasma	16
2.2 Polimerização a plasma	17
2.3 Deposição a vapor químico assistido por plasma – (PECVD)	19
2.4 Tratamento a plasma	20
2.5 Breve descrição da borracha de silicone	21
2.7 Técnicas de caracterização	24
2.7.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície	24
2.7.2 Perfilometria e Rugosidade Superficial	28
2.7.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	30
2.7.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	32
2.7.6 Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização – PM-IRRAS	33
2.7.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia – EDS	34
2.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM	36
2.7.9 Microscopia de Força Atômica – AFM	37
2.7.10 Espectroscopia de Foto Elétrons de Raios-X – XPS	38
2.8 Literatura	40
2.8.1 Borrachas de silicone tratadas a plasma	40
2.8.2 Tratamento a plasma de polímeros com compostos clorados	43
2.8.3 Tratamento de elastômeros de silicone em plasmas de argônio e hidrogênio	45
3 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	47
3.1 Equipamentos	47
3.2 Substratos	50
3.3 Limpeza dos substratos	50
3.4 Arranjo experimental para tratamento a plasma	51
3.5 Dispositivos para armazenamento de amostras em atmosfera controlada	51
3.6 Ângulo de Contato e Energia de Superfície	53
3.7 Perfilometria e Rugosidade Superficial	54
3.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	55
3.9 Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização – PM-IRRAS	56
3.10 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia – EDS e Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM	57
3.11 Microscopia de Força Atômica – AFM	58

3.12. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X – XPS	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Tratamento a plasma com CHCl_3	61
4.2 Ângulo de contato	62
4.4 Ângulo de contato com envelhecimento do material após tratamento	69
4.5 Rugosidade	74
4.6 FTIR – PM-IRRAS	78
4.7 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia e Estudos Morfológicos	82
4.8 Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X – XPS	88
4.9 Estudos para amostras de borracha de silicone tratadas e plasma e envelhecidas em atmosfera controlada de argônio	91
4.9.1 Ângulo de Contato	91
4.9.2 Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X	94
4.9.3 Efeitos do tratamento a plasma e recuperação e mecanismo de recuperação hidrofóbica	99
5. CONCLUSÕES	100
6. REFERÊNCIAS	104

1. INTRODUÇÃO

O uso de tratamento a plasma para melhorar propriedades superficiais de polímeros é bem conhecido (OWEN; SMITH, 1994). Entre inúmeros polímeros o silicone se destaca por exibir boas propriedades e uma série de aplicações, tanto na área biomédica como em aplicações industriais. Algumas das aplicações para borracha silicone incluem a sua utilização em próteses vocais e stents para pacientes com problemas respiratórios (COOPER; PEARSON; PATTERSON; TODD *et al.*, 1989), cateteres urinários (FARBER; WOLFF, 1993), lentes de contato (MITTAL, 1983), entre outras. Contudo, a alta hidrofobicidade das borrachas de silicone podem limitar algumas de suas aplicações a despeito de suas favoráveis propriedades mecânicas (EVERAERT; VAN DER MEI; DE VRIES; BUSSCHER, 1995).

O tratamento a plasma é uma alternativa para controlar a alta hidrofobicidade da borracha de silicone. Este tipo de tratamento costuma interagir com a superfície dos materiais sem alterar as propriedades do bulk do material. O tratamento a plasma também costuma alterar as propriedades de adesão de materiais poliméricos que inerentemente possuem baixa energia superficial que resulta em capacidade de adesão pobre e muitas vezes adesão nenhuma (TERPILOWSKI; RYMUSZKA; HOLYSZ; CHIBOWSKI, 2014).

Diversos pesquisadores trabalharam na alteração das propriedades superficiais da borracha de silicone com tratamentos a plasma utilizando compostos como oxigênio, argônio, hélio, dióxido de carbono e nitrogênio com bons resultados. Em todos estes trabalhos nota-se o processo de recuperação hidrofóbica, da superfície dos materiais após certo tempo de tratamento (ANDERSSON; GOLANDER; PERSSON, 1994; EVERAERT;

VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; EVERAERT; VAN DER MEI; DE VRIES; BUSSCHER, 1995; OWEN; SMITH, 1994).

Compostos clorados como CHCl_3 e CCl_4 já foram utilizados com sucesso na modificação de propriedades superficiais de polímeros comerciais como o polipropileno (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994), porém sua aplicação em borrachas de silicone é pouco conhecida. Neste trabalho é investigado o efeito do tratamento a plasma com CHCl_3 na modificação superficial da borracha de silicone, com uma atenção especial ao efeito de oxidação superficial que é analisado sob diferentes técnicas de caracterização disponíveis.

Adicionalmente, o estudo dos fenômenos relacionados a recuperação hidrofóbica da borracha tratada em plasmas de CHCl_3 é considerado a fim de entender o mecanismo deste efeito. Para obter uma melhor compreensão do fenômeno de oxidação superficial, responsável pela redução do ângulo de contato, foram fabricadas capsulas de acondicionamento das amostras tratadas em uma atmosfera rica em argônio.

A contribuição principal deste trabalho está em propor um método eficiente, rápido, com baixo custo relativo e com boa capacidade de repetibilidade para o tratamento da borracha de silicone. Por exemplo, os valores de ângulo de contato medidos para o tratamento a plasma com CHCl_3 num período de 75 segundos foram equivalentes aos resultados obtidos para o tratamento com corona em oxigênio por aproximadamente 1 hora (HILLBORG; GEDDE, 1998). Resultados como esse reforçam que a técnica desenvolvida possui potencial de aplicação em escala industrial.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ciência do plasma

A ciência do plasma é o estudo dos estados ionizados da matéria. O plasma pode ser definido como um gás ionizado ou parcialmente ionizado. O fenômeno de plasma pode ocorrer de maneira natural quando a matéria é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 10.000 °C, resultando em plasmas de gases ou fluídos carregados eletricamente (YASUDA, 1981), porém é possível observar o fenômeno de plasma em temperaturas inferiores a esta.

No planeta Terra é possível observar fenômenos naturais relacionados ao plasma como a aurora boreal que é notada nas regiões polares. A Terra é constantemente bombardeada por partículas vindas do espaço, e em especial do sol, que diariamente expulsa partículas atômicas e Raios-X em todas as direções. Estas partículas atômicas, prótons e elétrons constituem o que chamamos de vento solar. Uma pequena porção das partículas de vento solar interage com o campo magnético da terra e então são guiadas e aceleradas na direção das regiões polares. Estas partículas energéticas colidem então com os átomos presentes na atmosfera do planeta terra resultando em emissões de luz, este fenômeno é conhecido como aurora boreal (BARANOSKI; ROKNE; SHIRLEY; TRONDSEN *et al.*, 2000). O Sol e outras estrelas no universo possuem temperaturas que vão de 5.000 até 70.000 K, ou mais, e por tanto consistem de plasma. O espaço entre as galáxias é também preenchido por plasma (YASUDA, 1981), embora o grau de ionização varie enormemente, dependendo nas condições exatas da região em questão.

Uma definição mais refinada para plasma apresenta o conceito como um complexo gasoso que pode ser composto por elétrons, íons de ambas as polaridades, átomos e moléculas em estado de excitação. Plasmas criados a partir de descargas elétricas são

frequentemente chamados de plasmas de baixas temperaturas. Laboratorialmente plasmas também podem ser gerados a partir de combustão, chamas e reações nucleares controladas (YASUDA, 1981).

O fenômeno de plasma é profundamente influenciado pelas interações entre íons e elétrons na presença de campos magnéticos que podem ser aplicados externamente, ou gerados por um fluxo de corrente criado dentro de equipamentos específicos, em geral chamados de reatores de plasmas. A dinâmica e o entendimento deste tipo de sistema são muitas vezes complexos, o que exigiu a criação de novos conceitos e técnicas (COUNCIL; COMMITTEE, 1995).

2.2 Polimerização a plasma

Segundo Yasuda (YASUDA, 2012) a polimerização a plasma é um processo de preparação de materiais e não um tipo de polimerização. Os materiais formados por polimerização a plasma diferem muito dos polímeros convencionais, portanto constituem um diferente tipo de material. Normalmente a polimerização a plasma envolve a aplicação de descargas elétricas em sistemas de vácuo. Para que a polimerização a plasma possa ocorrer é necessária a presença de compostos orgânicos.

As reações químicas que ocorrem na polimerização a plasma são complexas e as deposições ocorrem em quaisquer superfícies que estejam em contato com a descarga luminosa proveniente das reações de plasma. Para que ocorra a formação de filmes (ou pós) é necessário que monômeros orgânicos ou organometálicos sejam aplicados no processo de formação de plasmas. Os filmes resultantes possuem diversas possibilidades de aplicação, como, por exemplo, a modificação de superfícies enquanto as propriedades

do “bulk” do material são mantidas, ou na obtenção de membranas seletivas aplicadas na purificação de gases e de água em sistemas de osmose reversa (FLAMM; AUCIELLO, 2012).

Algumas das características dos polímeros depositados a plasma são: (i) boa capacidade de adesão em diversos tipos de substratos, incluindo polímeros convencionais, materiais cerâmicos e materiais metálicos; (ii) estrutura química complexa, usualmente amorfo; (iii) composição química não estequiométrica; (iv) espessuras finas, usualmente de 200 nm a 2 μ m.

Na maioria das aplicações práticas de polimerização a plasma, os gases de monômeros são introduzidos no reator de maneira contínua de modo a se estabelecer um fluxo, enquanto isso, a descarga luminosa produzida pelas reações de descarga elétrica consome estes monômeros ao convertê-los em polímeros a plasma. O excedente da reação é removido através do sistema de vácuo (FLAMM; AUCIELLO, 2012).

O mecanismo de formação de descargas luminosas ocorre a partir da exposição dos gases de monômeros a baixas pressões (<10 Torr) a um campo elétrico. A energia é transferida do campo elétrico para os elétrons livres que colidem com as moléculas, eletrodos e outras superfícies. As colisões eletrônicas inelásticas com moléculas geram mais elétrons livres, íons, radicais livres e moléculas em estados excitados, criando um sistema que sustenta as descargas luminosas (FLAMM; AUCIELLO, 2012).

Se a descarga luminosa é gerada por um gás contendo hidrocarbonetos, quando as espécies livres na descarga luminosa atingem as superfícies pode ocorrer o processo de polimerização a plasma, pode ocorrer também a formação de pós. No caso da formação de

filmes, este processo induz a formação de ligações covalentes, o que faz com que este tipo de material possua um alto índice de ligações cruzadas.

2.3 Deposição a vapor químico assistido por plasma – (PECVD)

PECVD (do inglês, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) é uma técnica que utiliza descargas de radiofrequência para produção de filmes poliméricos, mas também pode produzir compostos inorgânicos dependendo da composição química do plasma utilizado.

Nesta técnica, utilizada à décadas (YASUDA, 2012), o plasma é utilizado para possibilitar as reações entre a superfície de eletrodos e compostos em fase gasosa. O plasma ajuda a quebrar moléculas e permite que as reações ocorram em temperaturas mais baixas que no processo CVD (do inglês, Chemical Vapor Deposition) convencional (VOSEN; KERN; KERN, 1991), isto permite que uma gama de materiais diferentes possam receber coberturas e ter suas propriedades superficiais alteradas por meio desta técnica.

No PECVD as moléculas precursoras da reação de plasma ganham energia através de colisões inelásticas gerando espécies reativas que tendem a se recombinar na forma de filmes quando entram em contato com as superfícies expostas ao plasma. Os filmes obtidos por meio desta técnica em geral possuem diversas propriedades das quais se destacam: boa adesão a diferentes tipos de substrato, estrutura química amorfa e contiguidade, ou seja, relativamente sem falhas.

Os parâmetros de processo essenciais a produção de filmes pela técnica de PECVD são o controle da pressão parcial de gases introduzidos no sistema, a magnitude de

potência de radiofrequência utilizada para estimular a formação das descargas luminescentes, e o tempo de exposição do substrato as reações de plasma.

O controle adequado de tais parâmetros permite a utilização desta técnica na otimização de propriedades de diversos tipos de materiais, como por exemplo, na biomedicina onde plasmas de Tetraetilenoglicol foram aplicados para obtenção de superfícies que inibem incrustações e conseqüentemente não permitem a absorção de proteínas (CASTNER; RATNER, 2002). Na indústria eletrônica a técnica de deposição a vapor químico assistido por plasma é aplicada na fabricação de transistores (HIRAI; SEKIGUCHI; MIYATA; KOBAYASHI, 1987). O PECVD também pode ser aplicado na fabricação de camadas de cobertura para membranas seletivas para os gases N_2 e O_2 (KAWAKAMI; YAMASHITA; IWAMOTO; KAGAWA, 1984).

2.4 Tratamento a plasma

Embora possam compartilhar do mesmo arranjo experimental, o tratamento a plasma difere da polimerização a plasma em um aspecto fundamental, não são utilizados monômeros, que tendem a gerar filmes, como precursores da descarga luminescente de plasma. No tratamento a plasma ocorre a modificação superficial de quaisquer materiais expostos ao fenômeno através da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis. No tratamento a plasma podem ser utilizados gases nobres, como o argônio, ou então outros gases como oxigênio, nitrogênio, amônia. Neste projeto o Triclorometano ($CHCl_3$) foi aplicado como precursor do fenômeno de plasma, e embora seja orgânico, não foi possível gerar filmes a partir de plasmas obtidos pela vaporização deste composto. A seção 4 deste trabalho irá apresentar o resultado sistemático do tratamento de borrachas de silicone em plasmas de $CHCl_3$.

No tratamento a plasma a interação das espécies do plasma com a superfície tende a induzir a formação de espécies excitadas e radicais livres, estas interações podem ser aplicadas para diferentes finalidades como, a modificação da superfície de polímeros para aumentar ou diminuir a capacidade de adesão a outros materiais (BISMARCK; BROSTOW; CHIU; HAGG LOBLAND *et al.*, 2008).

Outro exemplo do efeito do tratamento a plasma em polímeros comerciais foi relatado por Svirachev e Tabaliov (SVIRACHEV; TABALIOV, 2005), no tratamento de politereftalato de etileno (PET) em plasmas de Ar, O₂, CF₄ e CF₄Cl₂, onde o ângulo de contato com a água foi reduzido de ~67°, sem tratamento, para ~8° no tratamento com O₂. Um efeito similar de redução do ângulo de contato é relatado neste projeto.

2.5 Breve descrição da borracha de silicone

A borracha de silicone, foco principal deste trabalho, é composta quase que exclusivamente de polidimetilsiloxano, mais conhecido pela sigla PDMS. Este material vem sendo amplamente utilizado em diversas aplicações desde os anos de 1960. As principais aplicações da borracha de silicone incluem a fabricação de moldes de borracha, adesivos repelentes a água, cosméticos, equipamentos de encapsulamento elétrico e etc. As principais propriedades de interesse são: estabilidade térmica, boa resistência a radiação ultravioleta, alta permeabilidade a gases e boa estabilidade ao cisalhamento (KUO, 1999)

O silicone é composto em geral de cargas de sílica amorfa e de alumina tri-hidratada que é adicionada como retardante de chama e também por conferir resistência dielétrica ao material. Os oligômeros de PDMS são usualmente obtidos a partir da hidrólise do dimetildiclorossilano seguido por reações de condensação (CLARSON; SEMLYEN, 1993).

O processo de reticulação das cadeias poliméricas pode ocorrer em temperaturas acima de 100 °C pela decomposição de peróxidos em radicais livres ou em temperatura ambiente através da condensação de grupos de silanol, ou por reações de hidrólise de grupos vinílicos catalisados por um metal nobre como a platina. A Figura 1 apresenta a estrutura química da borracha de silicone.

Segundo Fearon, as propriedades superficiais da PDMS podem ser estruturadas em três características principais: (i) Baixa força intermolecular dos grupos metílicos; (ii) Grande flexibilidade da estrutura da siloxano; (iii) Alta resistência das ligações de siloxano (FEARON, 1990).

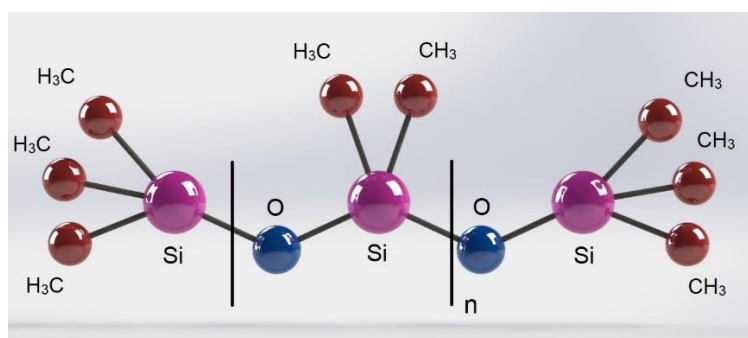


Figura 1 - Estrutura química da borracha de silicone – PDMS.

2.6 Processos de ablação

O foco principal deste trabalho é o estudo dos efeitos do tratamento a plasma com CHCl_3 , porém, é importante salientar que existem mecanismos de remoção de materiais, conhecidos como ablação, este fenômeno pode ocorrer quando trabalhamos com plasmas de CHCl_3 .

Os dois principais mecanismos de ablação são o *etching*, que é um processo químico, e o *sputtering*, que é um processo físico. O *etching* ocorre quando existe a

combinação química entre átomos presentes na superfície do material exposto a reação de plasma e átomos presentes no plasma. Um exemplo da ocorrência deste mecanismo está no tratamento de polímeros, materiais formados principalmente por hidrocarbonetos (C – H), com plasmas ricos em oxigênio (O). Nesta condição o O presente no plasma, que é muito reativo, tende a se combinar com os átomos de C presentes na superfície do polímero, formando compostos voláteis como CO e CO₂, que são então removidos pelo sistema de exaustão do reator.

O mecanismo de *etching* vem sendo amplamente utilizado para alterar as propriedades de adesão de diversos materiais a substâncias orgânicas, a partir da modificação de propriedades como molhabilidade e rugosidade (FLAMM; AUCIELLO, 2012). A Figura 2 apresenta uma representação deste processo de remoção química de compostos presentes no plasma.

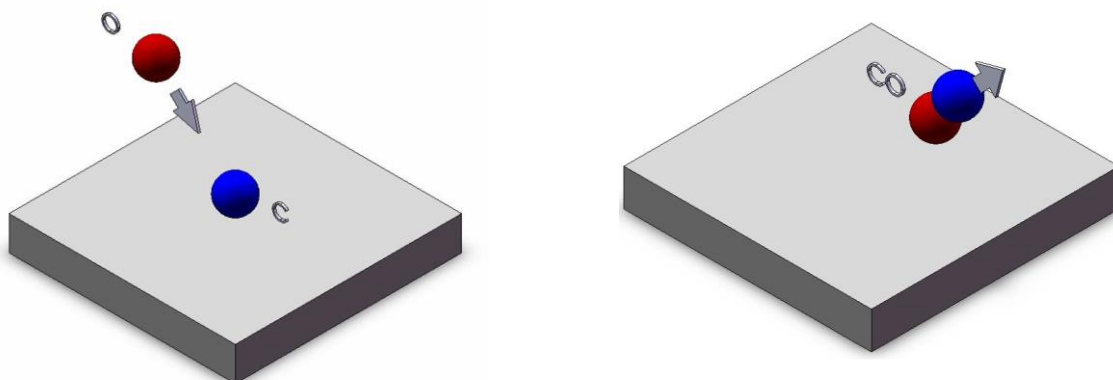


Figura 2- Ablação química – Etching. Átomos de carbono na superfície do material sendo removidos pela combinação química com átomos de O presentes no plasma.

Já o mecanismo de ablação física, *sputtering* ocorre através do processo de transferência de energia entre os átomos presentes na superfície do material e entre íons do plasma. Neste caso não existe combinação química, uma vez que os íons presentes

no plasma são acelerados em direção aos átomos da superfície de modo a ejetá-los para a fase gasosa.

Coberturas industriais vem sendo fabricada a partir de processos de produção que envolvem o mecanismo de *sputtering*, como por exemplo, coberturas resistentes ao desgaste, coberturas com baixo coeficiente de atrito, coberturas resistentes a corrosão, entre outras (KELLY; ARNELL, 2000).

Um exemplo do mecanismo de *sputtering* pode ser notado mais uma vez no tratamento a plasma de polímeros, desta vez em plasmas de argônio, onde os íons positivos Ar^+ transferem energia para átomos da superfície do substrato ocasionando a remoção de átomos de carbono presentes no polímero. A Figura 3 apresenta um modelo do mecanismo de *sputtering*.

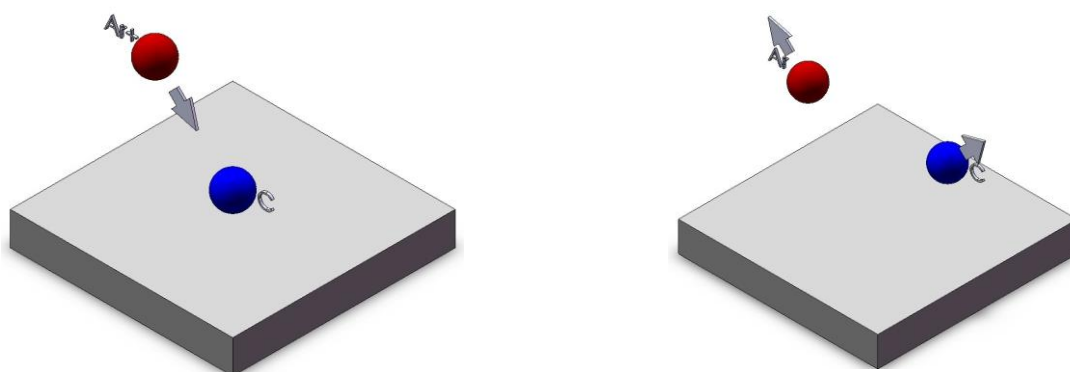


Figura 3 - Ablação física – Sputtering. Átomos de carbono na superfície do material sendo removidos fisicamente por íons de Ar presentes no plasma.

2.7 Técnicas de caracterização

2.7.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Ângulo de contato é a medida tomada entre a tangente da gota de um líquido e a superfície na qual a gota é depositada. Esta técnica de medição permite a interpretação e a caracterização da afinidade do líquido com a superfície de interesse estudada e é

utilizada, por exemplo, em diversas áreas da ciência como: (i) nanotecnologia, na caracterização de materiais super-hidrofóbicos, ou seja com baixíssima molhabilidade, estas estruturas visam obter o efeito da folha de lótus, obtendo o atributo de autolimpeza; (ii) semicondutores, medidas de ângulo de contato são aplicadas para verificação da eficácia da limpeza a plasma na fabricação de wafers de silício; e (iii) indústria têxtil, no desenvolvimento de fibras e tecidos com características de impermeabilidade (RAMÉ-HART, 2019).

Quando a gota de um líquido entra em contato com a superfície de um material as seguintes situações extremas podem ocorrer. (i) formação de gota esférica indicando a falta de afinidade entre o líquido e a superfície do líquido pela superfície; e (ii) o espalhamento completo da gota do líquido na superfície do material indicando que ele é receptivo ao líquido. Na maioria dos casos o que ocorre é uma situação intermediária aos exemplos apresentados. Uma outra maneira de expressar esta ideia é que sempre haverá certa adesão entre qualquer líquido com qualquer sólido (ZISMAN, 1964).

A característica que relaciona a baixa ou alta afinidade de um líquido com uma superfície qualquer é chamada de molhabilidade. A Figura 4 apresenta três situações possíveis para um líquido depositado em uma superfície representando a característica de molhabilidade.

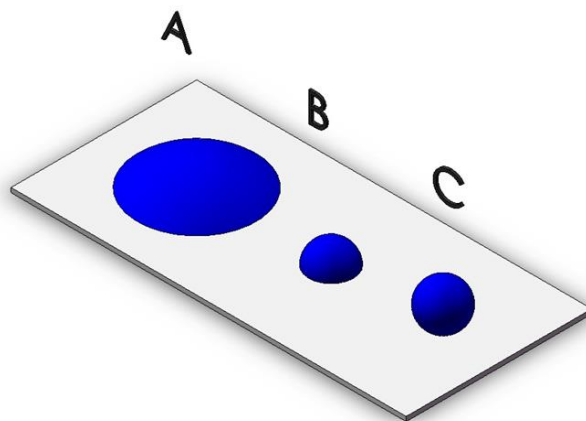


Figura 4 - Ilustração da característica de molhabilidade de uma superfície onde notam-se as possibilidades:
A – Completamente hidrofílica; B - Parcialmente hidrofílica / hidrofóbica; e
C – Completamente hidrofóbica.

Na figura acima notamos que se na interação entre a gota do líquido e a superfície o ângulo de contato $\Theta = 0$, temos uma superfície hidrofílica, se a interação entre os meios apresenta um ângulo de contato onde $0 < \Theta < \pi/2$, temos uma superfície parcialmente hidrofílica e parcialmente hidrofóbica, e finalmente, se o ângulo de contato entre a gota e a superfície é de $\Theta \geq \pi/2$, temos uma superfície hidrofóbica.

