

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**ATIVACÃO DE FILME DE HEXAMETILDISILOXANO COM O USO DE
PLASMA DE BAIXA PRESSÃO E RADIAÇÃO UV**

Autor: Tsai García Pérez.

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt.

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Maio, 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G165a García Pérez, Tsai
 Ativação de filme de hexametildisiloxano com o uso de
 plasma de baixa pressão e radiação UV / Tsai García Pérez.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2007.

 Orientador: Edison Bittencourt
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Plasma. 2. Radiação ultravioleta. 3. Superfícies
 (Tecnologia). 4. Materiais – Superfícies. 5. Polimerização em
 plasma. 6. Adesão. 7. Fourier, Espectroscopia de infravermelho
 por transformada de. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
 Título.

Título em Inglês: Activation of Hexamethyldisiloxane films with low pressure
 plasma and UV radiation.

Palavras-chave em Inglês: Hexamethyldisiloxane, Plasma, Ultraviolet radiation,
 Surface modification

 Área de concentração: Ciências e Tecnologias de Materiais

 Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Zaida Jova Aguila e Emilia Tiekou Uzumaki

 Data da defesa: 21/05/2007

 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Tsai García Pérez e aprovada em 21 de Maio de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. – Edison Bittencourt

Dr(a). Zaida Jova Aguila

Dr(a). Emilia Tiekko Uzumaki

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof. Dr. Edison Bittencourt.

Orientador

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à ajuda, incentivo e colaboração de muitas pessoas, as quais, hoje desejo agradecer:

Ao Prof. Edison Bittencourt, pela sua orientação, sugestões e excelentes idéias.

Ao Dr. Eugenio Rodriguez, do Instituto de Física Gleb Wataghin/UNICAMP, pelo uso do equipamento de plasma e sua ajuda em todo momento.

Ao Prof. João Sinézio C. Campo, do DTP/UNICAMP, pela ajuda prestada com as medidas de ângulo de contato.

Ao Prof. Dr. Ioshiaki Doi, Prof. Dr. José Alexandre Diniz e Eng. José Eudócio Cândido de Queiróz do Centro de Componentes Semicondutores/UNICAMP, pelas medidas de FTIR.

Ao Msc. José de Ribamar Macedo Costa da FEQ/UNICAMP pelo auxílio na interpretação dos resultados de FTIR.

A todos meus colegas, José Luiz, Ana, Lilian, que com sua amizade, fizeram a diferença.

Ao Brasil pela sua generosidade, e pela oportunidade de estudar nesta Universidade.

A Deus, que iluminou meu caminho, me deu saúde e forças para trabalhar.

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias limpas e eficientes que permitam substituir os métodos tradicionais de tratamento da superfície de materiais poliméricos e metálicos em busca de adesão entre eles é uma importante área de pesquisa na atualidade. As tecnologias de modificação superficial com uso de plasma e radiação ultravioleta apresentam-se como alternativas aos tratamentos convencionais em razão de sua pouca geração de resíduos, à fácil manipulação e à possibilidade de tratar superfícies de diferentes geometrias. O presente trabalho estuda os processos de ativação de camadas de Hexametildisiloxano (HMDSO), com o uso de plasma de Argônio, Hidrogênio a baixa pressão e radiação ultravioleta (UV, UV/fotoiniciador e VUV), a fim de aumentar sua energia de superfície e melhorar, conseqüentemente, suas características adesivas. Para isso, realizou-se a deposição de camadas de Hexametildisiloxano sobre placas de alumínio, por deposição química, em fase vapor assistida por plasma (PEVD), a que se seguiu o processo de ativação. Estudou-se ainda a influência dos parâmetros de deposição, processos a plasma de baixa pressão e radiação ultravioleta na funcionalização da superfície. Obteve-se, como resultado, um importante aumento na energia de superfície das camadas depositadas. Por exemplo: após usar plasma de Hidrogênio, o ângulo de contato obtido foi de $5,4^\circ$, que equivale a um aumento de energia superficial de $96,82 \text{ mN/m}$. O uso de radiação UV/VUV e UV/fotoiniciador permitiu também modificar a superfície do HMDSO; porém, quando comparado ao tratamento com plasma, o aumento obtido nos valores de energia de superfície foi significativamente menor. A natureza química das modificações foi analisada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Dentre os resultados mais importantes na análise por FTIR, observou-se que o plasma de Argônio contribui para a reticulação do filme e lidera a incorporação de funcionalidades de -OH, principalmente pelas reações que acontecem posteriormente com o ar. Quando analisadas as mudanças na morfologia da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise evidenciou que, no plasma de Argônio, a radiação VUV possui um importante papel na modificação morfológica da camada de HMDSO depositada.