As medidas de ângulo de contato podem ser utilizadas para estimar as tensões interfaciais entre sólido – vapor e sólido – líquido. Considerando uma condição de equilíbrio entre a gota de um líquido, a superfície que está sendo analisada e o vapor de ar que circunda este sistema, o ângulo de contato é medido a partir do balanço entre as três tensões interfaciais que estão envolvidas neste processo. A equação que organiza este sistema é a equação de Young, onde temos:

$$\gamma_{lv} \cos \Theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Nesta equação Θ_Y é o ângulo de contato, γ_{lv} é a tensão interfacial líquido – vapor, γ_{sv} é a tensão interfacial sólido - vapor e γ_{sl} é a tensão interfacial sólido líquido (KWOK; NEUMANN, 1999). A Figura 5 ilustra esta condição de equilíbrio e seus componentes.

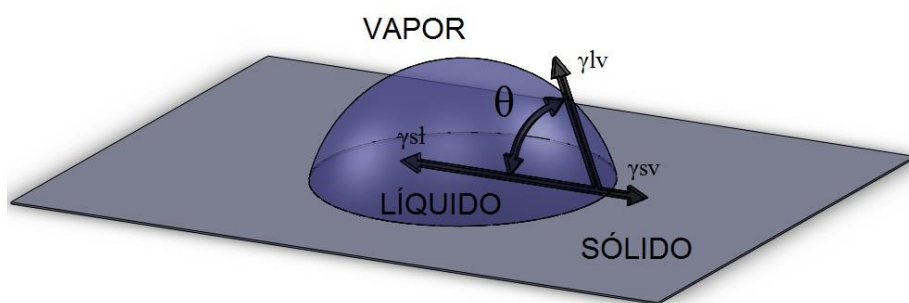


Figura 5 - Ilustração do ângulo de contato θ e seus componentes, γ_{lv} tensão interfacial líquido – vapor, γ_{sv} tensão interfacial sólido - vapor e γ_{sl} tensão interfacial sólido líquido.

A partir das medidas de ângulo de contato é possível calcular também a energia superficial dos materiais. Segundo Girifalco e Good um dos maiores desafios da química de superfície é medir e calcular as propriedades de interface, em particular a energia superficial total e a energia livre (GIRIFALCO; GOOD, 1957).

O conceito de energia de superfície pode ser melhor compreendido quando se pensa na adesão entre materiais. Quanto maior a energia superficial envolvida, maior a capacidade de adesão de um material. Por exemplo, pensando na interação entre um sólido e um líquido, os átomos e moléculas de um determinado líquido em contato com um sólido movem-se livremente procurando encontrar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um local onde as forças atrativas e repulsivas estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas presentes na superfície do material, por encontrarem-se em uma região de maior energia, experimentam apenas as forças dirigidas para dentro do líquido. A diferença entre as energias na superfície e no interior do material são chamadas de tensão interfacial ou energia de superfície.

Segundo Bhattacharya et al, as medidas de ângulo de contato são o método ideal para caracterizar a propriedade de molhabilidade superficial e são amplamente empregadas em

estudos técnicos de perda e recuperação hidrofóbica de borrachas de silicone, alvo deste estudo (BHATTACHARYA; DATTA; BERG; GANGOPADHYAY, 2005).

2.7.2 Perfilometria e Rugosidade Superficial

Com o desenvolvimento tecnológico de técnicas de medição e computação digital tornou-se possível a medição e descrição da forma das superfícies. Segundo Poon e Bhushan (POON; BHUSHAN, 1995) as técnicas de medição superficial podem ser divididas em duas grandes categorias, as técnicas onde não há contato do equipamento de medição com a amostra medida, e as técnicas de contato, onde se encaixa a técnica de perfilometria.

O Perfilômetro é um equipamento de medição que pode ser utilizado para obter a espessura de filmes finos em escala nanométrica, mas também pode ser utilizado para obter informações sobre a rugosidade superficial de diversos tipos de materiais. Adicionalmente no processo de polimerização a plasma, as medidas de espessura dos filmes podem ser utilizadas para calcular a taxa de deposição dos filmes a partir da equação:

$$R = h / t \quad (2)$$

Na equação acima R representa a taxa de deposição que é medida a partir da razão entre h , que é a medida da espessura dos filmes obtida pela técnica de perfilometria e t , que é o tempo de deposição dos filmes, geralmente medido em segundos.

As medições de espessura e rugosidade são tomadas a partir da leitura de um sensor do tipo cantilever fabricado com uma esfera de diamante de 10 μm de diâmetro em sua extremidade. Este sensor se desloca longitudinalmente pelo substrato analisado ou até encontrar a superfície entre filme e substrato no caso de deposição polimérica a plasma. O sensor reconhece quaisquer diferenças de altura no perfil do material medido gerando

sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta de cantilever, estes sinais são amplificados e convertidos em sinais digitais que são posteriormente analisados pelo software do equipamento.

Para medições de filmes finos em geral aplica-se uma fita do tipo Kapton (Poliamida – 3M) nos substratos que receberão a deposição a plasma. Após a polimerização esta fita é removida, deixando em seu lugar um degrau entre a base do substrato e o filme depositado. Esta diferença de altura é medida e tomada como a espessura do filme. A Figura 6 apresenta o princípio de funcionamento desta técnica para um conjunto entre substrato e filme hipotético com suas espessuras relativas. Em medições reais, como as tomadas neste projeto e apresentadas na seção 4.5 são utilizados substratos com dimensões aproximadas de 20 mm x 10 mm e espessura de 3 mm aproximadamente.

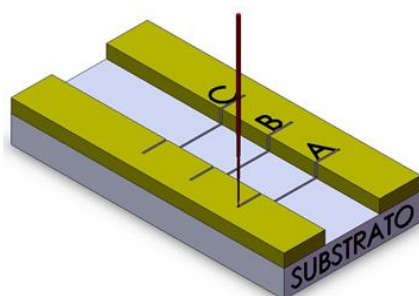


Figura 6 - Ilustração da aplicação da técnica de perfilometria para a medição de espessura de um filme polimérico depositado a plasma. Em destaque as três medições da ponta de cantilever.

As medições de rugosidade também são obtidas pela ponta de cantilever que registra quaisquer “picos” e “vales” presentes no material analisado, fornecendo assim, um gráfico das medidas. São tomadas as medidas de rugosidade utilizando dois métodos distintos, a rugosidade quadrática e a rugosidade aritmética.

2.7.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho tem como objetivos principais: (i) determinar quais moléculas estão presentes na amostra que está sendo analisada; (ii) comparar duas amostras distintas e determinar se elas pertencem ao mesmo material através da comparação de espectros; e (iii) determinar qual é a concentração de moléculas na amostra que está sendo analisada (SMITH, 2011).

Estes objetivos são atendidos a partir da observação e investigação de bandas de absorção características de grupos químicos. As principais vantagens dessa técnica são: técnica relativamente fácil e rápida de ser operada, relativamente barata e os espectros são ricos em informações técnicas. Como algumas desvantagens pode-se destacar: não consegue detectar certas moléculas ou misturas de compostos e água (SMITH, 2011).

O princípio de funcionamento de um espectrômetro infravermelho é que à medida que uma amostra recebe a radiação, ela só absorverá a luz quando a radiação incidente emitida pelo espectrômetro coincidir exatamente com a energia de vibração de um grupo químico presente no material. A espectroscopia de absorção no infravermelho está associada com os níveis de energia de vibração molecular, que mudam o momento de dipolo durante a sua vibração (KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998).

A identificação dos compostos químicos ocorre obedecendo ao princípio de que as ligações químicas possuem frequências de vibração específicas, estas frequências podem variar em função da geometria das moléculas, do comprimento das ligações e das massas dos átomos envolvidos. Na prática a energia absorvida do feixe incidente faz com que molécula do composto que está sendo analisado seja promovida para níveis vibracionais de maior energia, neste momento a energia do feixe incidente é atenuada para um

respectivo comprimento de onda, gerando o que graficamente chamamos de banda de absorção.

Com o avanço da pesquisa científica as bandas de absorção foram atribuídas a grupos funcionais de compostos e então sumarizadas em tabelas de referência (FLEMING; WILLIAMS, 1966). Materiais de referência como este foram utilizados para caracterizar os compostos presentes neste trabalho.

Os modos vibracionais moleculares podem ser de estiramento, ou seja, deformação axial, ou de deflexão, também conhecido como deformação angular. As vibrações moleculares também podem ser simétricas ou assimétricas. Os tipos de vibração possíveis (BANWELL; MCCASH, 1994) são apresentadas na Figura 7.

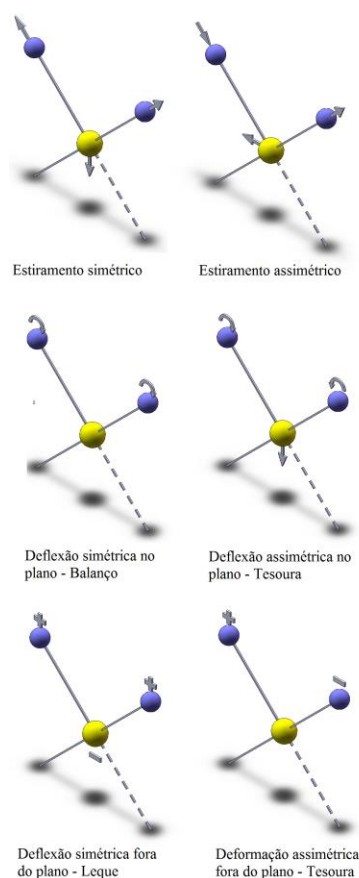


Figura 7 - Ilustração dos modos vibracionais de uma molécula (BANWELL; MCCASH, 1994).

2.7.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR (do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectrometry) é apenas uma variação da Espectrometria no Infravermelho. As principais vantagens desta técnica em relação a técnica convencional são maior rapidez de análise, melhor sensibilidade e precisão na medição dos números de onda e melhor relação sinal / ruído. As desvantagens são a dificuldade na medição de picos de vapor d'água e dióxido de carbono (BANWELL; MCCASH, 1994).

Segundo Smith (SMITH, 2011), o componente principal de um espectrômetro FTIR é um dispositivo óptico chamado interferômetro. O interferômetro, ou medidor de interferência, mede o padrão de interferência entre dois feixes de luz. O interferômetro é composto por um jogo de espelhos e um divisor de feixe. Os feixes de luz, após divididos, percorrem caminhos distintos e depois são recombinados em um feixe. A diferença entre os caminhos óticos gera interferências construtivas e destrutivas, estes sinais são utilizados para formar um interferograma (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

O interferograma é decodificado a partir de uma técnica matemática chamada transformada de Fourier. Esta técnica provê a intensidade da radiação infravermelha para cada frequência separadamente. A transformada de Fourier é executada pelo computador do espectrômetro e produz um gráfico contendo o percentual de transmitância em função do número de onda (SMITH, 2011).

A técnica utilizada para a análise das amostras de borracha de silicone neste projeto foi a técnica de Reflexão Total Atenuada – ATR (do inglês, Attenuated Total Reflection) que é um método de análise de espectroscopia no infravermelho utilizado para compostos sólidos. Consiste de um porta-amostra específico para este tipo de análise, onde as

amostras são pressionadas na direção de um cristal de diamante que recebe a radiação infravermelha e a direciona à superfície analisada. A técnica ATR de grupos e de moléculas específicas localizados na superfície de 1 até 10 μm . Um cuidado que deve ser tomado ao analisar amostras de borracha de silicone é efetuar a limpeza do cristal entre as leituras, pois pode ocorrer uma contaminação da superfície do cristal por moléculas de baixa massa molar (KIM; CHERNEY; HACKAM; RUTHERFORD, 1994).

2.7.5 Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho – IRRAS

A Espectroscopia de Reflexão - Absorção no Infravermelho – IRRAS (do inglês, Infrared Reflectance - Absorbance Spectroscopy) é uma técnica utilizada para medir a intensidade do feixe incidente refletida pela amostra a ser analisada que foi preparada sob condições específicas.

Nesta técnica são utilizados substratos com capacidade de refletir o feixe de infravermelho, como lâminas de vidro recobertas com alumínio ou amostras de aço inoxidável polido. A aplicação desta técnica permite o estudo de absorções de quaisquer finas camadas depositadas em uma superfície metálica, como óxidos, por exemplo, e também de quaisquer filmes depositados mecânica ou termicamente (GREENLER, 1966).

2.7.6 Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização – PM-IRRAS

A Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização – PM-IRRAS (do inglês, Polarization Modulation – Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy) é uma técnica que tem como objetivo aprimorar a capacidade de detecção de grupos vibracionais. O princípio básico da técnica PM-IRRAS é combinar as condições experimentais da técnica

IRRAS com a modulação de polarização através de um modulador fotoelástico (BUFFETEAU; DESBAT; BLAUDEZ; TURLET, 2000). Uma das vantagens do uso de luz polarizada e ângulos rasantes na técnica de PM-IRRAS é que esta metodologia permite uma caracterização de compostos próximos a superfície do material, diferentemente da técnica convencional.

A técnica PM-IRRAS vem sendo utilizada com sucesso para obter espectros vibracionais de moléculas absorvidas em superfícies metálicas, filmes ultrafinos, e filmes fabricados pela técnica Langmuir-Blodgett (LB). Nestes estudos a técnica permite a caracterização das espécies superficiais e a aquisição de informações sobre a orientação molecular (BUFFETEAU; DESBAT; BLAUDEZ; TURLET, 2000).

Contudo, o sinal de PM-IRRAS é mais difícil de interpretar e a análise qualitativa é mais complexa quando comparada a técnica de IRRAS. Outra limitação reside no fato de que a técnica compreende uma faixa de aplicação que vai de 4.000 até 800 cm^{-1} , fato este que impede a caracterização de compostos encontrados em faixas inferiores a 800 cm^{-1} , como é o caso de ligações C-Cl.

2.7.7 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia – EDS

A Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia – EDS (do inglês, X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) foi desenvolvida no final da década de 1960 e rapidamente encontrou aplicação em instrumentos que utilizam feixes de elétrons devido a rapidez na captação de dados e informações sobre os materiais (GOLDSTEIN; JOY; ROMIG JR, 2013).

A EDS encontra aplicações no controle de qualidade e na análise e desenvolvimento de diversas indústrias incluindo, por exemplo, semicondutores, computadores, polímeros, papel e celulose e etc. A EDS também vem sendo aplicada na medicina para a análise de sangue, tecidos, ossos e órgãos. Outros ramos científicos também utilizam a técnica como arqueologia, oceanografia e análises forenses (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

As vantagens na utilização desta técnica são rapidez na captação dos dados, boa eficiência do sistema de detecção e fácil interação com equipamentos existentes. As desvantagens são baixa energia de resolução para os picos e limitações na taxa de sinal de entrada devido ao processamento de pulsos (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

A Figura 8 apresenta o funcionamento da técnica onde uma fonte de radiação de alta energia emite elétrons que interagem com amostra que está sendo analisada ionizando seus os átomos. Esta ionização da amostra provoca a emissão de Raios-X. Os Raios-X emitidos pela amostra passam através de uma janela de difratado-lítio silício, Si (Li), e são então absorvidas pelo cristal do detector. A energia dos Raios-X é então processada, amplificada (AMP) e convertida em sinal digital por um analisador multicanal ou MCA (do inglês Multichannel Analyzer) para ser finalmente exibida como um histograma do número de fótons *versus* energia (GOLDSTEIN; JOY; ROMIG JR, 2013).

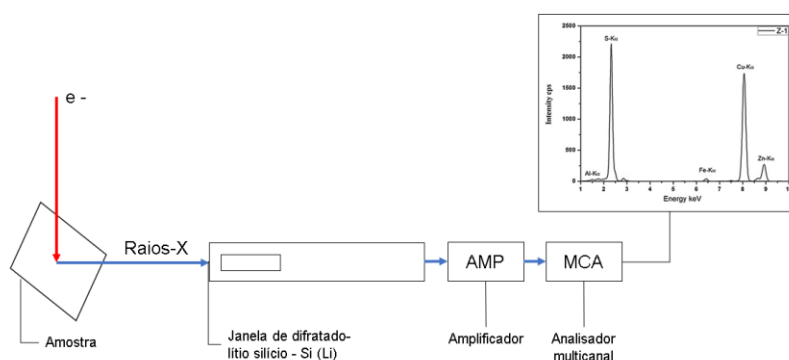


Figura 8 - Ilustração esquemática de um equipamento de Espectroscopia de Raios-X por dispersão em Energia.

2.7.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM (do inglês, Scanning Electron Microscopy) é em geral a primeira técnica analítica escolhida para observar as características de um material quando um microscópio ótico não é capaz de fornecer a ampliação necessária. A técnica possui uma capacidade de ampliação que pode variar de 10x até 300.000x. Não é considerada uma técnica destrutiva, embora o feixe de elétrons utilizado na varredura da amostra possa causar alguns danos à superfície do material dependendo das energias aplicadas (GOLDSTEIN; JOY; ROMIG JR, 2013).

O princípio de funcionamento consiste de uma fonte geradora, em geral um filamento de tungstênio, que cria um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra que está sendo analisada. O feixe é focalizado na amostra por meio de lentes eletromagnéticas. À medida que os elétrons penetram a superfície do material, um número de reações ocorre em resultado da emissão de fótons e elétrons da superfície. Uma fração dos elétrons emitidos é coletada pelos detectores do equipamento sendo usada para modular o brilho em um tubo de raios catódicos (REIMER, 2013).

As micrografias eletrônicas obtidas por meio da amplificação do sinal capturado pelos detectores podem ser geradas de três formas distintas: por elétrons secundários, por elétrons retroespalhados e por mapas elementares de Raios-X. Elétrons secundários e retroespalhados são convencionalmente separados de acordo com as suas energias, sendo que a energia dos elétrons secundários é menor. A resolução da imagem depende da energia com que estes elétrons atingem o detector (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992). A Figura 9 apresenta uma ilustração esquemática do Microscópio Eletrônico de Varredura.

As amostras destinadas a análises de Microscopia eletrônica de varredura devem ser compatíveis com sistemas de vácuo. Adicionalmente se as amostras forem compostas por um material isolante é necessário recobri-las com uma camada de filme de carbono ou outro metal, como o ouro, por exemplo. Geralmente estas coberturas tem dimensão aproximada a 10 nm e são importantes para evitar distorções de leitura (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

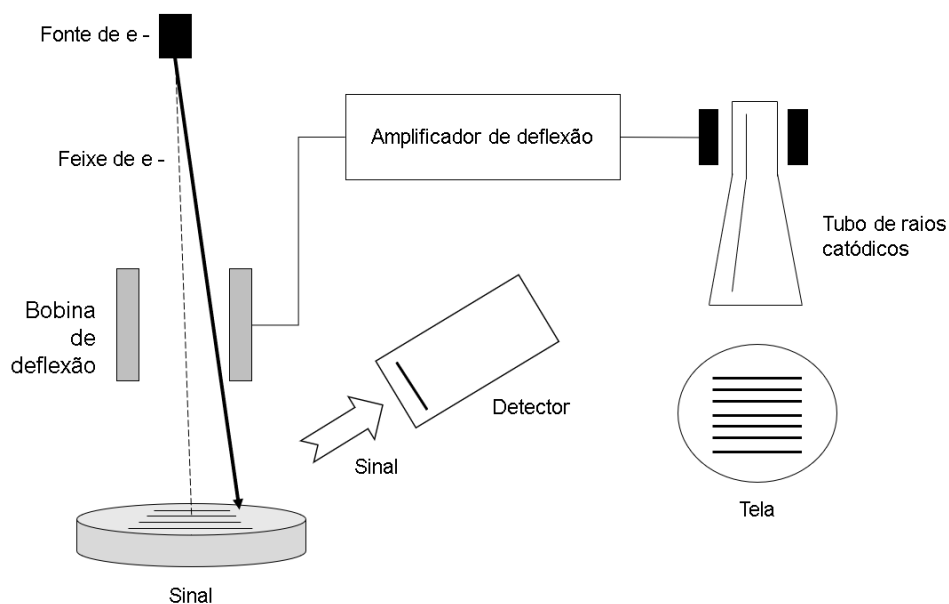


Figura 9 - Ilustração esquemática de um Microscópio Eletrônica de Varredura.

2.7.9 Microscopia de Força Atômica – AFM

A Microscopia de Força Atômica – AFM (do inglês, Atomic Force Microscopy) é uma técnica de caracterização do tipo varredura onde uma ponteira, em geral fabricada em silício é montada em uma haste flexível, chamada de cantilever. Quando a ponteira passa a varrer a superfície da amostra ocorrem interações atrativas e repulsivas a alguns angstroms de distância da amostra. Estas forças de van der Waals entre os átomos da amostra e a ponteira provocam a deflexão do cantilever. A magnitude desta deflexão

depende dos seguintes fatores: tipo de amostra analisada, distância entre a ponteira e a amostra e tipo de ponteira utilizada (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

O microscópio de força atômica utiliza um transdutor piezoelétrico para reproduzir e amplificar a movimentação gerada entre a ponteira e a amostra. Na porção superior do equipamento existe um jogo de espelhos que tem como objetivo guiar um feixe de laser que reproduz a movimentação gerada no cantilever. O feixe de laser passa através do jogo de espelhos até alcançar um fotodetector, este sinal é detectado, amplificado e transformado em sinais elétricos que são processados por um computador e convertidos em imagens topográficas (GIESSIBL, 2003). A Figura 10 apresenta uma ilustração deste sistema.

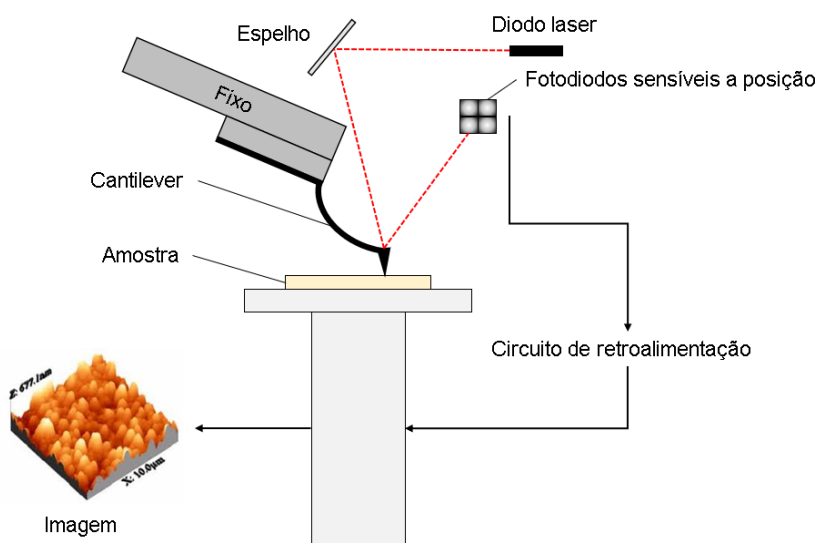


Figura 10 - Ilustração esquemática de um Microscópio de Força Atômica.

2.7.10 Espectroscopia de Foto Elétrons de Raios-X – XPS

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X – XPS (do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) é uma técnica de caracterização superficial não destrutiva destinada a análise química quantitativa. A técnica baseia-se no efeito fotoelétrico que foi

satisfatoriamente explicado em 1905 por Albert Einstein. Na década de 1960 os trabalhos pioneiros da equipe de Kai Siegbahn desenvolveram a técnica analítica baseada neste efeito (SIEGBAHN; NORDLING, 1967).

É uma técnica de caracterização capaz de detectar todos os elementos da tabela periódica com exceção do hidrogênio (H) e do hélio (He). É utilizada para análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas, embora a maioria dos equipamentos disponíveis seja projetada para análise de sólidos. Pode ser aplicada em uma gama de materiais como materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos, semicondutores e também materiais de interesse biológico (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992).

Na técnica de XPS a amostra é irradiada por um feixe de Raios-X com energia previamente conhecida. Este feixe arranca átomos da superfície do material, o detector do equipamento mede a energia cinética dos átomos que foram ejetados, possibilitando a identificação dos compostos presentes na amostra. Segundo o princípio do efeito fotoelétrico à medida que a energia de um feixe de Raio-X pode ser conhecida, a energia de ligação dos elétrons ejetados pelo feixe também pode ser conhecida utilizando a seguinte equação (NASCENTE, 2008):

$$E_k = h\nu - E_B \quad (3)$$

onde E_k é a energia cinética do fotoelétron, $h\nu$ é a energia de um fotoelétron de Raio-X incidente e E_B é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de vácuo (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992). A caracterização dos elementos químicos presentes no material que está sendo estudado, é a determinação da energia de ligação BE . Uma vez que esta

energia de ligação é uma característica intrínseca do orbital no qual o elétron foi emitido, sua identificação permite a conhecer quais elementos químicos e ligações estão presentes na amostra. A Figura 11 é uma ilustração do efeito fotoelétrico onde um elétron do átomo de oxigênio é ejetado.

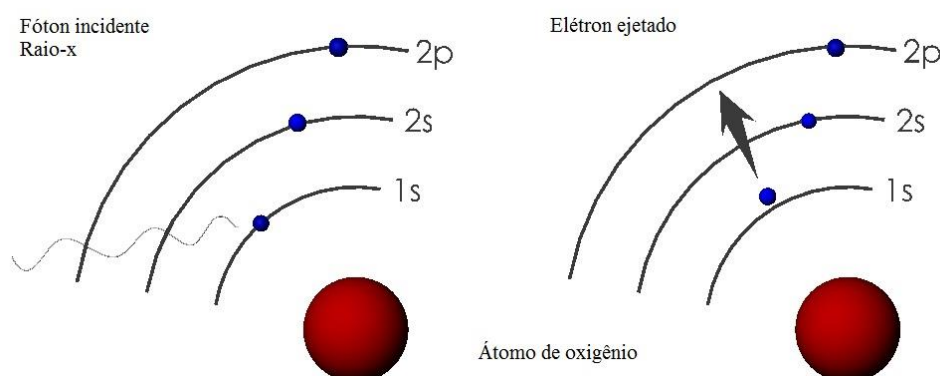


Figura 11 - Ilustração do efeito fotoelétrico para emissão de um elétron do átomo de oxigênio.

2.8 Literatura

Os artigos científicos apresentados a seguir fazem parte da revisão bibliográfica relevante para este projeto. O tratamento a plasma de borrachas de silicone foi amplamente estudado até a década de 1990 com o objetivo de aumentar a aplicação do material em dispositivos eletrônicos e isolantes elétricos. Tais artigos explicam bem fenômenos como a recuperação hidrofóbica dos materiais expostos a plasma ou descargas elétricas. Não foram encontrados na literatura recente artigos científicos relacionados a este assunto ou ao tratamento de borrachas de silicone com triclorometano.

2.8.1 Borrachas de silicone tratadas a plasma

Nos anos 90 Everaert e sua equipe trabalharam na modificação superficial de borrachas de silicone de grau médico usando descargas de plasma de gases como oxigênio, argônio,

dióxido de carbono e amônia (EVERAERT; VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; EVERAERT; VAN DER MEI; DE VRIES; BUSSCHER, 1995). Para verificação das propriedades obtidas foram realizadas análises de ângulo de contato e XPS. Após o tratamento a plasma as amostras foram armazenadas por 3 meses a fim de se avaliar a recuperação hidrofóbica.

É conhecido que o tratamento a plasma tende a melhorar a molhabilidade da superfície de polímeros. Contudo, as superfícies tratadas a plasma em geral não são estáveis, de modo que a superfície hidrofílica criada durante o tratamento é perdida depois de certo tempo. Neste artigo o fenômeno de perda da hidrofilicidade obtida durante o tratamento a plasma é chamada de “recuperação hidrofóbica” e é atribuída em geral aos seguintes fatores:

- (i) Reorientação de grupos superficiais hidrofílicos para fora da superfície;
- (ii) Migração das cadeias poliméricas tratadas da superfície para o bulk do material;
- (iii) Migração de cadeias poliméricas não tratadas do bulk para a superfície do material;
- (iv) Condensação de silanos superficiais impedindo a reorientação das cadeias;
- (v) Mudanças na rugosidade superficial;
- (vi) Contaminações externas da superfície do polímero.

Obviamente as condições de armazenagem bem como a temperatura afetam a cinética do grau de recuperação hidrofóbica da superfície do polímero tratado a plasma.

Borrachas de silicone podem ser utilizadas para uma variedade de aplicações biomédicas e industriais. Por exemplo, para próteses vocais, cateteres urinários, e materiais de revestimento. Melhorar a capacidade de adesão de borrachas de silicone é de interesse

científico pois a alta hidrofobicidade inerente do material limita certas aplicações, apesar de suas propriedades mecânicas favoráveis. O tratamento a plasma de borrachas de silicone pode afetar a hidrofobicidade do material e sua capacidade de ligação a outros materiais sem afetar as propriedades do bulk do material.

A natureza transiente do tratamento a plasma limita muito a sua aplicação prática. Frequentemente é possível embalar materiais que foram tratados a plasma numa linha de produção, mas em muitas aplicações biomédicas, como implantes, lentes de contato, não é possível tratar o material imediatamente antes da sua utilização. Por isso permanece o desafio de minimizar a “recuperação hidrofóbica” de materiais a plasma tanto quanto for possível.

As amostras foram preparadas a partir de placas de silicone com espessuras de 1 e de 2,8 mm respectivamente. O tratamento a plasma ocorreu em uma câmara cilíndrica de quartzo de 8 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento acoplada indutivamente e operando 13,56 MHz, os parâmetros do tratamento foram: pressão parcial de gases de 3,7 Torr, tempo de tratamento de 60 s e potência de 50 W. Foram utilizados os seguintes gases como precursores do plasma: Oxigênio; argônio; dióxido de carbono e amônia.

As análises de ângulo de contato demonstraram que o tratamento a plasma foi eficaz na redução do ângulo de contato para todos os gases estudados atingindo valores de aproximadamente 30° para o tratamento com oxigênio e 25° no tratamento com argônio. Também foi observado o efeito de recuperação hidrofóbica depois do envelhecimento do tratamento inicial.

As análises de XPS revelaram que o teor de carbono tende a diminuir ao passo que o teor de silício e de oxigênio tende a aumentar como efeito do tratamento a plasma. No caso

do carbono os teores encontrados foram, 51,5% para a amostra sem tratamento, 42,6% para o tratamento com oxigênio, 38% para o argônio, 29,8% para o dióxido de carbono e 27,5% para a amônia.

2.8.2 Tratamento a plasma de polímeros com compostos clorados

Inagaki e sua equipe produziram trabalhos sobre o tratamento a plasma de filmes de polipropileno com compostos clorados (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994). O objetivo foi modificar as propriedades de adesão do material. Por ser um polímero hidrofóbico, o polipropileno não tem boa capacidade de adesão a outros polímeros, metais ou materiais cerâmicos. Convencionalmente uma alternativa para melhorar as propriedades de adesão do polipropileno é torná-lo mais hidrofílico. Os processos convencionais de modificação superficial são: aplicação de primers a base de compostos clorados e oxidação superficial por meio de plasmas de Corona.

O tratamento a plasma de polímeros apresenta vantagens interessantes em relação aos processos convencionais, pois a profundidade das modificações é restrita a apenas a dezenas de nanômetros da superfície do material, o que protege as propriedades intrínsecas do bulk do material. Por este processo outras propriedades como cristalinidade e estabilidade térmica são preservadas.

Em seus trabalhos de tratamento a plasma, Inagaki utilizou CCl_4 e CHCl_3 como precursores da reação de plasma. Neste primeiro artigo apresentado a seguir, o CHCl_3 , mesmo composto utilizado no tratamento a plasma de borrachas de silicone apresentado neste trabalho, foi utilizado como reagente aplicado no tratamento dos filmes de polipropileno (INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994).

Nos experimentos foi utilizado um reator a plasma com dimensões aproximadas de 470 x 400 mm. Foram utilizados eletrodos capacitivos fabricados em aço inoxidável. Foi estabelecido vácuo no reator até atingir uma pressão de 1 mTorr, então vapores de CHCl_3 foram introduzidos até atingirem uma taxa de fluxo de 10 cm^3 . Foram aplicadas descargas com correntes de 50 até 150 mA numa pressão parcial de 100 mTorr, por tempos de tratamento que variaram de 1 até 15 min.

Como resultado observou-se que o tratamento a plasma obteve sucesso na modificação superficial do polipropileno tornando-o mais hidrofílico. O ângulo de contato medido para o filme de polipropileno sem tratamento a plasma foi de 85° . Os tratamentos aplicados obtiveram um ângulo de contato de aproximadamente 73° . Os resultados obtidos permitiram dizer que: (i) Um aumento na corrente de descarga do plasma proporcionou uma modificação hidrofílica mais rápida; (ii) A hidrofilicidade relativa obtida com tratamentos de CHCl_3 independe da corrente aplicada, visto que todos os experimentos conduziram a um valor mínimo de cerca de 73° .

Um outro ponto que merece destaque neste trabalho foi o efeito obtido em tratamentos a plasma com tempos mais elevados. Notou-se que tempos de tratamento entre 3 e 11 minutos proporcionaram uma modificação hidrofílica no material, ao passo que tempos mais longos de tratamento, superiores a 11 minutos proporcionaram uma modificação hidrofóbica, provavelmente devido ao surgimento de ligações cruzadas, que tendem a tornar o polipropileno mais hidrofóbico.

As análises de espectroscopia de infravermelho revelaram a presença de grupos clorados na região de 645 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de estiramento em unidades de C-Cl. As análises de XPS revelaram que o tratamento a plasma foi eficaz na cloração do

polipropileno, atingindo razão Cl/C de 0,34 para tratamentos com 150 mA de corrente aplicada.

Num segundo trabalho, também referente à modificação hidrofílica dos filmes de polipropileno (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993) realizou-se o tratamento a plasma utilizando CCl_4 como precursor das reações de plasma. O aparato experimental aplicado é exatamente o mesmo descrito anteriormente para tratamentos com CHCl_3 .

Os resultados obtidos no tratamento a plasma com CCl_4 foram ligeiramente inferiores aos obtidos com o tratamento utilizando CHCl_3 . O menor ângulo de contato obtido no tratamento a plasma com CCl_4 foi de 76° , contra 73° obtido no tratamento com CHCl_3 . Para as análises de XPS o tratamento plasma com CCl_4 obteve razões atômicas de Cl/C iguais a 0,23 no tratamento com aplicação de corrente de 150 mA. Comparativamente os resultados para as mesmas condições com CHCl_3 foram de uma razão Cl/C de 0,34 para tratamentos com 150 mA de corrente aplicada.

2.8.3 Tratamento de elastômeros de silicone em plasmas de argônio e hidrogênio

Olander e seu time trabalharam com o tratamento a plasma de elastômeros de silicone com o objetivo de modificar a composição superficial do material (OLANDER; WIRSÉN; ALBERTSSON, 2003). Foi observado que o tratamento a plasma com argônio e hidrogênio proporciona um aumento do conteúdo superficial de oxigênio ao mesmo tempo que o conteúdo superficial de carbono tende a diminuir. Para as proporções de silício na superfície houve pouca alteração. A comprovação destas proporções foi verificada através de análises de XPS.

O tratamento a plasma foi executado em lâminas borracha de silicone quadradas de 10 mm por 3 mm de espessura. O sistema de plasma utilizado no tratamento opera numa frequência de 2,45 GHz. Antes dos tratamentos a câmara de vácuo era submetida a um processo de limpeza em plasma de oxigênio pelo tempo de 20 min. Cada amostra foi submetida a um ciclo de degasificação a medida que a pressão parcial da câmara era reduzida abaixo de 7,5 mTorr, posteriormente o sistema era submetido a uma descarga de gás (hidrogênio ou argônio) até a pressão de 750 mTorr.

Os parâmetros de processo adotados no tratamento a plasma foram de potência aplicada de 100 e 300 W, pressões parciais de 187 e 562 mTorr de hidrogênio e argônio, e tempos de tratamento que variaram de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 120 e 240 segundos.

A composição original da borracha de silicone sem tratamento era de aproximadamente 50 % C, 25% Si e 25% O. A tendência geral em todas as séries de tratamento a plasma executadas foi de redução da concentração de C encontrado na superfície do material a medida que a concentração de O apresentou uma tendência de aumento. Para os experimentos efetuados com argônio e hidrogênio como gases precursores da reação de plasma as concentrações de silício mantiveram-se relativamente estáveis.

O aumento da concentração de oxigênio na superfície é um ponto de interesse. A remoção de grupos metílicos pode resultar numa alta concentração de oxigênio. Adicionalmente não foi observada alteração substancial nas concentrações de silício.

Em resumo notou-se que a variação na composição superficial da borracha de silicone tratada a plasma é influenciada pelos diferentes parâmetros de tratamento e pode ser quantificada. A potência aplicada teve uma maior influência na taxa de modificação superficial, enquanto que o efeito verificado pela pressão parcial de gases foi menor.

3 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

O sistema de tratamento a plasma e de polimerização a plasma aplicado neste projeto consiste dos seguintes equipamentos: reator a plasma, bomba de vácuo, válvulas de regulação tipo agulha, medidor de pressão, fonte de radiofrequência, e casador de impedância. A Figura 12 apresenta um desenho esquemático com o detalhe da passagem de gases no eletrodo superior e também uma fotografia do equipamento montado com o arranjo experimental do tratamento a plasma com CHCl_3 .

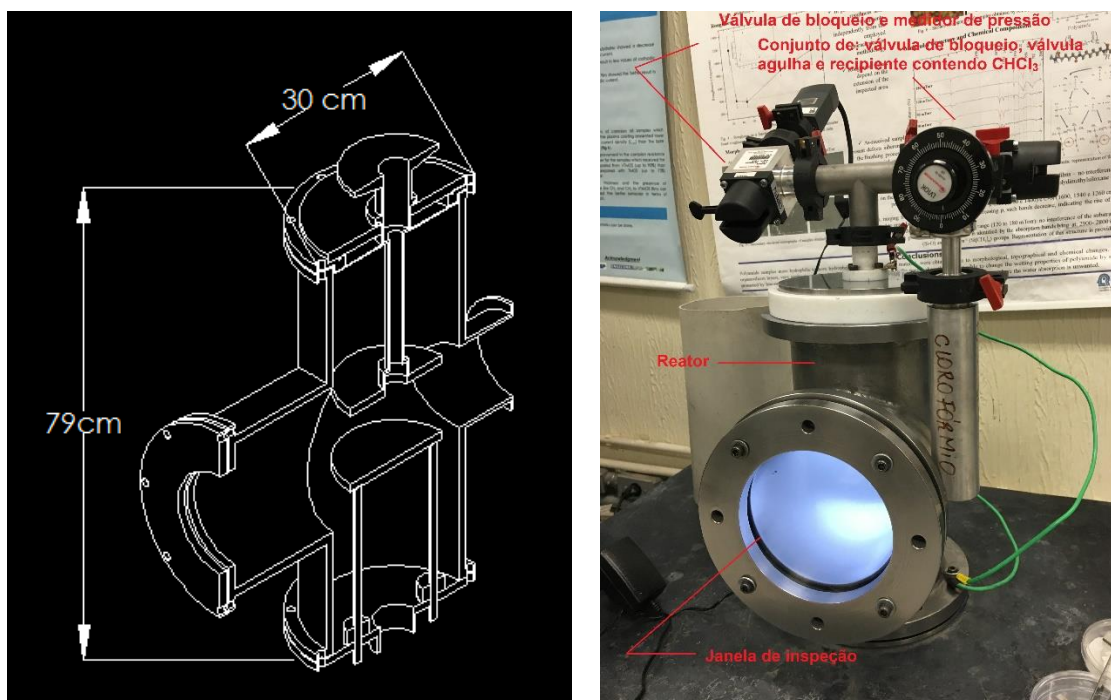


Figura 12 - Ilustração em corte do reator a plasma e fotografia do conjunto.

O reator a plasma consiste de uma câmara cilíndrica fabricada em aço inoxidável AISI 304. O reator possui um volume aproximado de 6 litros e possui uma janela de inspeção visual fabricada em vidro de borossilicato. Na parte interna do reator são instalados os eletrodos superior e inferior, também fabricados em aço inoxidável AISI 304. O eletrodo superior foi fabricado de modo a permitir a passagem do fluxo de gás utilizado no tratamento

e na polimerização a plasma. Toda a vedação do reator é feita com O-rings apropriados à aplicação com sistema de vácuo.

O sistema de vácuo utiliza uma bomba rotativa de palhetas Edwards modelo E2M18 com capacidade de bombeamento de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Esta bomba é capaz de estabelecer pressões da ordem de 10 mTorr. A Figura 13 apresenta uma fotografia do equipamento.



Figura 13- Fotografia da bomba de vácuo Edwards.

Para controle de regulagem de pressão de gás ou vapor enviada ao reator a plasma são utilizadas válvulas do tipo agulha modelo Edwards LV10K. Nestas válvulas o gás passa através de um orifício vedado por um obturador cônico que restringe a passagem do composto permitindo o controle adequado de pressão dentro do reator. As leituras de pressão são obtidas a partir da utilização de um sensor Agilent modelo PCG-750. A Figura 14 apresenta uma fotografia onde observamos o medidor de pressão montado a esquerda e a válvula tipo agulha a direita em uma montagem destinada ao tratamento a plasma com CHCl_3 .



Figura 14 - Fotografia do medidor de pressão e da válvula agulha.

Para o estabelecimento do processo de plasma foi utilizado uma fonte de radiofrequência Tokyo Hy-Power modelo RF-300. Esta fonte pode variar o fornecimento de potência numa faixa de 0 até 300 W operando em uma frequência de 13,56 MHz. Em conjunto com a fonte de radiofrequência é utilizado também um equipamento chamado casador de impedância, este tem por objetivo balancear o fluxo de energia fornecido pela fonte de radiofrequência para a descarga de plasma. O casador de impedâncias Tokyo Hy-Power modelo MB-300 é constituído de capacitores variáveis e indutores que permitem minimizar a potência refletida do fenômeno de plasma. A Figura 15 apresenta uma fotografia destes equipamentos.



Figura 15 - Fotografia da fonte de radiofrequência Tokyo Hy-Power RF-300 e do casador de impedâncias MB 300.

3.2 Substratos

Para os experimentos de tratamento a plasma com CHCl_3 foram utilizados substratos fabricados em borracha de silicone Orion modelo MS-9107 com espessuras de 2 mm em conformidade com a norma ASTM D2000 e com dureza Shore A de 75 ± 5 . Para as análises de XPS foram utilizados substratos do mesmo fabricante e modelo, porém, com espessura de 0,8 mm. A borracha de silicone foi cortada em lâminas com dimensão aproximada de 20 mm x 10 mm.

3.3 Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos de silicone é feita com água deionizada e com o detergente Det Limp S32 específico para limpeza de material de laboratório. Um becker contendo os substratos, detergente e a água deionizada é submetido a um ciclo de limpeza ultrassônica no equipamento Cristófoli SN USC-3881 pelo tempo de 20 min. O ciclo de limpeza é repetido duas vezes, uma após enxágue com água deionizada para remoção do detergente, e outro com álcool isopropílico para limpeza final. Entre os ciclos de limpeza, um enxágue adicional com água deionizada é efetuado com o auxílio de uma pisseta. Finalmente os substratos passam por secagem utilizando um soprador térmico Black&Decker modelo HG2000-B2 e são finalmente acondicionados em placas de petri. A Figura 16 apresenta uma fotografia do equipamento de limpeza ultrassônica.



Figura 16 - Fotografia da cuba de banho ultrassônico Cristófoli SN USC-3881.

3.4 Arranjo experimental para tratamento a plasma

A Figura 17 apresenta o arranjo experimental utilizado para o tratamento a plasma com CHCl_3 dos substratos de borracha de silicone. Os substratos foram posicionados no eletrodo inferior que recebe a potência de radiofrequência ajustada de 50 até 150W, em função do parâmetro estabelecido em projeto. A carcaça do reator e o eletrodo superior foram aterrados. O fluxo do vapor de CHCl_3 foi controlado pelo ajuste da válvula agulha e o monitoramento da pressão parcial no reator foi executado pelo medidor instalado ao lado do reservatório de CHCl_3 . Na parte de trás do reator existe uma válvula de purga do sistema. Nos experimentos foi utilizado CHCl_3 do fabricante Cinética com pureza de 99,5%.

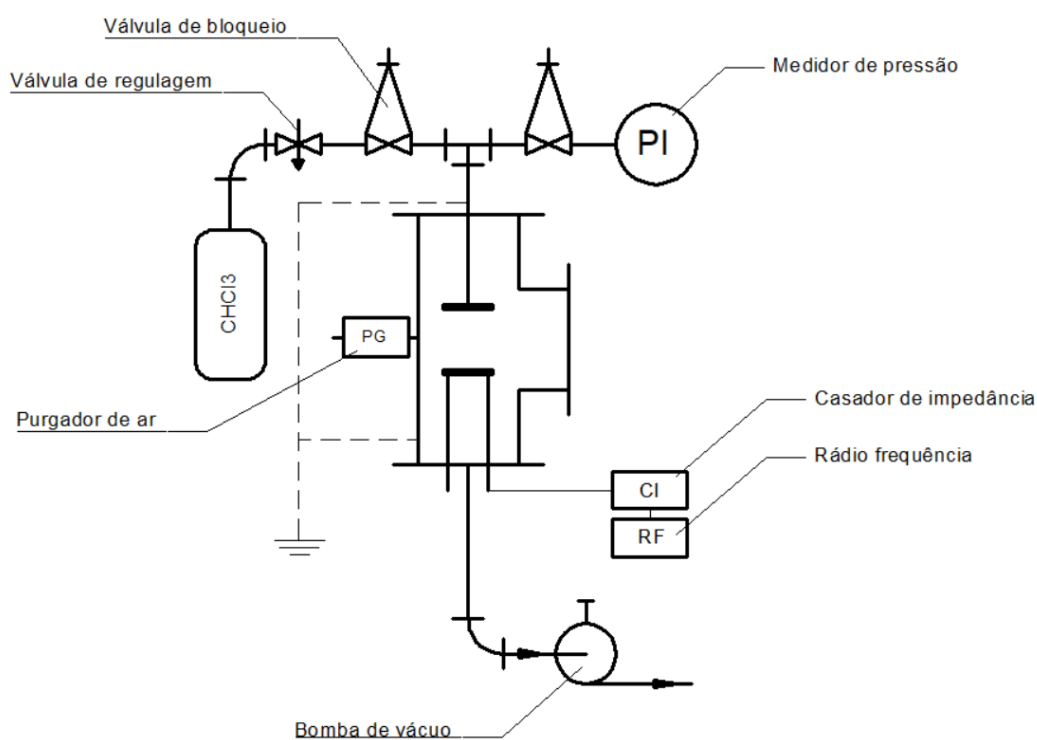


Figura 17 - Arranjo experimental para tratamentos a plasma com CHCl_3 .

3.5 Dispositivos para armazenamento de amostras em atmosfera controlada

Com o objetivo de entender e estudar o efeito do oxigênio do ar atmosférico em possíveis contaminações das amostras de silicone tratadas em plasma de CHCl_3 foram

desenvolvidas capsulas para armazenamento dos substratos tratados em uma atmosfera controlada e preenchida com gás argônio. O argônio foi escolhido por ser um gás caracterizado por sua extrema inatividade química. Foi utilizado gás argônio do fabricante Linde com pureza de 99,997%. Foram desenvolvidos dois tipos de capsulas, uma polimérica para os ensaios de XPS e outra com conexões de engate rápido fabricadas em liga de cobre que foi utilizada nas análises de envelhecimento do ângulo de contato, ambas as cápsulas possuem dimensão aproximada de 80mm por 20 mm de diâmetro interno útil. Os dois modelos de capsulas possuem válvulas de controle de fluxo com encaixe de engate rápido para mangueiras de poliuretano de 6 mm, utilizadas para a purga do ar atmosférico em seu interior e também para a vedação após o preenchimento com argônio. Todas as capsulas foram testadas para estanqueidade com pressão de 6 bar antes de passarem pelo procedimento padrão de limpeza adotado no laboratório. A Figura 18 apresenta uma fotografia dos dois modelos de capsulas desenvolvidas.



Figura 18 - Modelos de capsulas para acondicionamento das amostras de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 em atmosfera controlada de argônio. A esquerda as capsulas poliméricas montadas para as análises de XPS e a direita a capsula fabricada com conexões de engate rápido em liga de cobre.

Após o tratamento a plasma com CHCl_3 as amostras foram acondicionadas dentro dos dispositivos preparados e então foram preenchidos com argônio disponível nas linhas de alimentação de gases do laboratório. A pressão estabelecida dentro das capsulas foi de aproximadamente 4 bar como pode ser observado na Figura 19. Para as capsulas poliméricas a pressão foi estabelecida e o sistema de alimentação foi desmontado para

transporte até Campinas para os ensaios de XPS. Na capsula de liga de cobre que ficou em Sorocaba foi adicionalmente foi instalada uma válvula de retenção na saída para garantir a estanqueidade do sistema, uma vez que esta ficou o tempo todo conectada à rede pressurizada de argônio durante o período de testes.



Figura 19 - Detalhe do manômetro instalado junto a linha de argônio com pressão estabelecida em aproximadamente 4 bar e da válvula de retenção da linha de gás utilizada para estabelecimento de atmosfera controlada.

3.6 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Na primeira fase de tratamentos a plasma o goniômetro automatizado Ramé-Hart, 100-00 foi utilizado para tomar as medidas de ângulo de contato e energia superficial. Na segunda etapa do projeto de tratamento a plasma recebemos um novo goniômetro que passou a ser utilizado nestas medições, o equipamento Krüss DSA25E. Uma fotografia dos dois equipamentos pode ser observada na Figura 20.

Neste tipo de equipamento uma câmera dotada de um sensor tipo CCD captura as imagens das gotas depositadas nos substratos, transformando estas imagens em informação digital. Estas gotas são analisadas pelo software do equipamento que determina o perfil da gota calculando o ângulo de contato. Com as informações do ângulo de contato

medido para um líquido polar (água) e para um líquido apolar (diiodometano) é possível calcular a energia de superfície do material.

Para cada substrato de borracha de silicone foram depositadas três gotas d'água e três gotas de diiodometano. Para cada gota depositada foram realizadas dez medidas totalizando 60 medições por substrato. Os resultados de ângulo de contato e energia superficial correspondem a média aritmética e o desvio padrão dos valores coletados.

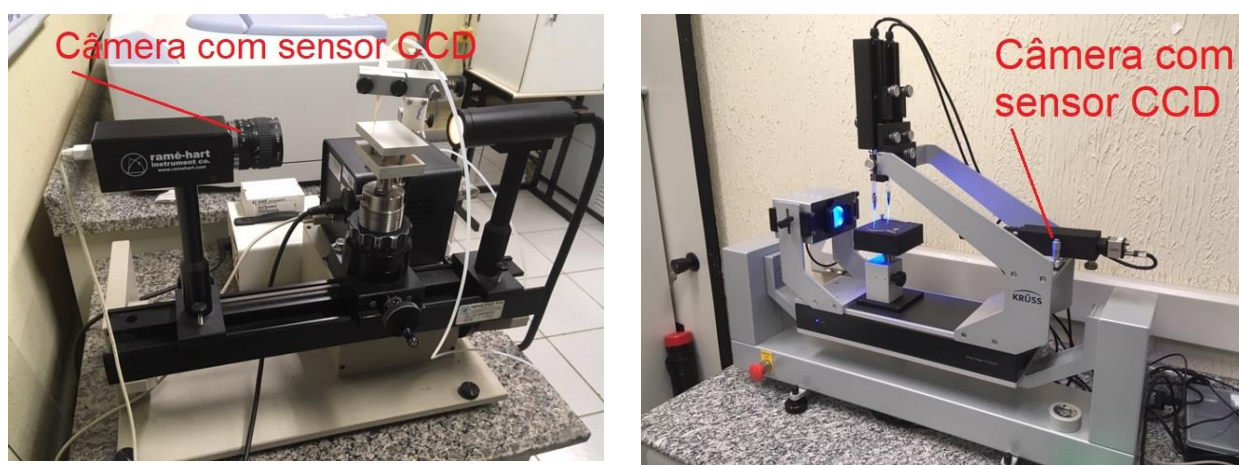


Figura 20 - Goniômetros Ramé-Hart, 100-00 e Krüss DSA25E nas medições de ângulo de contato e energia de superfície.

3.7 Perfilometria e Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial das amostras de silicone tratadas a plasma foi medida utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150. Para cada amostra foram realizadas três medidas em 3 regiões distintas do substrato. Em cada região medida o comprimento horizontal de varredura adotado foi de 1.500 μm , para cada região medida foram tomadas três leituras de rugosidade aritmética e geométrica. Os valores apresentados referem-se a média e desvio padrão destas medidas. A Figura 21 apresenta uma fotografia do perfilômetro.

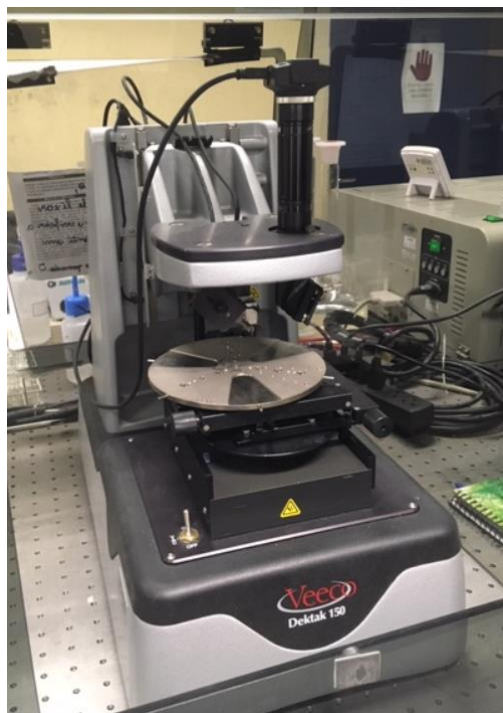


Figura 21 - Fotografia do Perfilômetro Veeco.

3.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Para as análises de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR foi utilizado um espectrômetro JASCO FT/IR-410. A técnica utilizada para coletar os espectros de absorção da borracha de silicone foi a técnica de Reflexão Total Atenuada - ATR (do inglês, *Attenuated Total Reflection*) que é um método de análise de espectroscopia no infravermelho utilizado para compostos sólidos. Nesta técnica é montado um acessório específico no espectrômetro, conforme pode ser notado na Figura 22. Neste acessório existe uma porta-amostra, onde o substrato analisado é pressionado na direção de um cristal de diamante que recebe a radiação infravermelha e a direciona à superfície analisada.

Para cada substrato analisado o equipamento registra 128 leituras num comprimento de onda de 4.000 até 600 cm^{-1} . A resolução do instrumento é de 4 cm^{-1} . Nas análises

obtidas por meio desta técnica um feixe contendo todos os comprimentos de onda é guiada em direção a amostra por meio de um interferômetro resultando em um interferograma. Depois que o sinal obtido passa pela Transformada de Fourier inversa o espectro torna-se igual aos espectros obtidos pela técnica de infravermelho convencional, porém, com uma rapidez de processamento maior.



Figura 22 - Fotografia do espectrômetro JASCO FT/IR-410 com destaque para o dispositivo de análise pela técnica ATR.

3.9 Espectroscopia no Infravermelho com Modulação de Polarização – PM-IRRAS

As análises de PM-IRRAS foram realizadas em conjunto com o Prof. Dr. Luciano Caseli em um espectrômetro PMI 550 da KSV Instrument instalado no Instituto de Ciências Ambientais, Química e Farmacêutica da Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema. Em cada análise foram realizadas 50 leituras pelo período de 1.800 segundos em um ângulo de incidência de 80° com o objetivo de maximizar a qualidade do sinal e reduzir os níveis de ruído. Os espectros tomados foram tratados no software Origin seguindo o procedimento explicado pelo Prof. Dr. Luciano Caseli. A Figura 23 apresenta uma fotografia do espectrômetro KSV PMI 550.

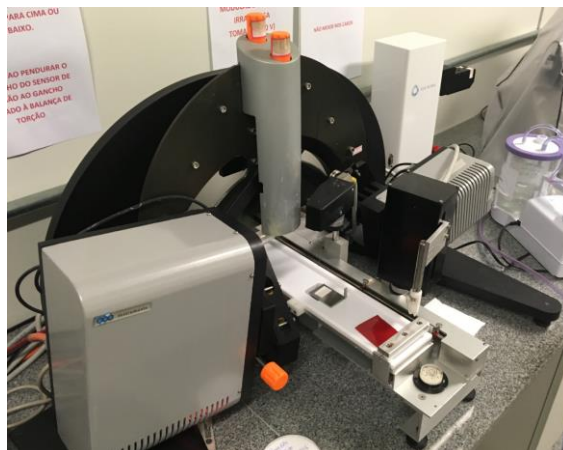


Figura 23 - Fotografia do espectrômetro KSV PMI 550.

3.10 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia – EDS e Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A composição elementar obtida por espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia e a morfologia das amostras de borracha de silicone, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura foram tomadas utilizando o microscópio eletrônico JEOL JSM 6010 disponível no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Universidade Estadual Paulista, Campus Sorocaba. A Figura 24 apresenta uma fotografia deste equipamento.

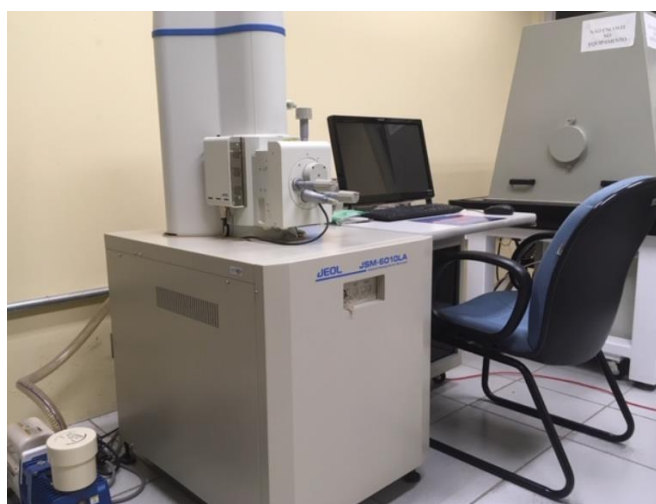


Figura 24 - Microscópio eletrônico JEOL JSM 6010.

3.11 Microscopia de Força Atômica – AFM

As micrografias das amostras de borracha de silicone foram obtidas pela técnica de Microscopia de Força Atômica com o auxílio do Prof. Dr. Bruno Gianelli do Instituto Federal de São Paulo - Campus Itapetininga. O equipamento Shimadzu, modelo SPM 9700 foi utilizado na aquisição das micrografias. A Figura 25 apresenta uma fotografia deste equipamento.



Figura 25 - Microscópio de Força Atômica Shimadzu, modelo SPM 9700.

3.12. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X – XPS

As análises de composição química pela técnica de XPS foram realizadas pelo Prof. Dr. Richard Landers, em um analisador HA 100 fabricado pela VSW Scientific Instrument, alocado no laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Este tipo de equipamento opera em ultra – alto vácuo em pressões de 10^{-7} a 10^{-8} Pa com o objetivo de evitar uma possível atenuação do feixe de Raios-X, e também contaminações superficiais. Este nível de vácuo é atingido pelo uso de bombas de vácuo turbo-molecular e iônica. O equipamento possui também

uma câmara de vácuo moderado para introdução das amostras. A Figura 26 apresenta uma fotografia do analisador VSW HA 100.

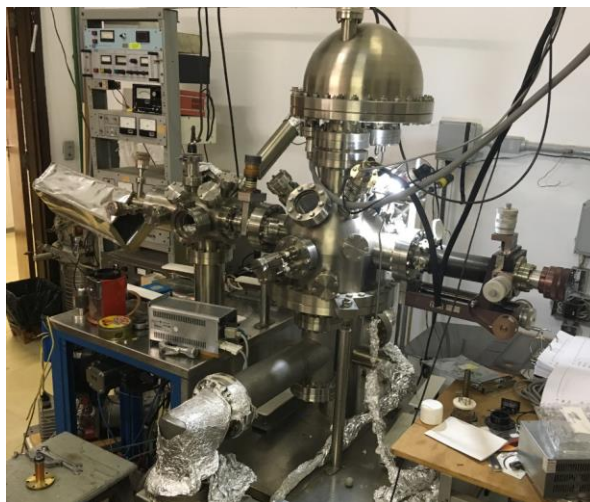


Figura 26- Analisador XPS - VSW HA 100.

No princípio das análises de XPS houve dificuldade na degasificação das amostras na câmara de ultra alto vácuo do equipamento devido a espessura dos substratos que estavam sendo utilizados, nesta ocasião, 2 mm. Por este motivo foram adquiridas amostras de borracha de silicone com espessuras de 0,8 mm, que resolveram o problema relacionado à degasificação.

As análises de XPS adicionalmente demandaram a criação de porta-substratos específicos para os testes, uma vez que não conseguimos fixar as amostras de borracha de silicone com adesivo de contato ao porta-substratos convencional do equipamento. O dispositivo fabricado tem como característica a possibilidade fixar duas amostras de uma só vez, através de um sistema tipo pinça. A Figura 27 apresenta os porta-substratos que foram fabricados pelo Prof. Dr. Landers especificamente para estas análises.

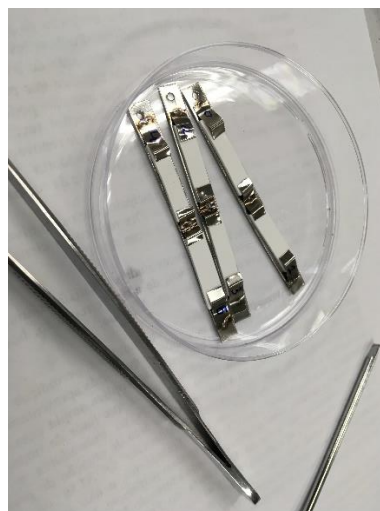


Figura 27 - Porta amostra com fixação tipo pinça fabricado especificamente para as análises de XPS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tratamento a plasma com CHCl_3

Um dos objetivos principais deste trabalho foi realizar um estudo sistemático do tratamento de borrachas de silicone em plasmas do vapor de triclorometano (CHCl_3). O CHCl_3 foi escolhido, pois no passado, estudos deste autor indicaram que não é possível obter filmes finos de plasmas alimentados somente com CHCl_3 pelo processo de PECVD (TURRI, 2011). Adicionalmente, segundo Upadhyay e Bhat (UPADHYAY; BHAT, 2003) em seu trabalho sobre modificação superficial de filmes de polipropileno por tratamento a plasma, à presença de um alto número de átomos de cloro em compostos como CHCl_3 e também CCl_4 (tetracloreto de carbono), tende a impedir a propagação de radicais e assim a polimerização não é alcançada. Os radicais gerados em plasmas de CHCl_3 e CCl_4 são de vida curta (WEAST; ASTLE; BEYER, 1988) e não proporcionam nenhum tipo de polimerização a plasma. Outra explicação para este fenômeno é a ocorrência do processo de etching por cloro atômico, onde a formação de moléculas de HCl , que são facilmente removidas pelo sistema de vácuo do reator, não permitem a formação de filmes finos.

Seguindo esta linha de raciocínio, os trabalhos de Föglein et al (FÖGLEIN; SZABÓ; BABIEVSKAYA; SZÉPVÖLGYI, 2005; FÖGLEIN; SZABÓ; DOMBI; SZÉPVÖLGYI, 2003) na decomposição de CHCl_3 em plasmas frios demonstram que graças ao fenômeno de colisões das moléculas de CHCl_3 são formados radicais como CCl_3 , CHCl_2 , H e Cl . Por meio de reações de recombinação destes radicais, HCl , CCl_4 , etanos clorados, etenos e propanos podem ser formados como produtos. Como mencionado acima, moléculas de HCl são geralmente removidas do reator pelo sistema de vácuo.

Uma vez entendido que a utilização do CHCl_3 não implicaria na formação de filmes, o próximo passo foi a obtenção de parâmetros de processo que permitissem o

estabelecimento do fenômeno de plasma dentro do reator. Depois de testes iniciais que mostraram modificações no ângulo de contato sobre um amplo intervalo de pressão, potência aplicada e tempo de tratamento, foram investigados sistematicamente os efeitos de tratamentos com pressões entre 5 e 40 mTorr, potências entre 50 e 150 W, e tempos entre 15 e 75 s, respectivamente. Assim, 125 tratamentos a plasma em condições distintas foram executados.

4.2 Ângulo de contato

Nas Figuras 4.2.1 até 4.2.5 apresentadas abaixo podem ser observados diversos valores para o ângulo de contato superficial para água em função do tempo de tratamento a plasma para as séries de pressões parciais de 5, 10, 20, 30 e 40 mTorr respectivamente. Para cada figura notam-se as diferentes potências de radiofrequência e tempos de tratamento aplicados. É possível notar em todas as séries a tendência de diminuição do ângulo de contato, ou seja, aumento da hidrofiliabilidade, à medida que os tempos de tratamento são aumentados. Efeito semelhante é notado à medida que a potência de radiofrequência aplicada é aumentada.

Todos os gráficos foram plotados na mesma escala no eixo vertical para facilitar a comparação entre os valores apresentados. O ângulo de contato superficial para água em uma amostra de borracha de silicone não-tratada a plasma foi medido em aproximadamente 110°. Nas séries estudadas o menor valor de ângulo de contato observado, foi de aproximadamente 23°, para tratamento a plasma com pressão parcial de 40 mTorr de CHCl_3 , 150 W e 75 s de duração.

O efeito de redução do ângulo de contato com a água para os tratamentos plasma com CHCl_3 em amostras de borracha de silicone mostrou-se consistente com os resultados

obtidos por Inagaki para tratamentos a plasma com vapores de CHCl_3 e CCl_4 em filmes de polipropileno (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994). Em seu estudo para tratamento a plasma com CHCl_3 , mesmo composto utilizado neste estudo constatou-se que plasmas de CHCl_3 tem a capacidade de clorar superfícies de polipropileno e de modificar as propriedades superficiais de hidrofóbicas para hidrofílicas (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994). Similarmente em seu trabalho com tratamento a plasma com CCl_4 observou-se o tratamento a plasma com CCl_4 foi efetivo na modificação hidrofílica dos materiais (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993).

Tyczkowski et al em seu trabalho de modificação da superfície de borrachas de estireno-butadieno por cloração a plasma conseguiu reduzir o ângulo de contato com a água de aproximadamente 95° para aproximadamente 75° com tratamentos utilizando CHCl_3 e misturas deste composto com O_2 (TYCZKOWSKI; KRAWCZYK; WOŹNIAK, 2003). Neste trabalho o tratamento a plasma foi utilizado para melhorar a força de adesão desta borracha a adesivos de poliuretano para aplicações na indústria automotiva. O aumento da força de adesão das borrachas tratadas em plasmas de CHCl_3 foi atribuído ao aumento na energia de superfície resultante do processo de cloração.

Efeito semelhante foi obtido por Upadhyay e Bhat em seu trabalho de tratamento a plasma de filmes de polipropileno com CH_2Cl_2 (UPADHYAY; BHAT, 2003). Neste estudo os autores também notaram modificações hidrofílicas para filmes de polipropileno tratados com plasmas de CH_2Cl_2 , em condições específicas de tratamento, em geral para tempos de exposição ao plasma inferiores a 180 s.

Outro ponto que merece ser citado quanto ao estudo do ângulo de contato em tratamentos a plasma de polipropileno, é de que nos três estudos mencionados acima

(INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994; UPADHYAY; BHAT, 2003) são relatados um fenômeno em geral inverso ao demonstrado nas Figuras 28 até 32, que é um aumento da hidrofobicidade para tratamentos a plasma mais longos que 180 s. Uma provável explicação para isso é que, decorrido este tempo, formam-se radicais livres graças à dissociação de moléculas, que neste caso, podem proporcionar a formação de ligações cruzadas, que resultam em um efeito de aumento do ângulo de contato superficial com a água. Efeito relativamente semelhante foi notado nos experimentos apresentados nas figuras 28 até 30 abaixo em alguns pontos situados em tempos de tratamento a plasma próximos de 75 s. Todavia é importante ressaltar que o objetivo deste trabalho é promover a melhoria na adesão de borrachas de silicone a partir da redução do ângulo de contato, por isso definiu-se experimentalmente como limite de tempo de tratamento a plasma em 75 s, onde notou-se, na maioria dos casos, a redução gradual do ângulo de contato sem provocar o efeito inverso como descrito acima.

As ligações entre os pontos no gráfico não representam o comportamento do material e são uma medida tomada apenas para facilitar o entendimento do leitor. É importante destacar que o ângulo de contato para a borracha de silicone não tratada é de aproximadamente 110°.

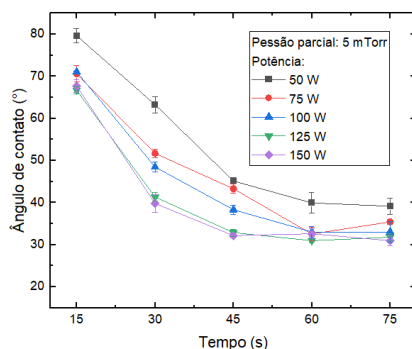


Figura 28 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

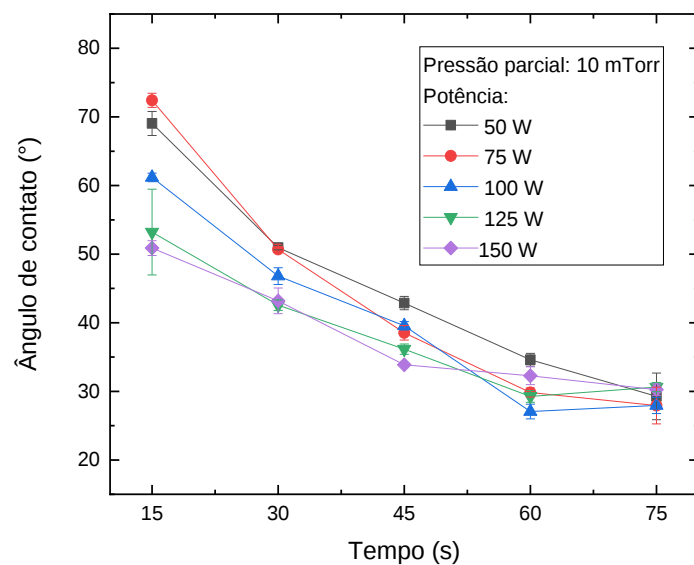


Figura 29 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

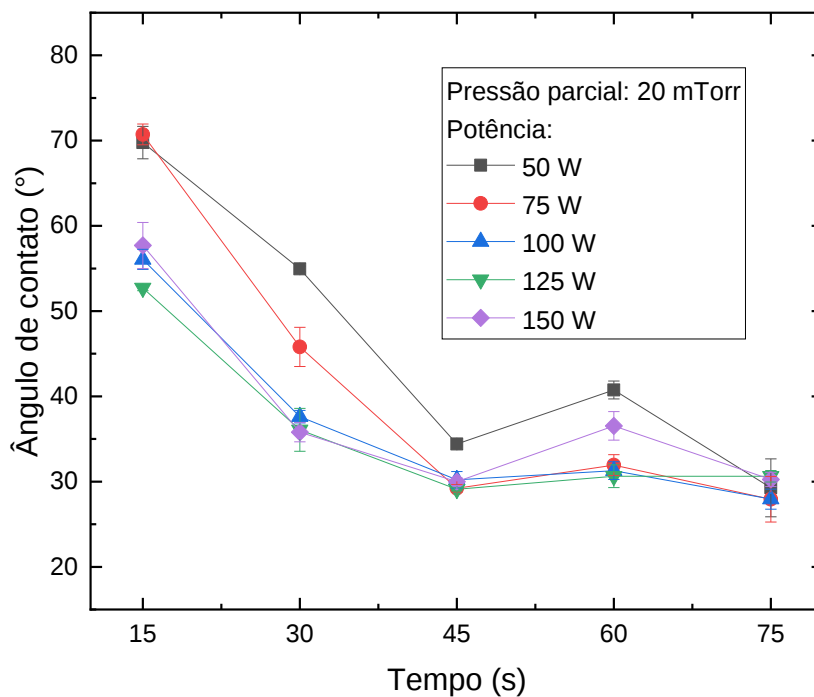


Figura 30 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura

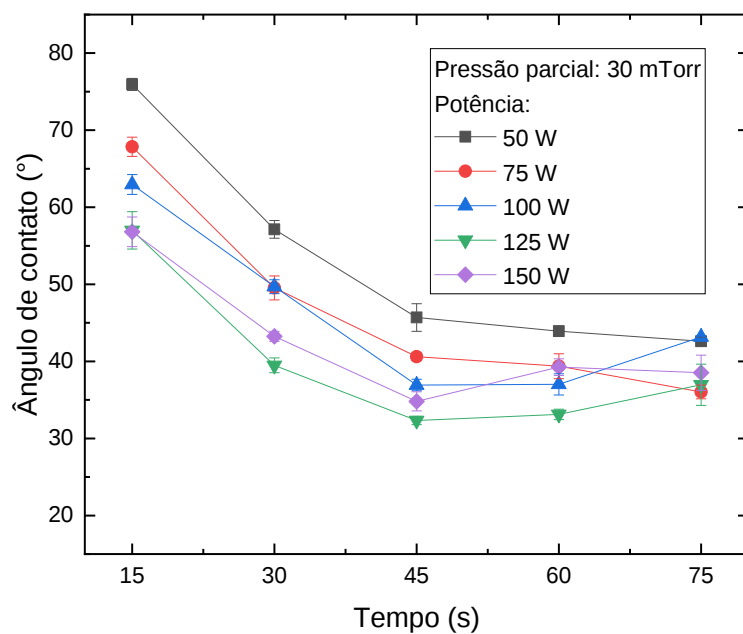


Figura 31 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura

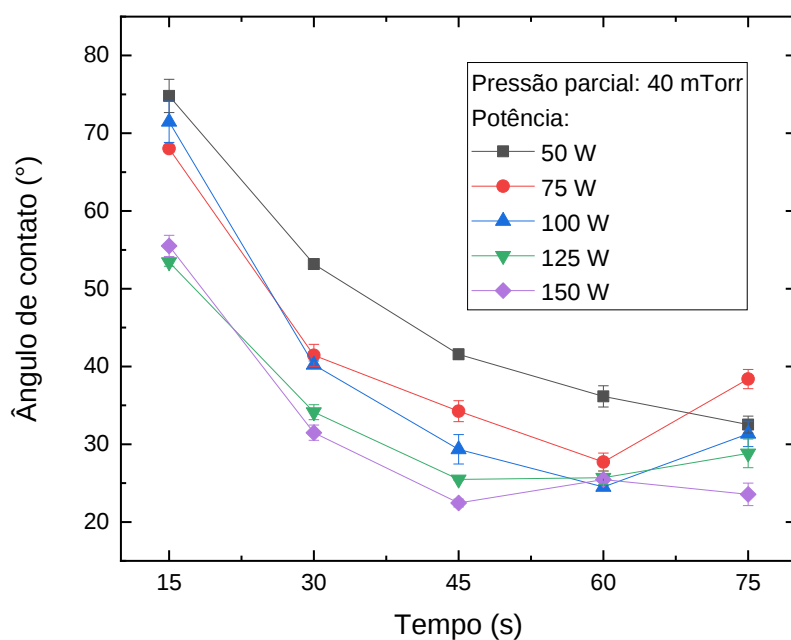


Figura 32 - Ângulo de contato em função do tempo para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura

4.3 Energia superficial

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os resultados dos cálculos de energia superficial pelo método geométrico para borrachas de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 .

Na Figura 33 temos os valores de energia superficial para a série de amostras de borrachas de silicone tratadas pelo tempo de 45 s. Para todas as amostras tratadas nota-se um aumento da energia superficial quando comparada a amostra de borracha de silicone não tratada, que é de aproximadamente 15,73 Dyna cm, como pode ser observado nas Figuras 34 e 35.

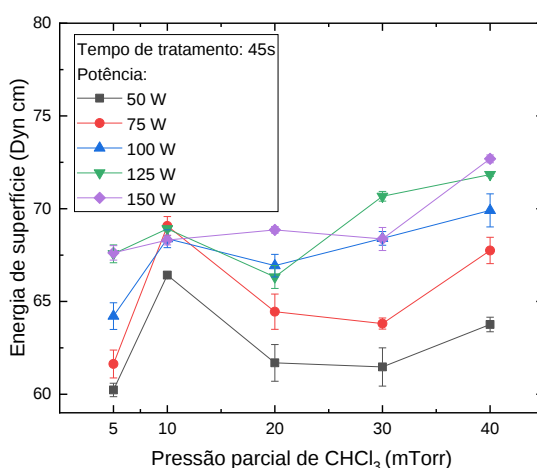


Figura 33 - Energia superficial calculada pelo método geométrico em função da pressão parcial de CHCl_3 no plasma para amostras de borracha de silicone. As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

A análise dos valores de energia superficial plotados nas Figuras 4.3.2 e 4.3.3 para diferentes parâmetros de tratamento a plasma indicam que: (i) observa-se um grande aumento da energia superficial com o tratamento a plasma; (ii) existe uma tendência de aumento da energia de superfície para borrachas de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 , à medida que o tempo de exposição é aumentado de 15 para 75 s; (iii) esta mesma

tendência de aumento da energia de superfície pode ser notada para o aumento da potência de radiofrequência aplicada aos tratamentos; (iv) o tratamento em plasmas de CHCl_3 é eficiente na modificação hidrofílica da superfície de borrachas de silicone.

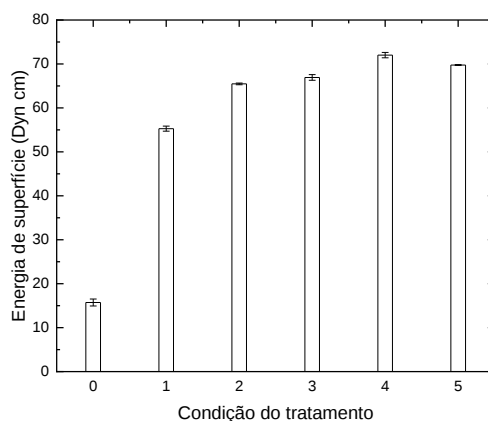


Figura 34 - Energia Superficial geométrica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:

(0) Amostra de silicone não tratada; (1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W;
 (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W;
 (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W
 P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

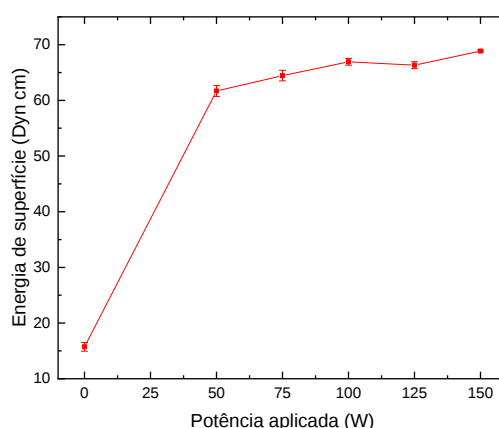


Figura 35 - Energia superficial calculada pelo método geométrico em função da potência aplicada ao plasma para amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 nas seguintes condições: 0) Amostra de silicone não tratada; P: 20 mTorr; T: 45 s; P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s).

4.4 Ângulo de contato com envelhecimento do material após tratamento

A Figura 36 apresenta o ângulo de contato de diversas amostras de borrachas de silicone após o envelhecimento do tratamento a plasma com CHCl_3 . As tendências no envelhecimento observadas são as mesmas para as diferentes condições de tratamento a plasma aplicadas, ou seja, nota-se um aumento do ângulo de contato a valores próximos de 80 e 90°. Apesar da perda das propriedades hidrofílicas como efeito do envelhecimento, nota-se que para nenhuma das amostras estudadas houve retorno aos valores de ângulo de contato observados para a amostra de borracha de silicone sem tratamento a plasma, que é de aproximadamente 110°.

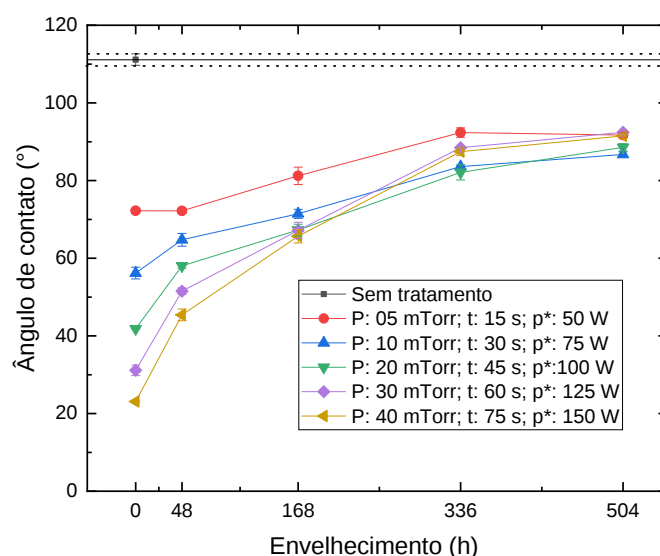


Figura 36 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); t: Tempo de tratamento (s); p*: Potência aplicada (W)

A Figura 37 apresenta o efeito do envelhecimento do tratamento a plasma de CHCl_3 no ângulo de contato de amostras de borracha de silicone. As condições apresentadas neste ensaio são as mais extremas deste projeto, ou seja, maior pressão parcial de CHCl_3 aplicada, maior tempo de tratamento e maior potência aplicada.

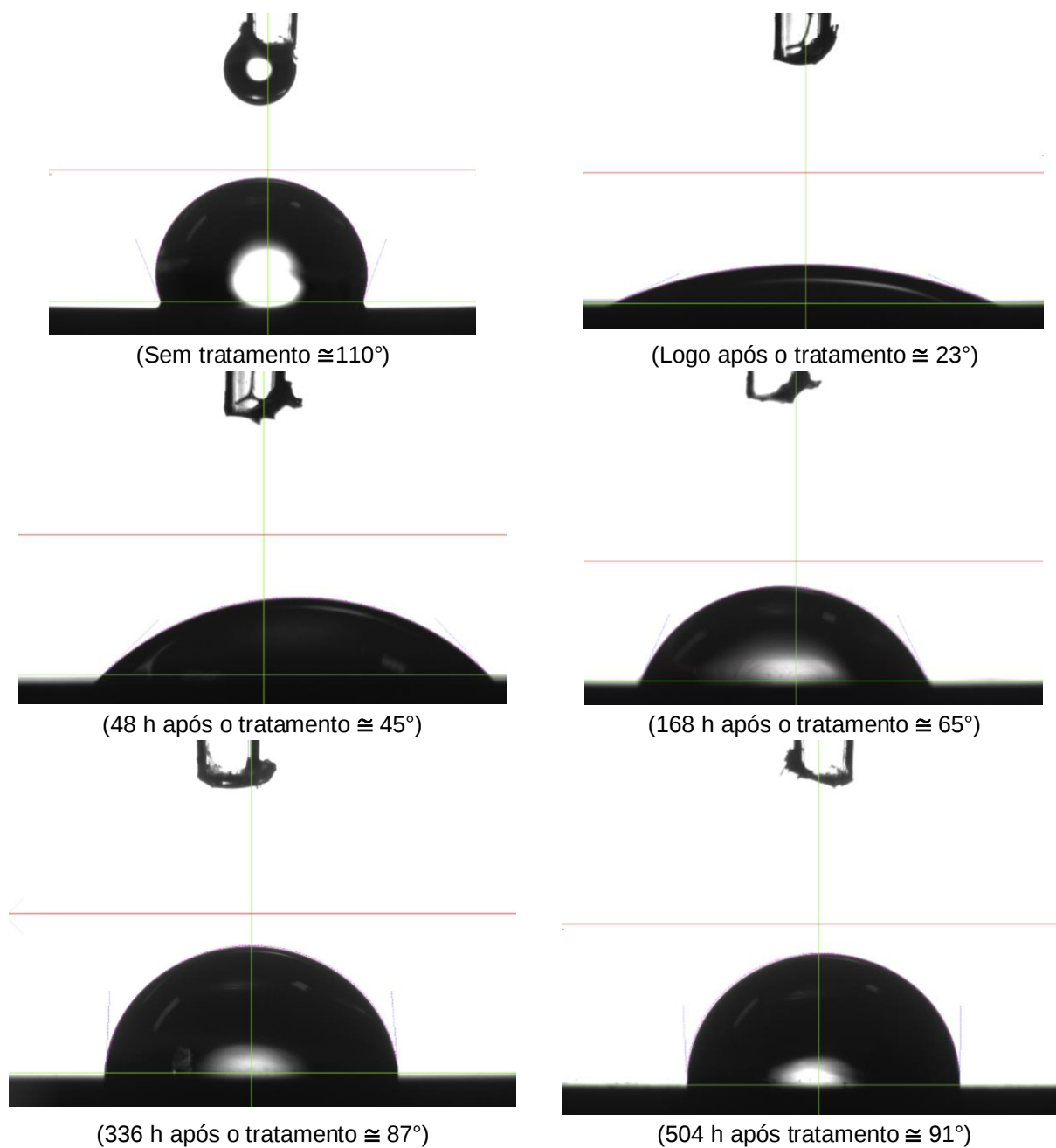


Figura 37 - Ângulo de contato para vários tempos de envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W. P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

A Figura 37 evidencia o efeito de modificação hidrofílica alcançado para o tratamento a plasma com CHCl_3 na borracha de silicone. Mesmo após 504 horas passadas do tratamento a plasma observa-se ainda uma redução de aproximadamente 20° em relação

a borracha de silicone sem tratamento. Possíveis explicações para este fenômeno são apresentadas nas seções 4.7 e 4.8.

A Figura 38 demonstra análise semelhante à da Figura 36, desta vez para uma série de tratamentos a plasma com pressões parciais fixas em 20 mTorr de CHCl_3 e com tempos fixos de tratamento em 45 s. O período de tempo entre as análises de ângulo de contato também foi reduzido com o objetivo de capturar melhor o efeito do envelhecimento da amostra tratada no ângulo de contato com a água.

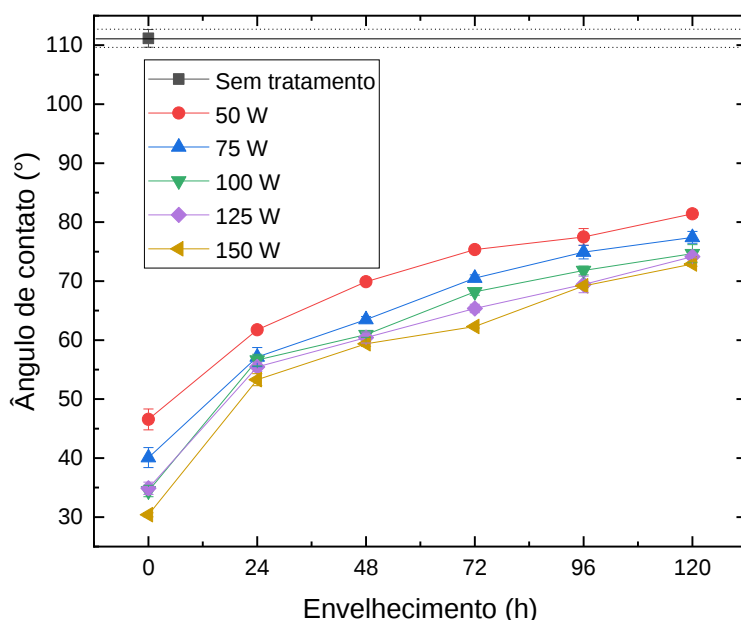


Figura 38 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:
P: 20 mTorr; T: 45 s; P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s).

A Figura 38 demonstra o efeito do envelhecimento do tratamento a plasma na tendência de perda do efeito de hidrofiliabilidade nas amostras.

Adicionalmente foram realizadas medidas de ângulo contato 672 horas após o tratamento a plasma a fim de registrar perda da hidrofiliabilidade semelhante ao apresentado

na figura 36. A Figura 39 apresenta o resultado desta medição. Nota-se o efeito residual do tratamento a plasma na ordem de 10 a 15° quando comparados com a amostra que não recebeu tratamento.

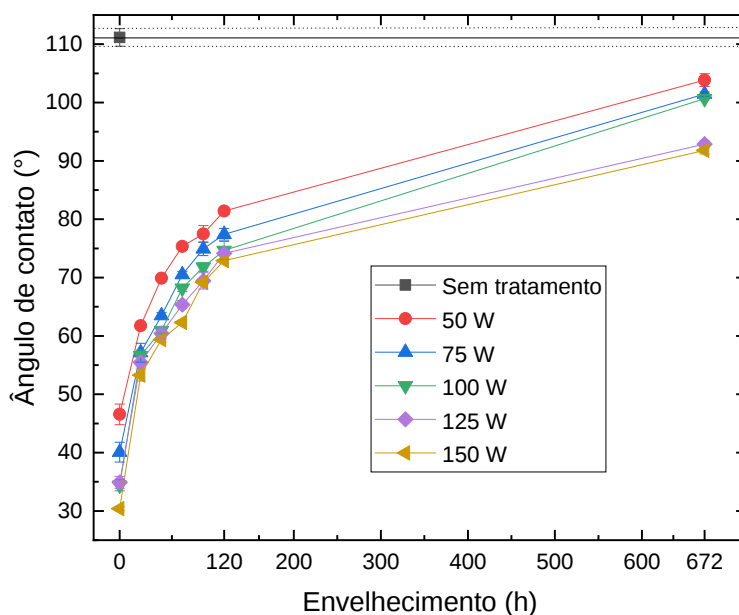


Figura 39 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:
P: 20 mTorr; T: 45 s; P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s);

De maneira semelhante ao apresentado na Figura 37, a Figura 40 apresenta o efeito do envelhecimento do tratamento a plasma na perda da hidrofiliabilidade obtida pelo tratamento a plasma com CHCl_3 . A comparação entre as figuras demonstra que o menor ângulo de contato obtido com as condições descritas na Figura 37 é de aproximadamente 23°, que menor ângulo obtido nas séries de tratamento. Quando este valor é comparado com o apresentado na Figura 40, de aproximadamente 31°, concluímos que para as condições estudadas, uma pressão parcial maior e um maior tempo de tratamento conduzem a melhores resultados de hidrofiliabilidade.

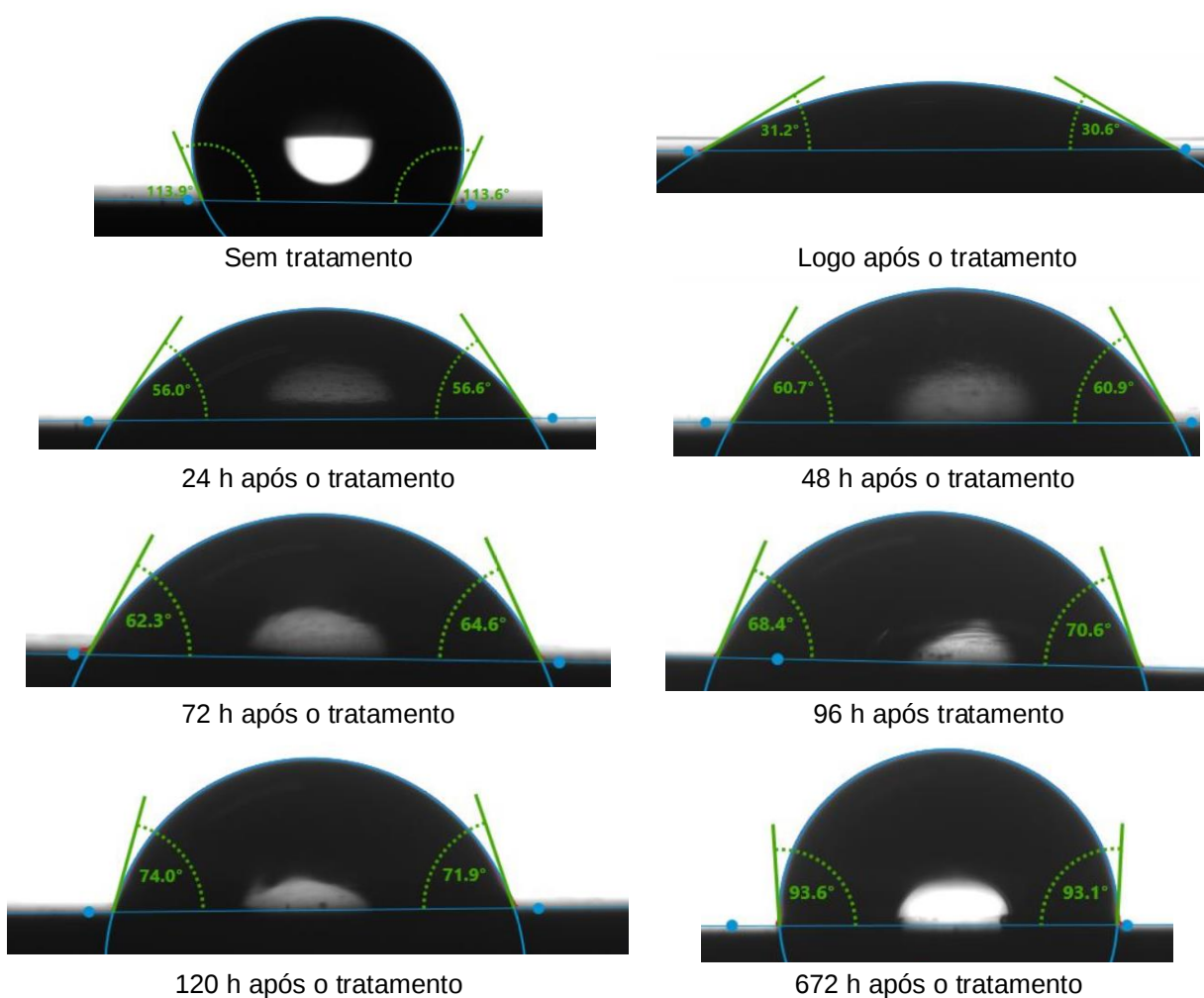


Figura 40 - Ângulo de contato em função do envelhecimento da amostra de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 20 mTorr; T: 45 s; p^* : 150 W. P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p^* : Potência (W).

Os resultados de envelhecimento do tratamento a plasma observados para o ângulo de contato são coerentes com a literatura citada anteriormente. Comparativamente com os trabalhos de Everaert os resultados são relativamente semelhantes, com ângulos de contato na ordem de aproximadamente 30° para tratamento da borracha de silicone com oxigênio (EVERAERT; VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; EVERAERT; VAN DER MEI; DE VRIES; BUSSCHER, 1995). Neste trabalho o tratamento a plasma de borracha de silicone com CHCl_3 , obteve ângulos de contato da ordem de 22° , e, portanto, foi mais efetivo na modificação hidrofílica do que o tratamento com CHCl_3 na modificação de filmes de

polipropileno por Inagaki, que obteve ângulos na ordem de 70° (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994).

É bem conhecido que a molhabilidade obtida por processos de tratamento a plasma tende a diminuir e muitas vezes até a desaparecer completamente após alguns dias ou semanas de armazenamento. Entretanto, outros fatores além do envelhecimento podem contribuir para esta perda de propriedades, tais como a contaminação superficial, o tipo do material tratado e as suas propriedades elétricas, mas usualmente são os grupos polares que são os responsáveis por este processo (NOVÁK; FLORIÁN, 2001).

4.5 Rugosidade

As Figuras 41 até 45 apresentam os valores de rugosidade quadrática e aritmética para amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 com tempo de tratamento fixado em 45 s. Para cada um dos gráficos são apresentadas as pressões parciais de CHCl_3 e as potências aplicadas. O valor de rugosidade coletado para a amostra sem tratamento também está plotado em 0 W.

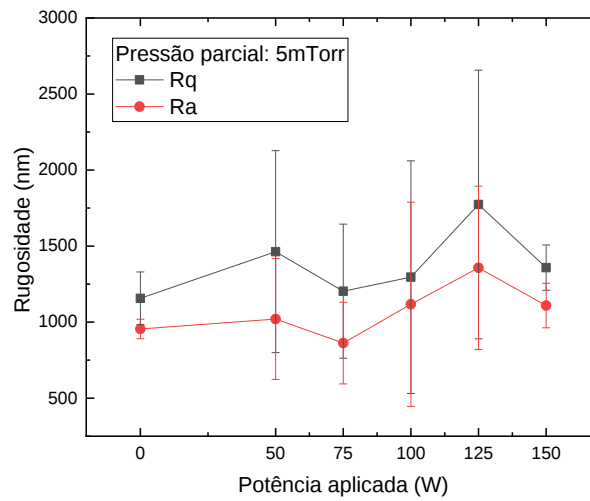


Figura 41- Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s; Pressão parcial de CHCl_3 : 5 mTorr.
As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

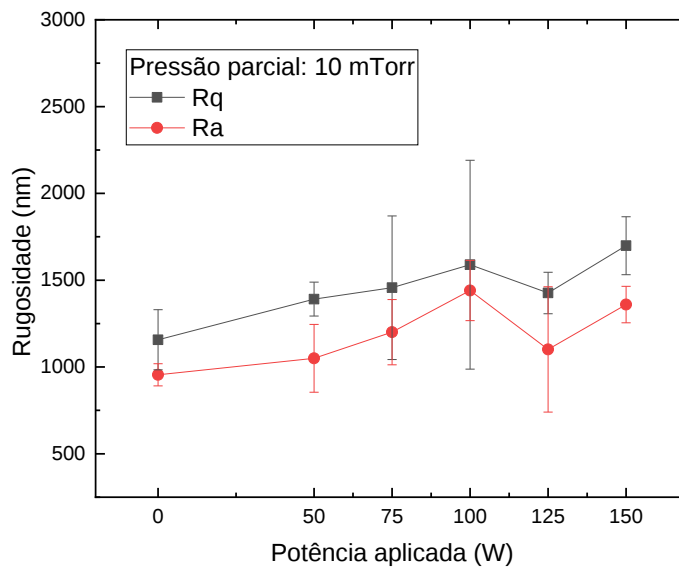


Figura 42 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s; Pressão parcial de CHCl_3 : 10 mTorr.
As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

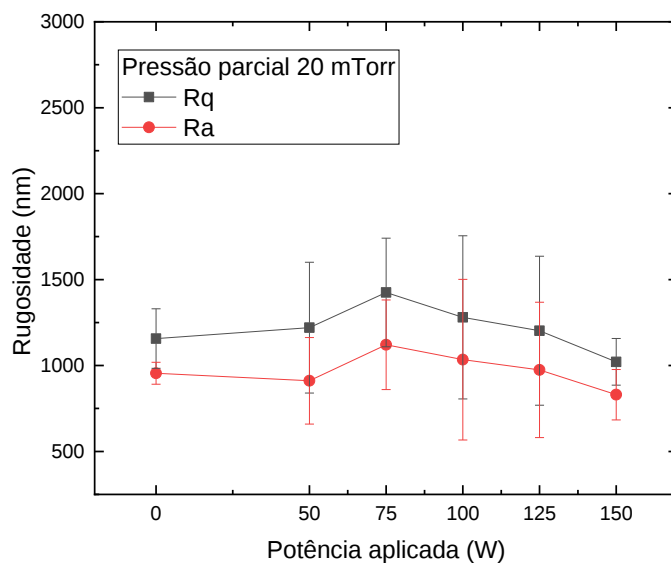


Figura 43 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s; Pressão parcial de CHCl_3 : 20 mTorr. As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

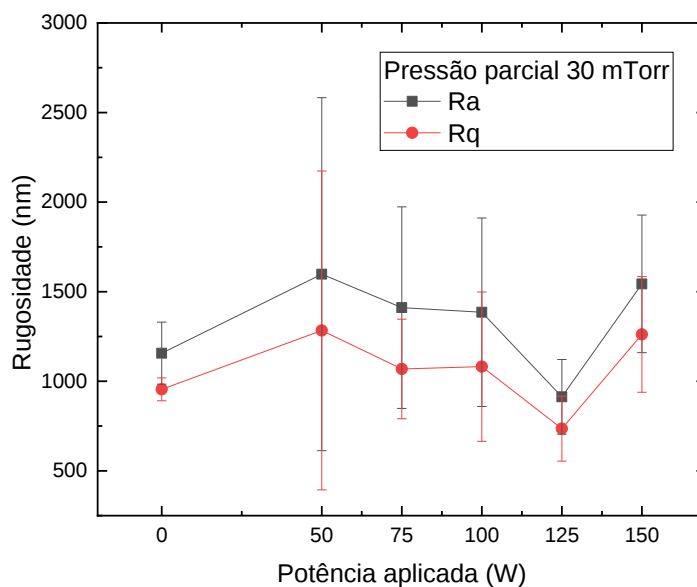


Figura 44 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s; Pressão parcial de CHCl_3 : 30 mTorr. As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

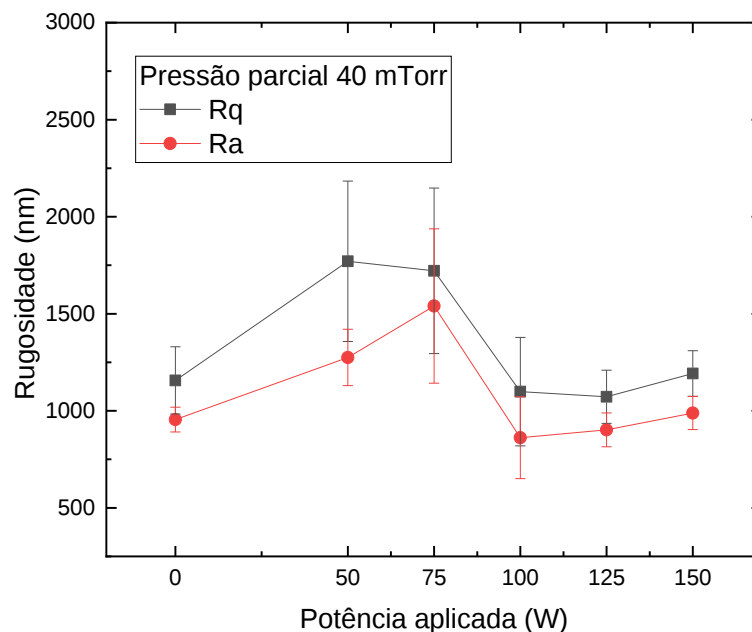


Figura 45 - Rugosidade superficial em função da potência aplicada para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 pelo tempo de 45 s; Pressão parcial de CHCl_3 : 40 mTorr. As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

A análise dos resultados de rugosidade obtidos por perfilometria para os substratos de borracha de silicone tratados em plasmas de CHCl_3 poderia sugerir que o tratamento a plasma tende a aumentar a rugosidade superficial das amostras, porém, encaramos estes resultados como inconclusivos.

Nota-se que a grandeza e a amplitude da rugosidade superficial dos substratos, entre 500 e 1.000 nm aproximadamente, são muito maiores do que a dimensão superficial estimada para o tratamento a plasma que é de aproximadamente 36 Å ou seja 3,6 nm (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993)

Por este motivo conclui-se que a técnica de perfilometria não é a mais adequada, neste caso específico, para explicar o fenômeno do aumento da hidrofiliicidade provocado pelo tratamento a plasma com CHCl_3 em borrachas de silicone.

4.6 FTIR – PM-IRRAS

A Figura 46 apresenta o espectro de uma amostra de borracha de silicone submetida a técnica de caracterização de Infravermelho no módulo ATR (do Inglês Attenuated Total Reflection). Não são apresentados os espectros para amostras tratadas em plasmas de CHCl_3 , pois estes não apresentaram diferenças significativas em relação a amostra não tratada. Uma possível explicação para este efeito é que nesta técnica a profundidade de penetração da luz infravermelha é estimada entre 0,66 até 5,0 μm (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993). Conforme mencionado anteriormente, a cloração estimada para tratamento a plasma em polipropileno é extremamente superficial, estimada em aproximadamente 36 Å, ou seja, 0,0036 μm . Hillborg e Gedde em seu artigo de revisão sobre mudanças hidrofóbicas em borrachas de silicone afirma que a técnica ATR permite a identificação de moléculas específicas e de grupos localizados na superfície do material tipicamente de 1 até 10 μm de profundidade (HILLBORG; GEDDE, 1999).

A análise do espectro coletados demonstra que as bandas de absorção encontradas em 2965 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento de CH_3 , segundo Feng (FENG; ZHANG; TU; TU *et al.*, 2014) et al. As bandas de absorção observadas em 1260 cm^{-1} e 864 cm^{-1} são atribuídas a vibrações do $\text{Si} - \text{CH}_3$. Já as bandas de absorção registradas em 1010 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento de $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ para borrachas de silicone. A banda de absorção em 793 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento de $\text{Si} - \text{C}$, e também a vibrações de $-\text{CH}_3$. As atribuições das bandas de absorção mencionadas acima estão coerentes com as encontradas na literatura para análises de ATR em borrachas de silicone conforme os estudos de Kim, et al (KIM; CHERNEY; HACKAM; RUTHERFORD, 1994).

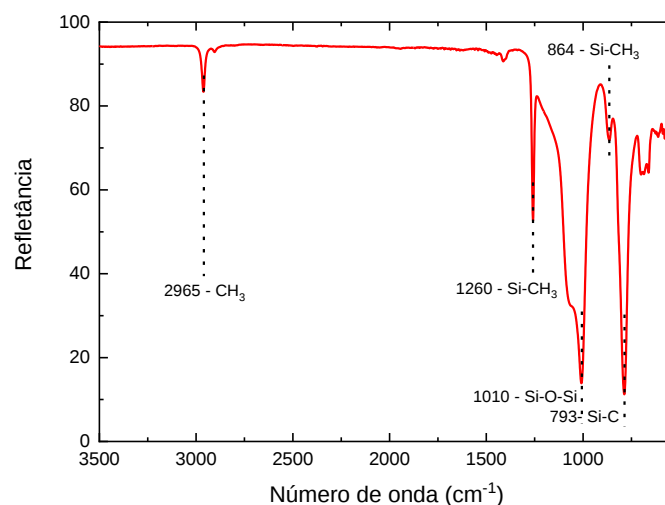


Figura 46 - Espectro FTIR / ATR para o substrato de borracha de silicone não tratada a plasma.

Na tentativa de encontrar uma técnica de infravermelho capaz de caracterizar os efeitos produzidos pelo tratamento a plasma de CHCl_3 em borrachas de silicone foram realizadas medições a partir da técnica PM-IRRAS (Polarization modulation infrared reflection adsorption spectroscopy). Esta técnica foi escolhida por possuir um ângulo rasante, mais adequado para a caracterização de compostos químicos superficiais.

A Figura 47 apresenta os espectros coletados para amostras de borrachas de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 em diversas condições. Nesta técnica algumas bandas de absorção podem parecer invertidas. Este efeito é produzido pelo uso de luz polarizada. Bandas orientadas para cima indicam que o dipolo de vibração está paralelo ao substrato. As bandas orientadas para baixo indicam que o dipolo de vibração está perpendicular ao substrato.

As bandas de absorção observadas na região de 1270 cm^{-1} são atribuídas a ligações simétricas de C – Si. Já as bandas observadas na região de 1010 cm^{-1} são as mesmas observadas na Figura 4.6.1 e são atribuídas a vibrações de estiramento de Si – O – Si para borrachas de silicone. Segundo Scheinmann, as bandas de absorção referentes a ligação

de compostos clorados, C – Cl, podem ser observadas, geralmente, em regiões entre 800 e 600 cm^{-1} (SCHEINMANN, 2013). Neste sentido a técnica PM-IRRAS possui uma limitação, pois seu espectro de análise não cobre regiões inferiores a 800 cm^{-1} . Por este motivo não são apresentados resultados para esta região de interesse referente a compostos clorados.

A Figura 48 apresenta o espectro coletado através da técnica PM-IRRAS para a região de 3400 até 3200 cm^{-1} . Esta região foi escolhida por indicar a presença de grupos de hidroxilas. Não existe consenso na literatura sobre qual o tipo de hidroxilas mais comuns para esta região (HOLLAHAN; CARLSON, 1970). As hipóteses mais aceitas são para a formação de grupos do tipo Si-OH ou Si-CH₂OH (HILLBORG; GEDDE, 1998). A Figura 4.6.3 compara a diferença entre uma amostra de borracha de silicone não tratada e outra tratada a plasma nas condições mais severas aplicadas neste projeto. O resultado encontrado sugere a oxidação superficial envolvendo ligações entre átomos de Si e O. Os gráficos das Figuras 47 e 48 apresentados abaixo foram preparados seguindo o procedimento estabelecido pelo Prof. Luciano Caseli da UFABC.

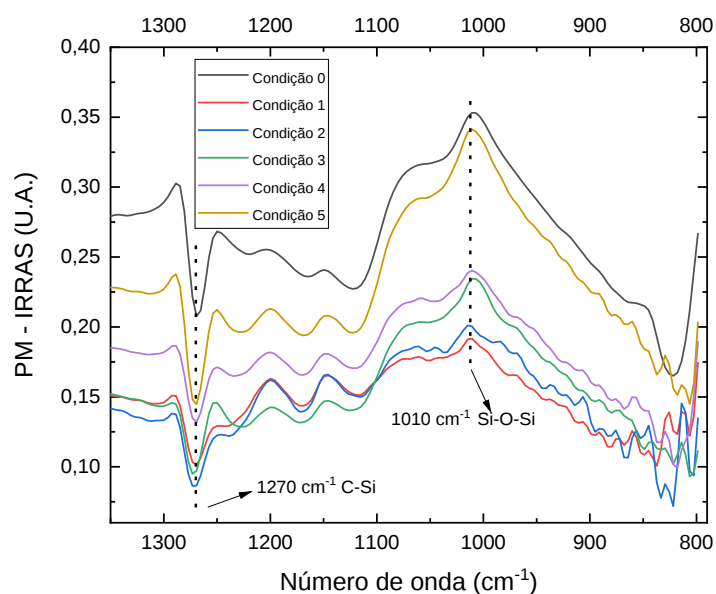


Figura 47 - Espectros de PM - IRRAS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições: (0) Amostra de silicone não tratada; (1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p^* : 50 W; (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p^* : 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p^* : 100 W; (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p^* : 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p^* : 150 W P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p^* : Potência (W).

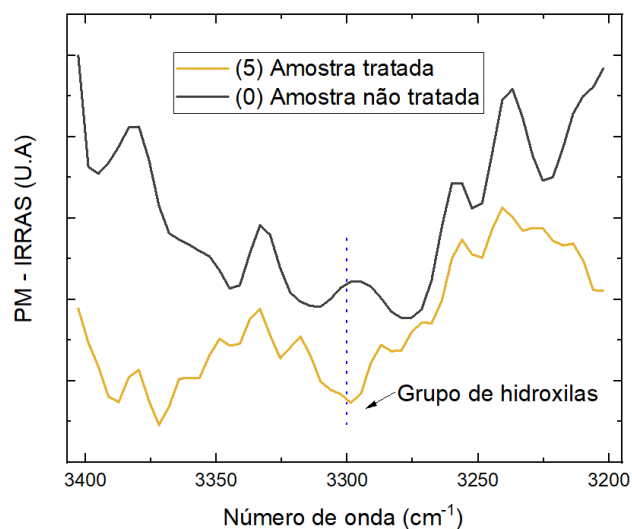


Figura 48 - Espectros de PM - IRRAS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 com destaque para grupo de hidroxilas onde foram aplicadas as seguintes condições: Amostra de silicone não tratada; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p^* : 150 W P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p^* : Potência (W).

4.7 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia e Estudos Morfológicos

As figuras apresentadas nesta seção fazem parte do estudo realizado por meio das técnicas de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia – EDS, e dos estudos morfológicos através de micrografias obtidas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM e Microscopia de Força Atômica – AFM.

A Figura 49 apresenta a concentração de elementos em porcentagem atômica para borrachas de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 em diversas condições. Nota-se que não há variação significativa na concentração elementar de C, O e Si. A explicação para estes resultados é que o tratamento a plasma provoca modificações numa camada muito próxima à superfície, a ordem de nm, e a técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia – EDS, revela a concentração de elementos do bulk do material.

Existe uma diferença de resolução entre as técnicas de EDS e XPS, apresentada mais à frente. Esta diferença de profundidade de detecção varia da ordem de μm para EDS, e nm para XPS, e por isso explica a divergência entre os resultados obtidos nas análises tratamento a plasma com CHCl_3 entre as duas técnicas de caracterização aplicadas.

A Figura 50 apresenta a concentração de Cl em porcentagem atômica para diferentes amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 . É possível notar uma tendência de aumento da proporção de cloro detectada pela técnica de EDS à medida que a potência aplicada e o tempo de tratamento são aumentados.

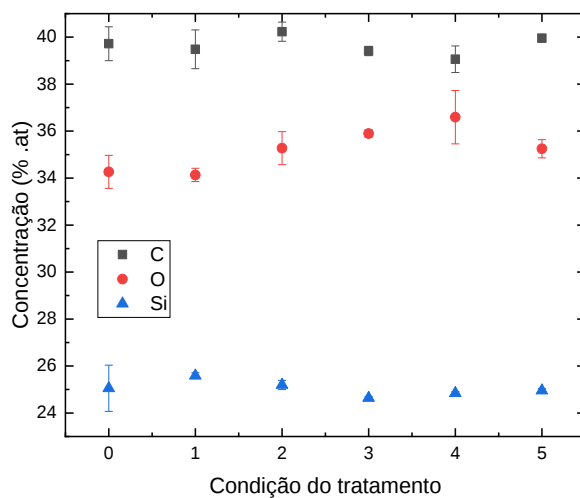


Figura 49 - Concentração (% .at) de C, O e Si obtida por EDS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:

(0) Amostra de silicone não tratada; (1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W;
 (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W;
 (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W
 P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

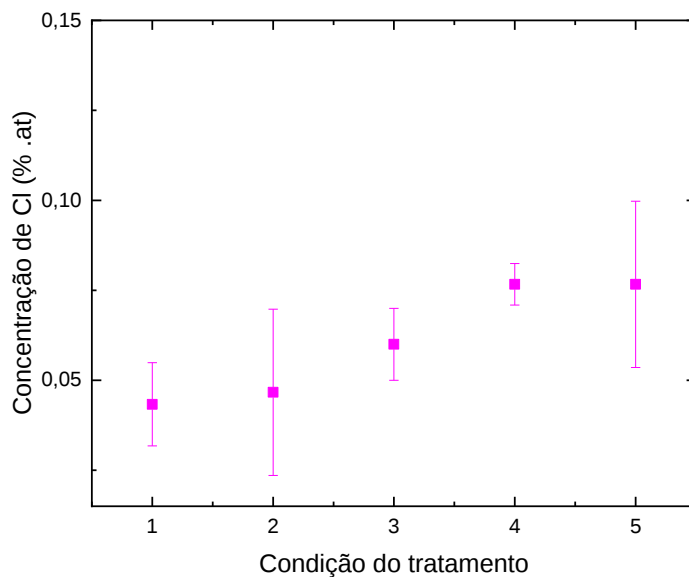


Figura 50 - Concentração de Cl obtida por EDS para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:

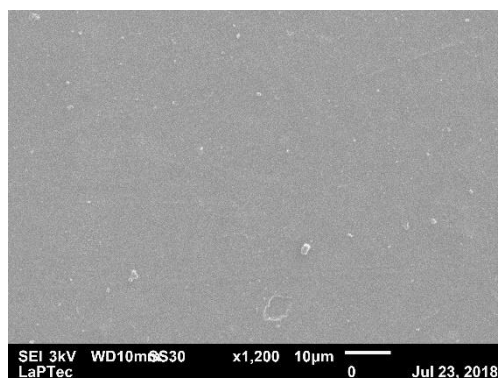
(1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W;
 (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W;
 (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W
 P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

A Figura 51 apresenta uma série de 6 micrografias obtidas por SEM para borrachas de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 para as mesmas condições apresentadas acima nesta mesma seção. A ampliação adotada nas micrografias é de 1.200 x.

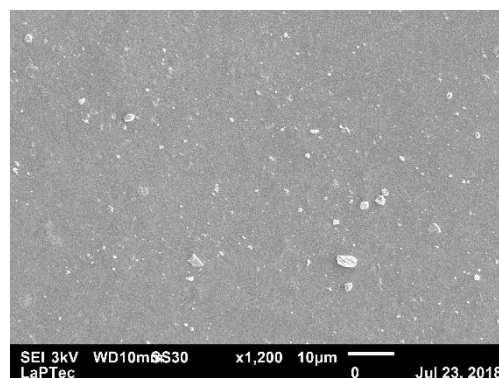
Pela observação da Figura 51 é possível notar a presença de pequenas partículas esféricas incorporadas a superfície do material. Estes pequenos grãos possuem uma dimensão aproximada de 0,5 a 1 μm . Alguns grãos possuem uma forma bem definida e dimensão de aproximadamente 2 μm .

A análise da Figura 51 revela também que houve uma deposição regular e uniforme destas partículas na superfície da borracha de silicone. Nota-se também que o aumento dos parâmetros de processo adotados, como pressão parcial, tempo e potência, tende a aumentar a frequência e a quantidade de partículas esféricas presentes na superfície da borracha.

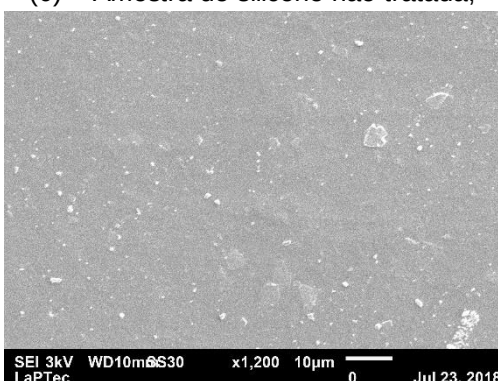
Efeito semelhante a este foi notado no tratamento de tubos de polietileno reticulado em plasmas de CHCl_3 e Ar (FERNANDES; AMORIM; TURRI; OLIVEIRA *et al.*, 2019). Neste trabalho o aumento da proporção de CHCl_3 na mistura de gases usado no tratamento revelou uma tendência de aumento da rugosidade superficial do material, a explicação para este efeito foi o etching provocado pelo Cl.



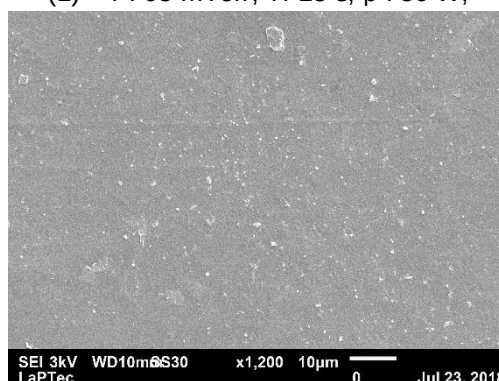
(0) – Amostra de silicone não tratada;



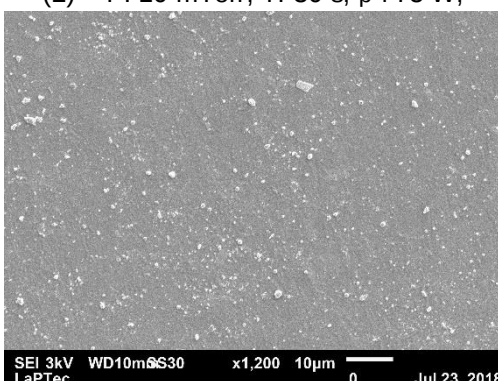
(1) – P: 05 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W;



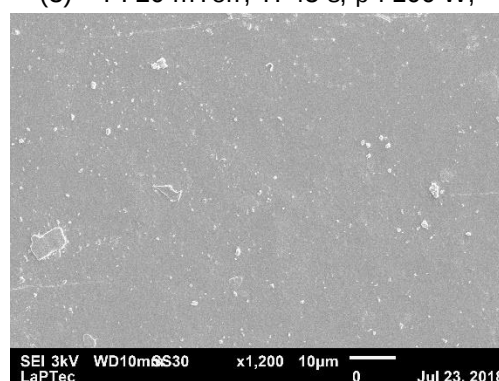
(2) – P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W;



(3) – P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W;



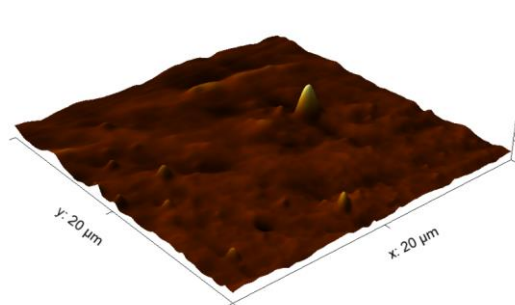
(4) – P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W;



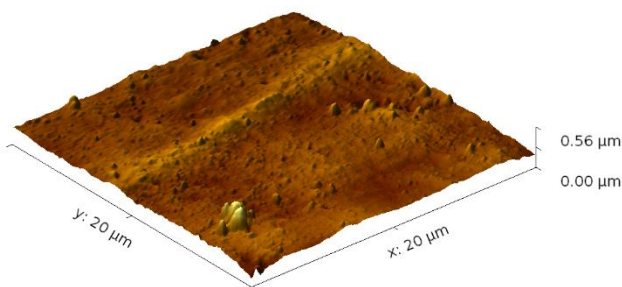
(5) – P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W.

Figura 51 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . Condições dos tratamentos a plasma expressas abaixo de cada imagem. P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

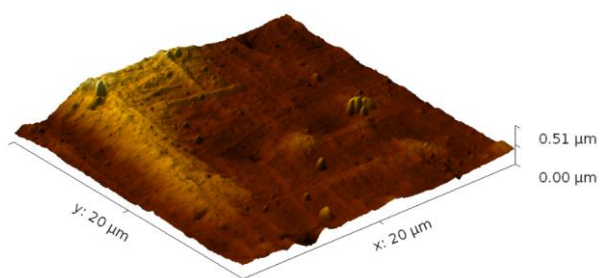
A Figura 52 apresenta micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para borrachas de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 para as mesmas condições descritas na Figura 51



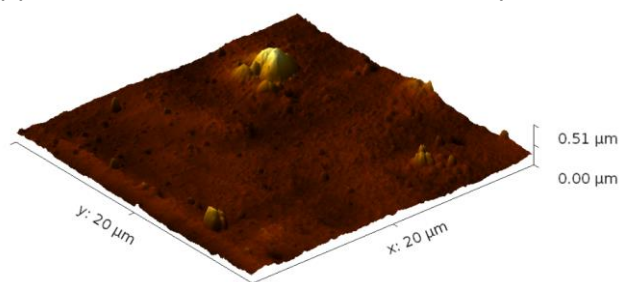
(0) – Amostra de silicone não tratada;



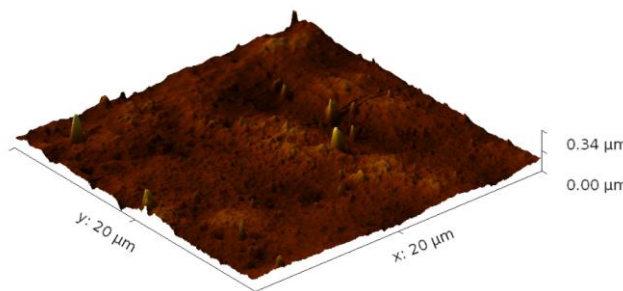
(1) – P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W; h: 0,56 μm;



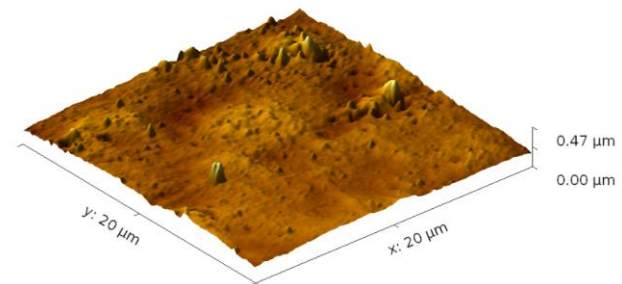
(2) – P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; h: 0,51 μm;



(3) – P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W; h: 0,51 μm;



(4) – P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; h: 0,34 μm;



(5) – P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W; h: 0,47 μm.

Figura 52 - Micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . Condições dos tratamentos a plasma expressas abaixo de cada imagem.

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

A Figura 53 apresenta micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para borrachas de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 com tempo de tratamento fixo em 45 s, e pressão parcial de gases fixa em 20 mTorr.

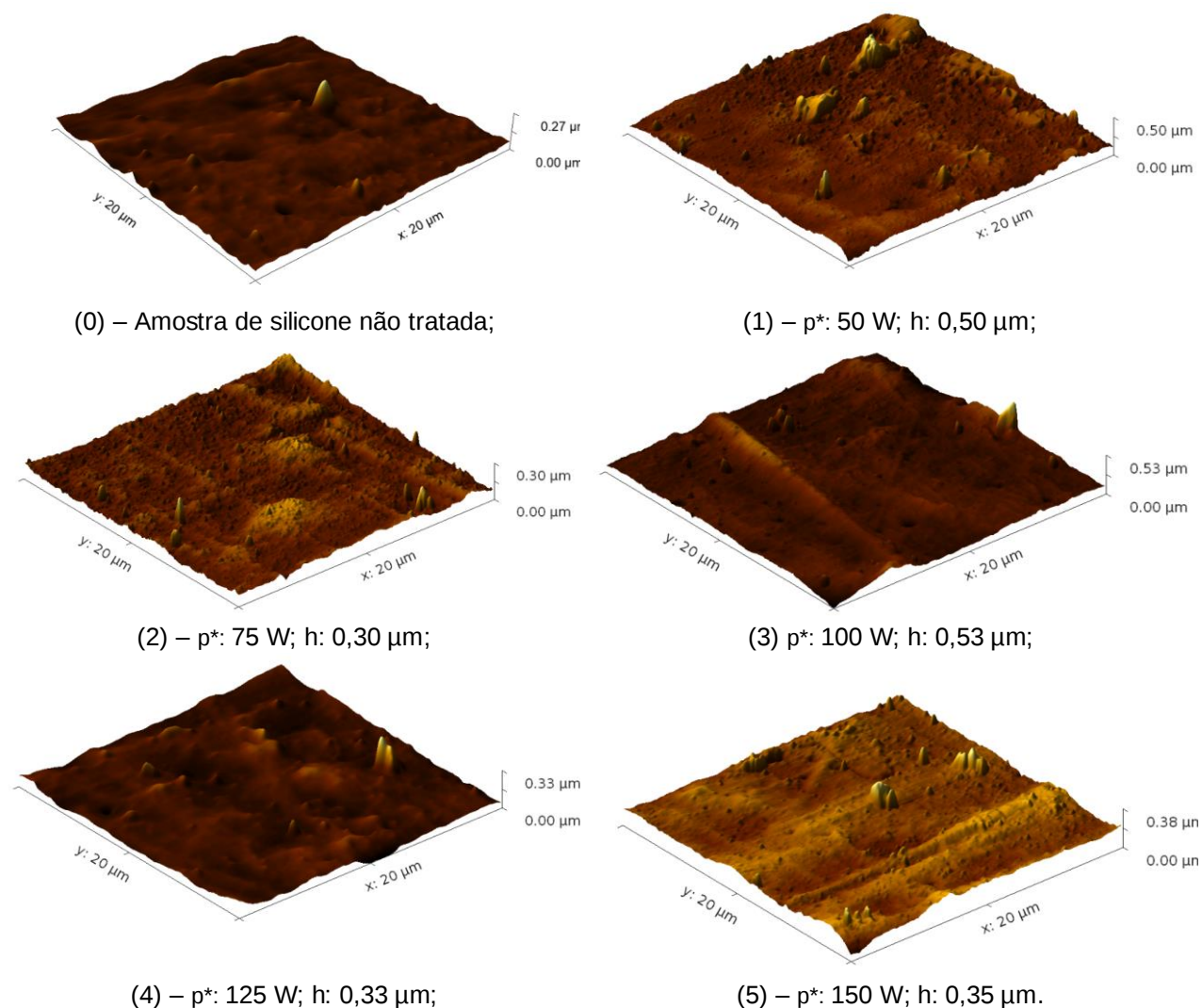


Figura 53 - Micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica para amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 . Condições dos tratamentos a plasma: P: 20 mTorr; T: 45 s; Potências aplicadas p^* : expressas abaixo de cada imagem.

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p^* : Potência (W).

A comparação entre as micrografias obtidas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM e Microscopia de Força Atômica – AFM nas Figuras 51 e 52 demonstra coerência entre os resultados obtidos. Nas duas figuras é possível observar pequenas partículas esféricas incorporadas à superfície do material. A dimensão das partículas é de aproximadamente 0,5 até 1 μm e a ocorrência destas é maior quando as condições do tratamento a plasma são mais severas, ou seja, maior pressão parcial de CHCl_3 , maior tempo de tratamento e maior potência aplicada. Estes resultados nos levam

a supor que o tratamento a plasma com CHCl_3 tem participação ativa na formação destas partículas.

4.8 Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X – XPS

As Figuras 54 e 55 apresentam concentrações elementares obtidas por XPS para as amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 . Na Figura 54 temos a concentração dos elementos C, Si e O. Nota-se a tendência de que à medida que os parâmetros de processo de pressão parcial, potência de radiofrequência e tempo de tratamento são aumentados, a concentração de C tende a diminuir. Por outro lado, a concentração de O e de Si tende a aumentar. O mesmo efeito foi observado por Everaert em seu trabalho sobre tratamento de borrachas de silicone com plasmas de oxigênio, argônio, dióxido de carbono e amônia (EVERAERT; VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; EVERAERT; VAN DER MEI; DE VRIES; BUSSCHER, 1995).

Algumas hipóteses para o aumento da concentração atômica de oxigênio na superfície das borrachas tratadas em plasma de CHCl_3 foram levantadas. A primeira hipótese é através de reações posteriores ao tratamento no contato com o O do ar e com radicais gerados na superfície da borracha. É conhecido que para polímeros depositados a plasma, frequentemente ocorrem reações pós deposição entre radicais do filme e o oxigênio do ambiente, um processo similar pode ocorrer com materiais tratados a plasma. No caso de filmes finos este fenômeno foi relatado por Yasuda (YASUDA; BUMGARNER; MARSH; MOROSOFF, 1976).

A segunda hipótese levantada foi a que vapores de água absorvidos pelas paredes do reator, podem ser decompostos em O atômico e grupos de hidroxilas durante as reações de plasma, esta presença residual de vapores de água, que contém O, poderiam explicar

o aumento da proporção atômica de oxigênio na superfície das borrachas no tratamento a plasma.

Uma terceira hipótese seria que o tratamento a plasma com CHCl_3 promoveria a oxidação da camada superior das amostras de borracha de silicone na ordem de 8 a 10 nm. Esta oxidação envolveria a ligação entre átomos de Si e O presentes no próprio material.

Com o objetivo de mitigar o efeito de combinações com o O presente no ar atmosférico foram propostos experimentos de envelhecimento do ângulo de contato da borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 em atmosfera controlada com argônio. Os resultados destes experimentos são apresentados a partir do item 4.9 deste trabalho.

As reações de oxidação explicam o aumento da hidrofiliabilidade da borracha de silicone tratada por plasmas de CHCl_3 . Reações de oxidação similares foram relatadas por Inagaki no tratamento a plasma de filmes de polipropileno com plasmas de CCl_4 e CHCl_3 (INAGAKI; TASAKA; IMAI, 1993; INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994).

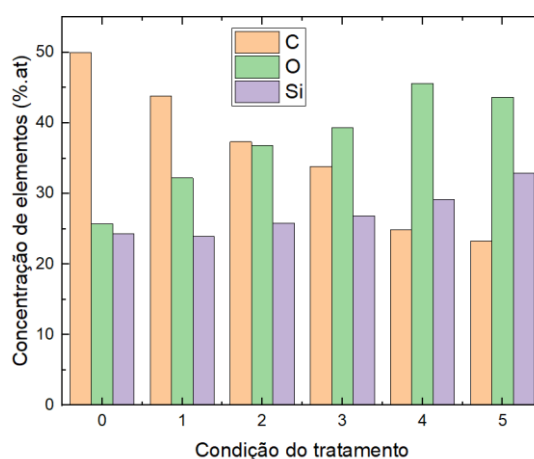


Figura 54 - Composição elementar (% at) obtida por XPS para os elementos C, O e Si em amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições: (0) Amostra de silicone não tratada; (1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W; (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W; (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W.

A Figura 55 apresenta a composição elementar em porcentagem atômica para o Cl nas amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 . Nota-se a tendência do aumento da proporção atômica de Cl à medida que os parâmetros de processo de pressão parcial, tempo e potência aplicada são aumentados.

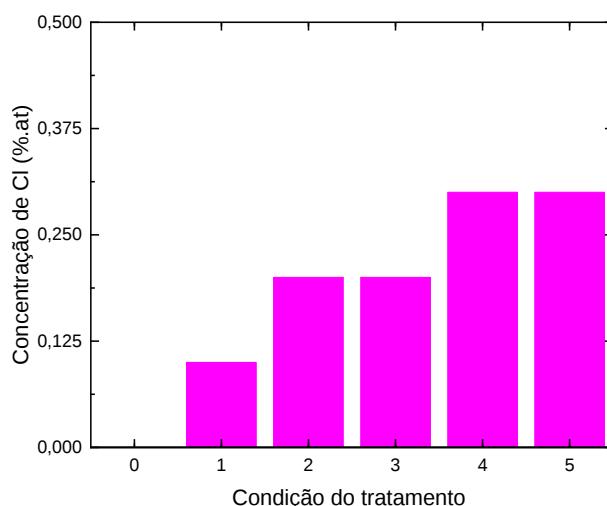


Figura 55 - Composição elementar (%.at) obtida por XPS para o elemento Cl em amostras de borracha de silicone tratadas com plasmas de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições:

(0) Amostra de silicone não tratada; (1) P: 5 mTorr; T: 15 s; p*: 50 W;
 (2) P: 10 mTorr; T: 30 s; p*: 75 W; (3) P: 20 mTorr; T: 45 s; p*: 100 W;
 (4) P: 30 mTorr; T: 60 s; p*: 125 W; (5) P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W.
 P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

Todavia as concentrações de cloro atômico encontradas nas amostras de borracha de silicone foram relativamente baixas quando comparadas a trabalhos semelhantes para tratamento a plasma com CHCl_3 , ou para produção de filmes finos com o CHCl_3 como um dos precursores (INAGAKI; TASAKA; SUZUKI, 1994; TURRI, 2011; UPADHYAY; BHAT, 2003). Uma provável explicação é que durante o processo de degasificação das amostras tratadas para a análise de XPS, uma parte do Cl incorporado à superfície da borracha tenha se desprendido e sido removida pelo sistema de vácuo. A necessidade da aplicação de substratos mais finos de borracha de silicone, desenvolvidos especialmente para esta análise, conforme descrito na seção 3.12, reforça esta hipótese.

4.9 Estudos para amostras de borracha de silicone tratadas e plasma e envelhecidas em atmosfera controlada de argônio

Com o objetivo de aumentar o entendimento das razões da recuperação hidrofóbica das amostras tratadas em plasmas de CHCl_3 e também do aumento da concentração atômica de oxigênio na superfície das amostras tratadas foi proposto um experimento específico para este fim. As amostras tratadas foram submetidas a uma atmosfera controlada de argônio. Foram construídas capsulas específicas para armazenar estas amostras conforme descrito no item 3.5. Posteriormente foram realizadas análises de Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X e de Ângulo de Contato a fim de verificar o efeito do envelhecimento das amostras tratadas em atmosfera controlada.

4.9.1 Ângulo de Contato

A Figura 4.9.1.1 apresenta o resultado do envelhecimento em atmosfera controlada de argônio para o ângulo de contato de amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 . Nesta figura é nítido o efeito de recuperação hidrofóbica apresentado anteriormente.

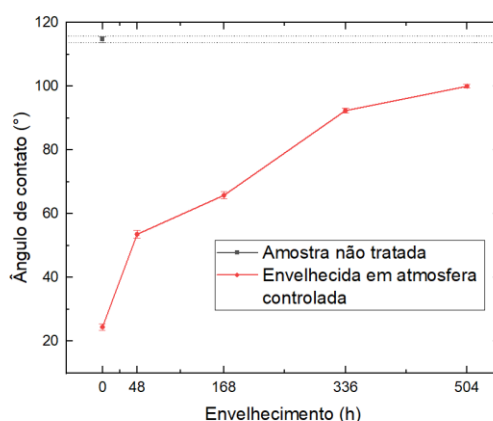


Figura 56 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 na condição de envelhecimento em atmosfera controlada de argônio onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p^* : 150 W;.

Este efeito de recuperação hidrofóbica pode ser facilmente observado na Figura 57 onde a série de fotografias demonstra o efeito do envelhecimento em atmosfera controlada de argônio. As condições apresentadas neste ensaio foram as mesmas adotadas na primeira fase do projeto, ou seja, são as mais extremas, contemplando a maior pressão parcial de CHCl_3 aplicada, maior tempo de tratamento e maior potência aplicada, conforme apresentado anteriormente na Figura 37.

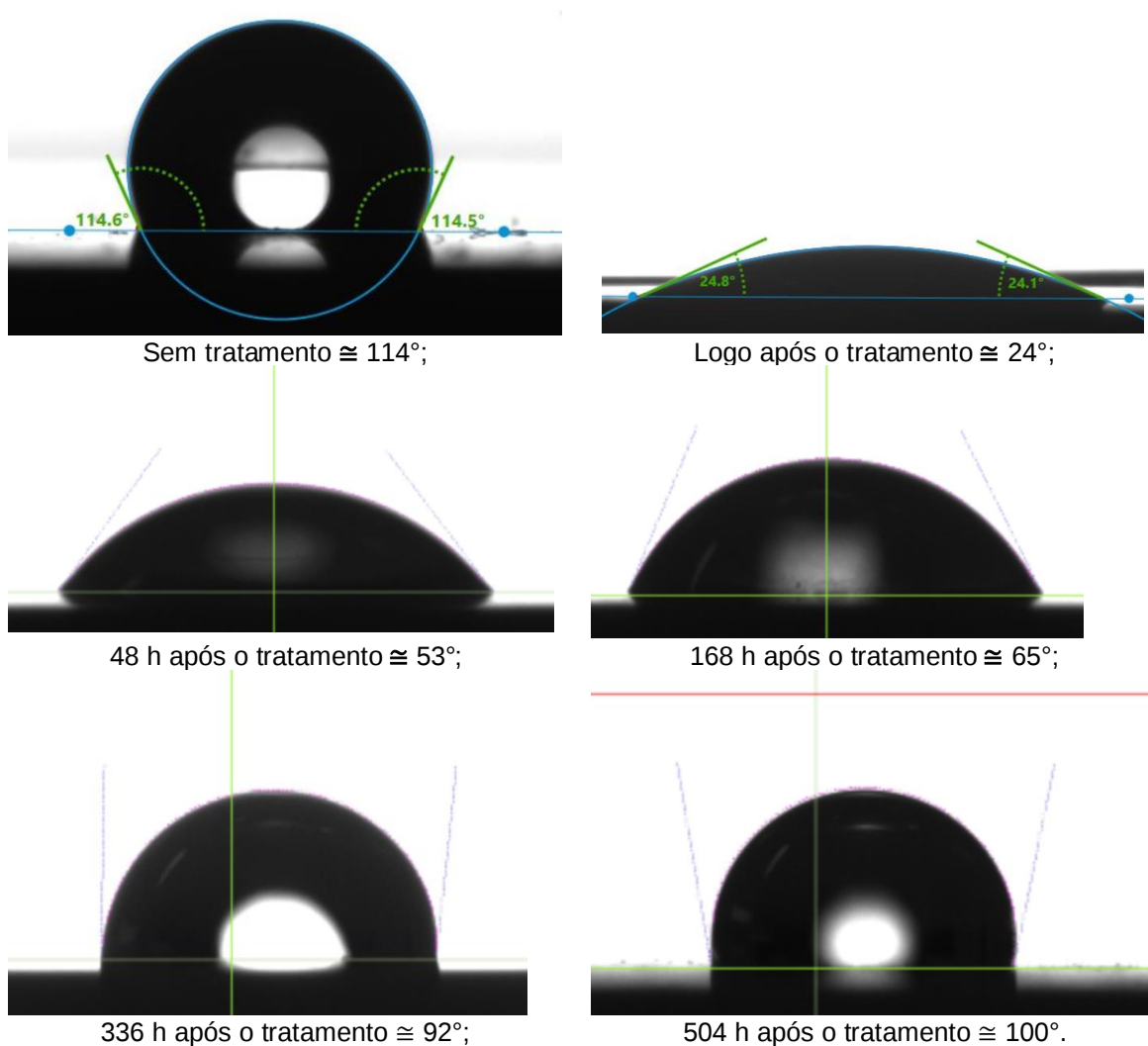


Figura 57 - Ângulo de contato para vários tempos de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 acondicionadas sob atmosfera controlada de Argônio onde foram aplicadas as seguintes condições:

P: 40 mTorr; T: 75 s; p^* : 150 W.

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p^* : Potência (W).

A comparação entre os ensaios de envelhecimento para amostras de borracha de silicone tratadas a plasma sob as mesmas condições pode ser notada na Figura 58. Nota-se que o fenômeno de recuperação hidrofóbica segue a mesma tendência para as duas amostras acondicionadas de maneiras distintas após o tratamento a plasma. A análise comparativa nos permite afirmar que o processo de recuperação hidrofóbica não depende ou não é afetado pela exposição das amostras ao oxigênio, uma vez que as amostras tratadas a plasma sob mesmas condições e acondicionadas em atmosfera controlada de argônio seguiram comportamento semelhante.

Como uma alternativa para frear o processo de recuperação hidrofóbica, alguns pesquisadores como Bodas e Malek tem-se aplicado a deposição de filmes de 2-hidroxietil metacrilato (Hema) após o tratamento com oxigênio (BODAS; KHAN-MALEK, 2006).

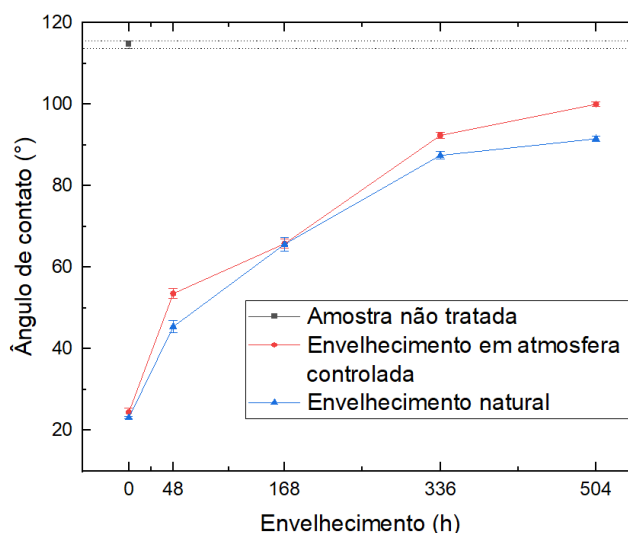


Figura 58 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de borracha de silicone após tratamento com plasma de CHCl_3 nas condições de envelhecimento em condição exposta ao ambiente e em atmosfera controlada de argônio onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W;.

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

As ligações entre os pontos servem apenas para facilitar a leitura da figura.

4.9.2 Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X

A Figura 59 apresenta um comparativo entre as concentrações elementares obtidas por XPS para as amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 sob as mesmas condições e acondicionadas de maneiras distintas. No lado esquerdo temos uma plotagem para os valores obtidos na primeira série de ensaios de XPS onde as amostras foram acondicionadas em placas de petri expostas ao ambiente, ou seja, ao ar atmosférico. No lado direito temos os resultados plotados para as mesmas condições de tratamento a plasma, ou seja, P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W, porém, acondicionadas em atmosfera controlada de argônio. Nota-se que embora distintas as composições elementares encontram-se na mesma ordem de grandeza o que atesta a repetibilidade e do processo de tratamento a plasma adotado e sua possível utilização em escala industrial.

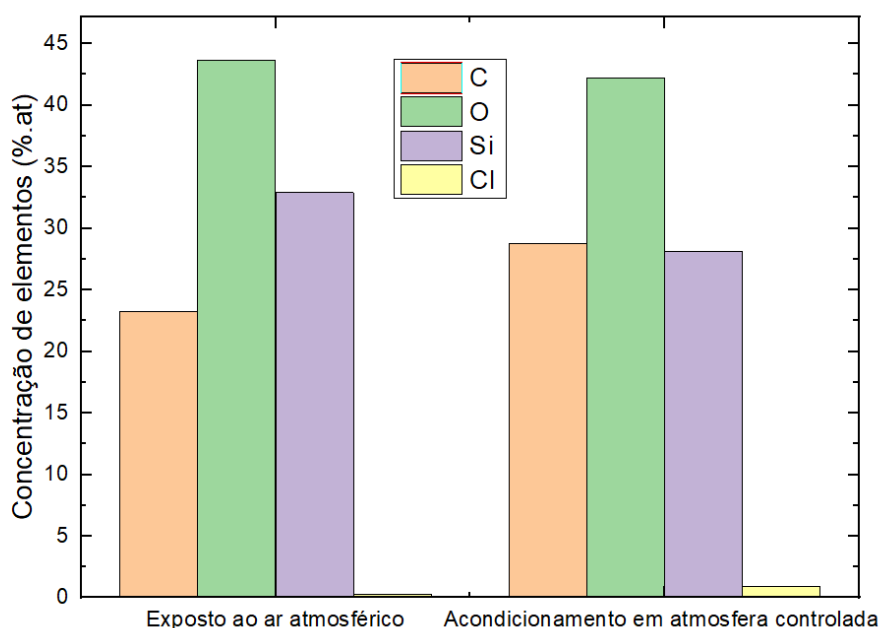


Figura 59 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para os elementos C, O, Si e Cl em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W;
P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

As Figuras 60 e 61 apresentam concentrações elementares obtidas por XPS para as amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 e submetidas ao envelhecimento em atmosfera controlada de argônio. As amostras passaram a ser analisadas 1 dia após o tratamento e nas 3 semanas subsequentes pelo Prof. Richard Landers da Unicamp. Na Figura 60 observamos a concentração dos elementos C, Si e O para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera controlada de argônio. Para a condição número 4 observamos as concentrações elementares para a amostra não tratada.

A análise da Figura nos indica que ao passar das semanas a proporção atômica de Cloro na superfície tende a aumentar em direção aos valores do material não tratado, numa proporção atômica de aproximadamente 50%, ao passo que proporção atômica de oxigênio na superfície tende a diminuir ao longo das semanas retornando na direção da proporção atômica da borracha não tratada a plasma que é de aproximadamente 25 %.

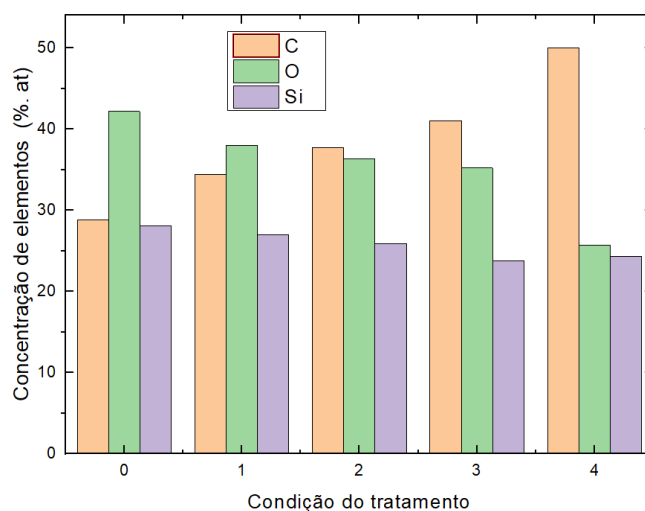


Figura 60 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para os elementos C, O e Si em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 e posteriormente envelhecidas sob atmosfera controlada de argônio onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p^* : 150 W; (0) Amostra analisada logo após o tratamento; (1) Amostra analisada após 1 semana de envelhecimento; (2) Amostra analisada após 2 semanas de envelhecimento; (3) Amostra analisada após 3 semanas de envelhecimento; (4) Amostra sem tratamento a plasma.

O resultado observado nas proporções atômicas dos elementos C, O e Si para os materiais envelhecidos em atmosfera controlada de argônio é coerente com o resultado de recuperação hidrofóbica observado na Figura 60 e comprova que a superfície oxidada tende a demonstrar comportamento hidrofílico.

A Figura 61 apresenta a composição elementar em porcentagem atômica para o Cl nas amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 e submetidas ao envelhecimento em atmosfera controlada de argônio. Nota-se que para a semana 0, ou seja, apenas um ou dois dias após a série de tratamentos a plasma foi possível identificar a presença de Cl na amostra em uma proporção aproximada de 1%, que embora pouco é três vezes maior do que a proporção de Cl encontrada na amostra analisada nas mesmas condições, porém, com acondicionamento em condições normais, que significa exposição ao ar atmosférico. Observa-se também que ao transcorrer de 2 semanas a proporção atômica de Cl encontrada na superfície das amostras foi igual a zero.

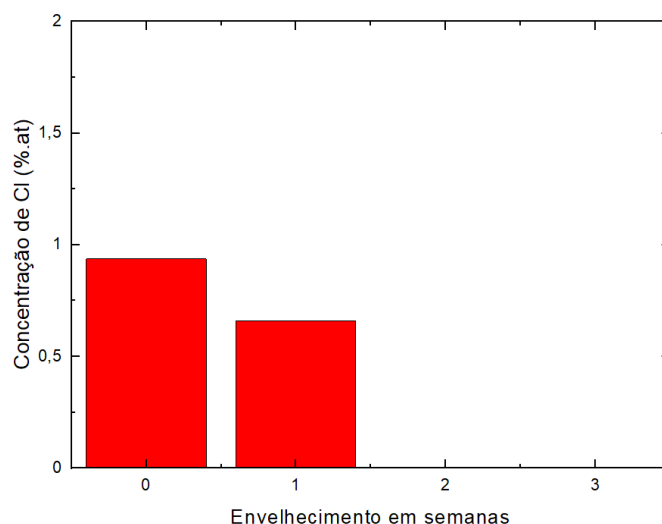


Figura 61 - Composição elementar (%. at) obtida por XPS para o elemento Cl em amostras de borrachas de silicone tratadas com plasma de CHCl_3 e posteriormente envelhecidas sob atmosfera controlada de Argônio onde foram aplicadas as seguintes condições: P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W;

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

A Figura 62 apresenta o espectro de XPS de Si2p para amostras de borracha de silicone não tratada, ou seja, natural e também para amostra tratada nas condições mais severas deste projeto. Nota-se a mudança entre a energia de ligação do orbital Si2p de 102,07 eV para o material virgem, para uma energia de ligação mais elevada de 103,28 eV para o material oxidado pelo tratamento a plasma. Este resultado somado a mudança na composição superficial demonstrada anteriormente é associado a uma fase de sílica inorgânica (SiO_x) como por exemplo átomos de Si ligados a mais de dois átomos de oxigênio. O pico Si2p com energia de 102,07 eV é atribuído a uma fase de silicone orgânico (HILLBORG; GEDDE, 1999), ou seja, para o material virgem, sem tratamento a plasma. O fenômeno observado neste resultado é coerente com a literatura (HILLBORG; GEDDE, 1998).

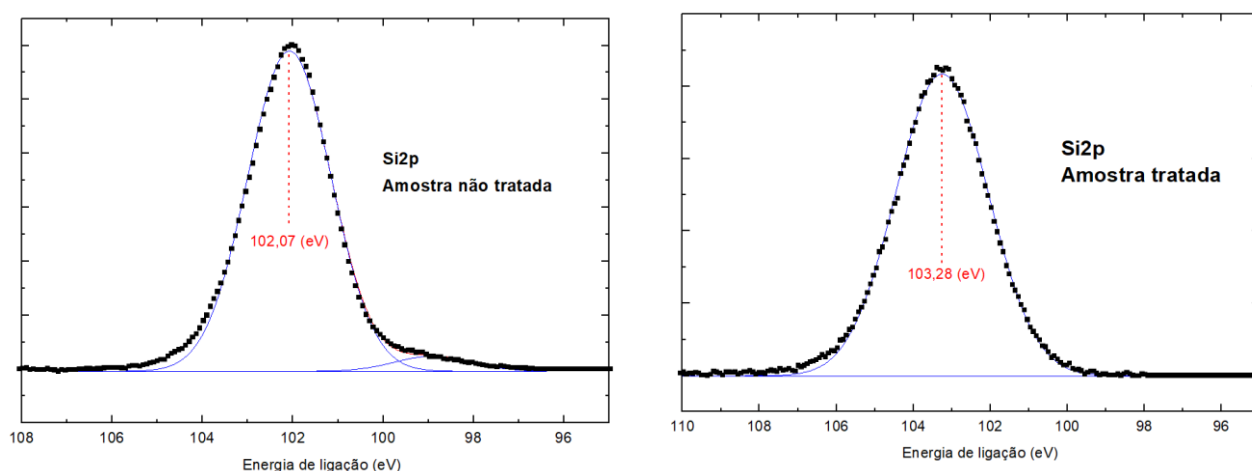


Figura 62 - Espectro Si2p (XPS) para amostra de borracha de silicone não tratada e para amostra tratada nas seguintes condições P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W;

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

A Figura 63 apresenta o espectro de XPS de Si2p para amostras de borracha de silicone tratada em plasma de CHCl_3 nas condições mais severas deste projeto e com envelhecimento de atmosfera controlada de argônio.

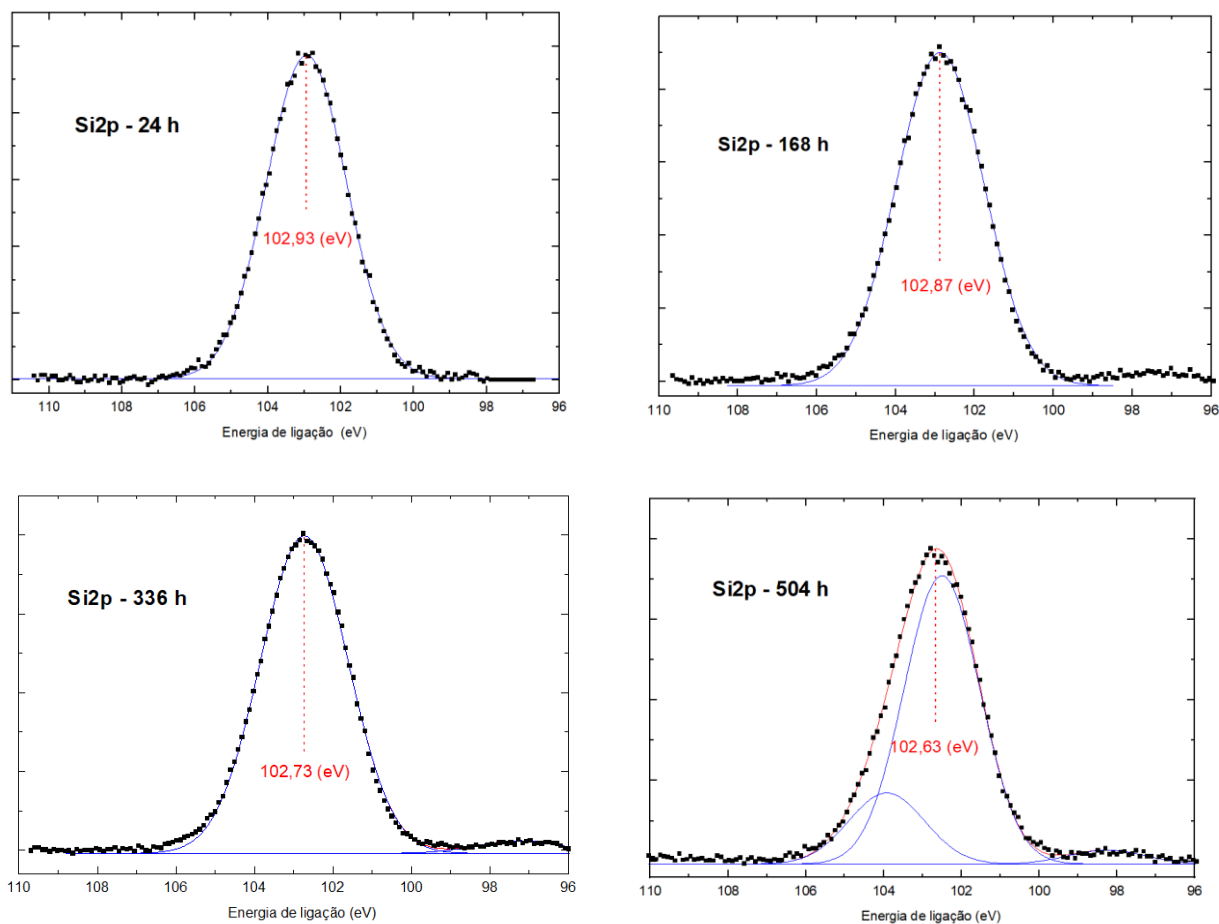


Figura 63 - Espectro Si2p (XPS) para amostras de borracha de silicone tratadas a plasma sob as seguintes condições P: 40 mTorr; T: 75 s; p*: 150 W e posteriormente envelhecidas em atmosfera controlada de argônio;

P: Pressão parcial de CHCl_3 (mTorr); T: Tempo (s); p*: Potência (W).

Nota-se uma redução gradual da energia de ligação para o Si2p à medida que o material passa por envelhecimento. Estes resultados sugerem que uma oxidação entre 8 a 10 nm na primeira superfície do material ocorre durante o tratamento a plasma envolvendo ligações entre átomos de Si e átomos de oxigênio. Estes resultados, combinados aos dados de ângulo de contato, apoiam fortemente a ideia de que uma fina camada de material inorgânico é formada na superfície da borracha de silicone durante o tratamento a plasma com CHCl_3 . A ocorrência de tal fenômeno é apoiada pela literatura de outros pesquisadores

(EVERAERT; VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; HILLBORG; GEDDE, 1998; OWEN; SMITH, 1994).

4.9.3 Efeitos do tratamento a plasma e recuperação e mecanismo de recuperação hidrofóbica

Os principais efeitos do tratamento de borrachas de silicone em plasmas de CHCl_3 podem ser resumidos em (i) Formação de uma camada vítrea de SiO_x na primeira superfície do material, estimada em 3 a 10 nm; (ii) Aumento da concentração atômica de oxigênio na superfície por consequência da formação de uma camada de SiO_x , grupos de carbonilas e hidroxilas; (iii) Degradação da estrutura de rede do polímero resultando na formação de moléculas de baixa massa molar.

A Figura 64 descreve o processo de recuperação hidrofóbica das amostras de borracha de silicone tratadas em plasmas de CHCl_3 . O mecanismo mencionado na figura foi descrito anteriormente por outros autores (HOLLAHAN; CARLSON, 1970),(TÓTH; BERTÓTI; BLAZSÓ; BÁNHEGYI *et al.*, 1994), (CHANG; GORUR, 1994).

O processo de recuperação hidrofóbica ocorre normalmente logo após o final do tratamento a plasma e segue pelos dias e semanas subsequentes. O aspecto principal no processo de recuperação hidrofóbica é a migração de moléculas de baixa massa molar do bulk do material para a sua superfície (HILLBORG; GEDDE, 1999; OWEN; SMITH, 1994). A hipótese principal é que durante o tratamento a plasma é formada uma fina camada de sílica vítrea, SiO_x . Esta camada é formada por um processo de oxidação utilizando o O dissolvido no próprio polímero, e ocorre durante a exposição do material a descarga de plasma de CHCl_3 . Oxigênio residual presente no reator a plasma também pode participar neste fenômeno. Com o passar do tempo ocorre o craqueamento dessa fina camada

superficial o que promove a reorientação de grupos polares do bulk do material em direção a superfície. Este craqueamento pode ser induzido por deformações mecânicas no material ou através de tensões internas. Por meio desses pequenos craqueamentos ocorre o transporte de moléculas de baixa massa molar que promovem a recuperação hidrofóbica.

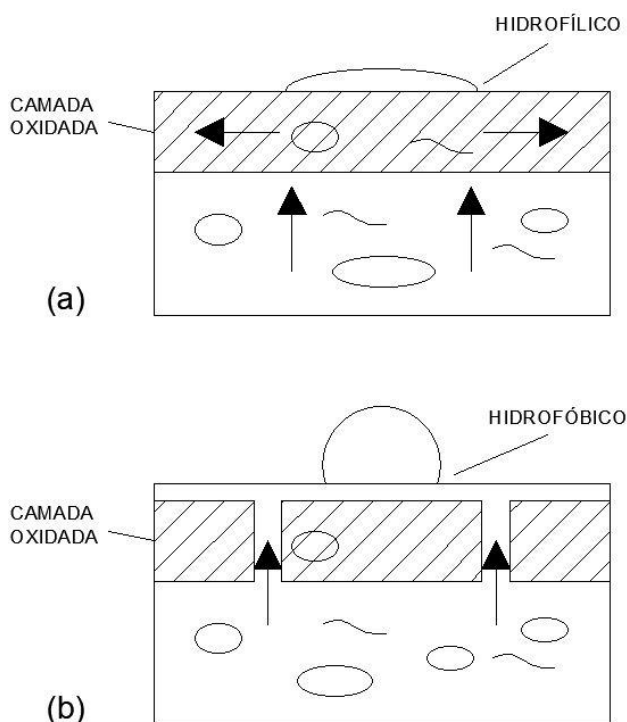


Figura 64 - Mecanismo de recuperação hidrofóbica da borracha de silicone oxidada após tratamento em plasmas de CHCl_3 . a) Uma superfície hidrofílica (SiO_x) é formada durante a exposição ao plasma. Esta camada retarda a migração de moléculas de baixa massa molar. b) Craqueamento da superfície (devido a um estresse interno ou deformação mecânica) promove o transporte de moléculas de baixa massa molar para a superfície, cobrindo a camada oxidada (HILLBORG; GEDDE, 1998).

5. CONCLUSÕES

Os efeitos de tratamento de borracha de silicone em plasmas de CHCl_3 foram examinados em função da pressão, da potência aplicada e do tempo de tratamento. O tratamento a plasma foi efetivo na modificação da superfície destas borrachas, tornando-as hidrofílicas. Notou-se que dentro dos parâmetros estudados, o aumento na proporção de cada um dos parâmetros chave, tende a aumentar a hidrofilicidade da borracha de silicone.

As medidas de ângulo de contato com água revelaram redução de 110° para a amostra de borracha de silicone não tratada, para aproximadamente 23° para tratamento a plasma com pressão parcial de 40 mTorr de CHCl_3 , 150 W e 75 s de duração, condições mais severas aplicadas neste projeto. Em complemento às análises de ângulo de contato, os resultados de energia superficial foram coerentes com os resultados obtidos.

Os estudos dos efeitos do envelhecimento do tratamento a plasma no ângulo de contato revelaram que mesmo após 504 horas passadas do tratamento a plasma, ainda é possível observar uma redução de aproximadamente 20° no ângulo de contato, quando comparado a borracha de silicone sem tratamento.

Os resultados de rugosidade obtidos por meio da técnica de perfilometria revelaram que a rugosidade superficial dos substratos é de aproximadamente 500 a 1.000 nm, portanto, muito maior do que a dimensão superficial estimada para o tratamento a plasma que é de aproximadamente 36 Å ou seja 3,6 nm. Por este motivo conclui-se que a técnica de perfilometria não é a mais adequada, neste caso específico, para explicar o fenômeno do aumento da hidrofiliabilidade provocado pelo tratamento a plasma com CHCl_3 em borrachas de silicone.

As análises de FTIR e PM-IRRAS não revelaram a presença de grupos clorados nos substratos de borracha de silicone estudados, todavia as análises de PM-IRRAS permitiram caracterizar a presença de grupos de silanol na região de 3.300 cm^{-1} . Esta banda de absorção é uma forte evidência da ocorrência de uma oxidação superficial promovida pelo tratamento a plasma sendo atribuída a presença de: Si-OH ou Si-CH₂OH.

As análises de EDS revelaram uma ligeira presença de Cl nos substratos estudados, posteriormente comprovada nas análises de XPS.

Micrografias obtidas por SEM revelaram a presença de pequenas partículas esféricas incorporadas a superfície do material. Estes pequenos grãos possuem uma dimensão aproximada de 0,5 a 1 μm . Alguns grãos possuem uma forma bem definida e dimensão de aproximadamente 2 μm . Micrografias obtidas por AFM também revelaram a presença destas partículas. Conclui-se que a presença destas partículas é um dos efeitos provocados pelo tratamento a plasma com CHCl_3 .

As análises de XPS revelaram a presença de Cl nos substratos. Notou-se também uma redução da proporção de C encontrado na superfície, por outro lado, a proporção de O e de Si encontrados teve a tendência de aumentar à medida que os parâmetros de processo aplicados se tornaram mais severos. O aumento da porcentagem atômica de O e Si encontrados na superfície ocorre através do processo de oxidação e formação de grupos SiO_x induzidos pelo tratamento a plasma e comprovados pelas análises de PM-IRRAS.

A análise dos picos gaussianos de Si2p demonstra evidência adicional do fenômeno de oxidação superficial pois observou-se aumento da energia de ligação de 102,07 eV para o material não tratado, para 103,28 eV para o material tratado a plasma nas condições mais severas do projeto. Essa mudança na energia de ligação também está associada a uma fase de sílica inorgânica (SiO_x).

Com o objetivo de entender melhor o aumento da porcentagem atômica de O na superfície das borrachas tratadas a plasma, e também se este aumento estaria relacionado a presença de O do ar atmosférico em contato com amostras tratadas foram sugeridos testes de envelhecimento do ângulo de contato e análises de XPS para amostras de borrachas de silicone tratadas a plasma e envelhecidas sob atmosfera controlada de argônio. Os resultados obtidos para as análises de ângulo de contato demonstraram o

mesmo comportamento de recuperação hidrofóbica para as duas situações, expostas ao ar e acondicionadas em atmosfera controlada, o que nos leva a crer que o aumento da porcentagem atômica de O na superfície não está relacionado diretamente com a contaminação por átomos de oxigênio presentes no ar atmosférico em um processo após o tratamento mas sim a partir da formação de compostos como SiO_x , como mostraram as análises de PM-IRRAS.

A principal hipótese sobre o processo de recuperação hidrofóbica observado nos experimentos consiste na formação de uma fina camada vítrea de SiO_x como resultado do tratamento a plasma de CHCl_3 , que é hidrofílica. Com o passar das horas após o tratamento e devido a deformações mecânicas e estresse interno ocorre o craqueamento dessa camada vítrea, permitindo a migração de moléculas de baixa massa molar do bulk para a superfície do material, fazendo que a borracha recupere suas características hidrofóbicas.

Em suma o tratamento em plasmas de CHCl_3 descrito neste projeto é uma alternativa simples, eficiente e com custo relativamente baixo para a modificação superficial de borrachas de silicone.

6. REFERÊNCIAS

ANDERSSON, L.-O.; GOLANDER, C.-G.; PERSSON, S. Ice adhesion to rubber materials. **Journal of Adhesion science and technology**, 8, n. 2, p. 117-132, 1994.

BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of molecular spectroscopy**. McGraw-Hill New York, 1994.

BARANOSKI, G. V.; ROKNE, J. G.; SHIRLEY, P.; TRONDSEN, T. *et al.*, 2000, **Simulating the aurora borealis**. IEEE. 2-432.

BHATTACHARYA, S.; DATTA, A.; BERG, J. M.; GANGOPADHYAY, S. Studies on surface wettability of poly (dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. **Journal of microelectromechanical systems**, 14, n. 3, p. 590-597, 2005.

BISMARCK, A.; BROSTOW, W.; CHIU, R.; HAGG LOBLAND, H. E. *et al.* Effects of surface plasma treatment on tribology of thermoplastic polymers. **Polymer Engineering & Science**, 48, n. 10, p. 1971-1976, 2008.

BODAS, D.; KHAN-MALEK, C. Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments. **Microelectronic engineering**, 83, n. 4-9, p. 1277-1279, 2006.

BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Gulf Professional Publishing, 1992. 0750691689.

BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; BLAUDEZ, D.; TURLET, J. Calibration procedure to derive IRRAS spectra from PM-IRRAS spectra. **Applied Spectroscopy**, 54, n. 11, p. 1646-1650, 2000.

CASTNER, D. G.; RATNER, B. D. Biomedical surface science: Foundations to frontiers. **Surface Science**, 500, n. 1-3, p. 28-60, 2002.

CHANG, J.; GORUR, R. Surface recovery of silicone rubber used for HV outdoor insulation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 1, n. 6, p. 1039-1046, 1994.

CLARSON, S. J.; SEMLYEN, J. A. **Siloxane polymers**. Prentice Hall, 1993. 0138163154.

COOPER, J.; PEARSON, F.; PATTERSON, G. A.; TODD, T. *et al.* Use of silicone stents in the management of airway problems. **The Annals of thoracic surgery**, 47, n. 3, p. 371-378, 1989.

COUNCIL, N. R.; COMMITTEE, P. S. **Plasma Science: From Fundamental Research to Technological Applications**. National Academies Press, 1995. 0309176387.

EVERAERT, E. P.; VAN DER MEI, H. C.; BUSSCHER, H. J. Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber. Part 2. A comparison of the hydrophobic recovery in air, water, or liquid nitrogen. **Journal of adhesion science and technology**, 10, n. 4, p. 351-359, 1996.

EVERAERT, E. P.; VAN DER MEI, H. C.; DE VRIES, J.; BUSSCHER, H. J. Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber. Part 1. Storage in air. **Journal of adhesion science and technology**, 9, n. 9, p. 1263-1278, 1995.

FARBER, B. F.; WOLFF, A. G. Salicylic acid prevents the adherence of bacteria and yeast to silastic catheters. **Journal of biomedical materials research**, 27, n. 5, p. 599-602, 1993.

FEARON, F. G. **Silicon-based polymer science: a comprehensive resource**. An American Chemical Society Publication, 1990. 0841215464.

FENG, J.; ZHANG, Q.; TU, Z.; TU, W. *et al.* Degradation of silicone rubbers with different hardness in various aqueous solutions. **Polymer degradation and stability**, 109, p. 122-128, 2014.

FERNANDES, G. F.; AMORIM, M. K. M.; TURRI, R. G.; OLIVEIRA, P. S. *et al.* Plasma Treatment of Crosslinked Polyethylene Tubes for Improved Adhesion of Water-based Paints. **Materials Research**, 22, n. 1, 2019.

FLAMM, D. L.; AUCIELLO, O. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers**. Elsevier, 2012. 0323139086.

FLEMING, I.; WILLIAMS, D. H. **Spectroscopic methods in organic chemistry**. McGraw-hill New York, 1966.

FÖGLEIN, K. A.; SZABÓ, P. T.; BABIEVSKAYA, I. Z.; SZÉPVÖLGYI, J. Comparative study on the decomposition of chloroform in thermal and cold plasma. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 25, n. 3, p. 289-302, 2005.

FÖGLEIN, K. A.; SZABÓ, P. T.; DOMBI, A.; SZÉPVÖLGYI, J. Comparative study of the decomposition of CCl₄ in cold and thermal plasma. **Plasma chemistry and plasma processing**, 23, n. 4, p. 651-664, 2003.

GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of modern physics**, 75, n. 3, p. 949, 2003.

GIRIFALCO, L.; GOOD, R. J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. **The Journal of Physical Chemistry**, 61, n. 7, p. 904-909, 1957.

GOLDSTEIN, J.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D. **Principles of analytical electron microscopy**. Springer Science & Business Media, 2013. 1489920374.

GREENLER, R. G. Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques. **The Journal of Chemical Physics**, 44, n. 1, p. 310-315, 1966.

HILLBORG, H.; GEDDE, U. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. **Polymer**, 39, n. 10, p. 1991-1998, 1998.

HILLBORG, H.; GEDDE, U. Hydrophobicity changes in silicone rubbers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical insulation**, 6, n. 5, p. 703-717, 1999.

HIRAI, H.; SEKIGUCHI, H.; MIYATA, S.; KOBAYASHI, S. Tellurium thin-film transistor deposited on polyester film having plasma polymerized films on double-layered gate insulators. **Applied physics letters**, 50, n. 13, p. 818-820, 1987.

HOLLAHAN, J. R.; CARLSON, G. L. Hydroxylation of polymethylsiloxane surfaces by oxidizing plasmas. **Journal of Applied Polymer Science**, 14, n. 10, p. 2499-2508, 1970.

INAGAKI, N.; TASAKA, S.; IMAI, M. Hydrophilic surface modification of polypropylene films by CCl₄ plasma. **Journal of applied polymer science**, 48, n. 11, p. 1963-1972, 1993.

INAGAKI, N.; TASAKA, S.; SUZUKI, Y. Surface chlorination of polypropylene film by CHCl₃ plasma. **Journal of applied polymer science**, 51, n. 13, p. 2131-2137, 1994.

KAWAKAMI, M.; YAMASHITA, Y.; IWAMOTO, M.; KAGAWA, S. Modification of gas permeabilities of polymer membranes by plasma coating. **Journal of Membrane Science**, 19, n. 3, p. 249-258, 1984.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KIM, S.-H.; CHERNEY, E. A.; HACKAM, R.; RUTHERFORD, K. G. Chemical changes at the surface of RTV silicone rubber coatings on insulators during dry-band arcing. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 1, n. 1, p. 106-123, 1994.

KUO, A. C. Poly (dimethylsiloxane). **Polymer data handbook**, p. 411-435, 1999.

KUPTSOV, A.; ZHIZHIN, G. N. **Handbook of Fourier transform Raman and infrared spectra of polymers**. Elsevier, 1998. 0080531946.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in colloid and interface science**, 81, n. 3, p. 167-249, 1999.

MITTAL, K. L. **Physicochemical aspects of polymer surfaces**. Springer, 1983.

NASCENTE, P. A. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 17, n. 1, p. 15-22, 2008.

NOVÁK, I.; FLORIÁN, Š. Influence of ageing on adhesive properties of polypropylene modified by discharge plasma. **Polymer international**, 50, n. 1, p. 49-52, 2001.

OLANDER, B.; WIRSÉN, A.; ALBERTSSON, A. C. Silicone elastomers with controlled surface composition using argon or hydrogen plasma treatment. **Journal of applied polymer science**, 90, n. 5, p. 1378-1383, 2003.

OWEN, M. J.; SMITH, P. J. Plasma treatment of polydimethylsiloxane. **Journal of adhesion science and technology**, 8, n. 10, p. 1063-1075, 1994.

POON, C. Y.; BHUSHAN, B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler. **Wear**, 190, n. 1, p. 76-88, 1995.

RAMÉ-HART. **Applications for contact angle measurements**. 2019. Disponível em: <http://www.ramehart.com/technical.htm>. Acesso em: 02/06/2019.

REIMER, L. **Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. Springer, 2013. 3540389679.

SCHEINMANN, F. **An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds: Mass spectrometry, ultraviolet spectroscopy, electron spin**

resonance spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy (recent developments), use of various spectral methods together, and documentation of molecular spectra. Elsevier, 2013. 1483280837.

SIEGBAHN, K.; NORDLING, C. ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. **Nov. act. uppsaliensis**, 1967.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. CRC press, 2011. 1420069306.

SVIRACHEV, D.; TABALIOV, N. Plasma treatment of polymer surfaces in different gases. **Bulg. J. Phys**, 32, n. 1, p. 22-23, 2005.

TERPILOWSKI, K.; RYMUSZKA, D.; HOLYSZ, L.; CHIBOWSKI, E., 2014, **Changes in wettability of polycarbonate and polypropylene pretreated with oxygen and argon plasma**. 155-165.

TÓTH, A.; BERTÓTI, I.; BLAZSÓ, M.; BÁNHEGYI, G. *et al.* Oxidative damage and recovery of silicone rubber surfaces. I. X-ray photoelectron spectroscopic study. **Journal of applied polymer science**, 52, n. 9, p. 1293-1307, 1994.

TURRI, R. G. Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos aC: H: Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma. 2011.

TYCZKOWSKI, J.; KRAWCZYK, I.; WOŹNIAK, B. Modification of styrene–butadiene rubber surfaces by plasma chlorination. **Surface and coatings technology**, 174, p. 849-853, 2003.

UPADHYAY, D.; BHAT, N. Surface modification and characterization of dichloromethane plasma treated polypropylene film. **Plasmas and polymers**, 8, n. 4, p. 237-257, 2003.

VOSSSEN, J. L.; KERN, W.; KERN, W. **Thin film processes II**. Gulf Professional Publishing, 1991. 0127282513.

WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press Boca Raton, FL, 1988.

YASUDA, H. Glow discharge polymerization. **Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews**, 16, n. 1, p. 199-293, 1981.

YASUDA, H.; BUMGARNER, M.; MARSH, H.; MOROSOFF, N. Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 14, n. 1, p. 195-224, 1976.

YASUDA, H. K. **Plasma polymerization**. Academic press, 2012. 0323139450.

ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. **Contact angle, wettability, and adhesion**, 43, p. 1-51, 1964.