Palavras-chave: Hexametildisiloxano, plasma, radiação ultravioleta, modificação de superfície.

ABSTRACT

The development of clean and efficient technologies to replace traditional methods for solid metallic or polymeric surface treatment in processes related to adhesion is a very important area of research. Plasma treatment and ultraviolet radiation are an alternative to accomplish these objectives since they generate very little residues, can be easily manipulated and make possible the treatment of surfaces with different geometries. The activation of Hexamethyldisiloxane (HMDSO) layers with the use of low pressure Argon plasma, low pressure Hydrogen plasma and ultraviolet radiation (UV, UV/photo-initiator and VUV) was carried out. The goal was to increase surface energy consequently, improving the adhesive characteristics of these surfaces. The deposition of Hexamethyldisiloxane layers on aluminium plates, in a first step, was achieved by chemical deposition in vapour phase assisted by plasma (PEVD). The activation process with plasma and ultraviolet radiation followed as a second treatment. The influence of operation parameters over the properties of functionalized surfaces treated with plasma and UV radiation were studied. An important increase on the surface energy of deposited layers was observed. For example, the contact angle measured with de-ionized water was reduced to $5,4^\circ$ when using the Hydrogen plasma treatment. It was equivalent to an increase in surface energy of $96,82 \text{ mN/m}$. The use of UV/VUV radiation and UV/photo-initiator also modify the surface of HMDSO, however, the increase in the surface energy was smaller than those observed with plasma treatment. The chemical nature of modified surfaces was analyzed by Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FTIR). The Argon plasma contributes to the film reticulation, and leads the incorporation of - OH functionalities, resulting from reactions with air. Scanning Electron Microscopy (SEM) suggest that, inside of Argon plasma, the VUV radiation possess an important role in the morphologic modification of the HMDSO deposited layer.

Key words: Hexamethyldisiloxane, plasma, ultraviolet radiation, surface modification.

Sumário

SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
NOMENCLATURA.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Histórico do plasma.....	4
3.2. O plasma. Organosilanos depositados por plasma	5
3.3. Ativação da superfície de polímeros	10
3.3.1. Modificação da superfície usando plasma	12
3.3.1.1. Interação plasma - polímero.....	13
3.3.1.2. Parâmetros do processo de plasma.....	15
3.3.2. Modificação da superfície usando radiação ultravioleta	17
3.3.2.1. Radiação ultravioleta (UV)	17
3.3.2.2. Radiação UV/Fotoiniciador	19
3.3.2.3. Radiação ultravioleta no vácuo (VUV).....	20
3.4. Reações fotoquímicas dos polímeros	24
3.5. Energia superficial. Ângulo de contato goniométrico.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. Caracterização da superfície de HMDSO	47
5.2. Processo de ativação dos filmes depositados	52
5.2.1. Resultados obtidos com o uso de plasma de baixa pressão.....	52
5.2.1.1. Resultados obtidos com o uso de plasma de Hidrogênio	52
5.2.1.2. Resultados obtidos com o uso de plasma de Argônio	57
5.2.2. Resultados obtidos com o uso de radiação ultravioleta.....	64
5.2.2.1. Resultados obtidos com o uso de radiação UV e fotoiniciador.....	64
5.2.2.2. Resultados obtidos com o uso de radiação VUV dentro do plasma de Argônio.....	73
5.2.3. Análise comparativa das tecnologias usadas.....	78
6. CONCLUSÕES	80
7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	82
8. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Estrutura química da molécula do monômero de Hexametildisiloxano	9
Figura 3.2 - Constituintes do plasma e seu papel na modificação da superfície de polímeros	13
Figura 3.3 - Espectro eletromagnético	18
Figura 3.4 - Estrutura química do fotoiniciador 2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona.....	19
Figura 3.5 - Espectro de absorção para Darocure®1173	20
Figura 3.6 - A radiação VUV dentro do Espectro Eletromagnético.....	20
Figura 3.7 - Definição do ângulo de contato (θ) entre uma gota e uma superfície plana e horizontal	29
Figura 4.1 - Diagrama de fluxo do trabalho realizado.....	34
Figura 4.2 - Equipamento de plasma de baixa pressão	35
Figura 4.3 - Esquema do equipamento de plasma para PECVD de HMDSO.....	36
Figura 4.4 - Representação esquemática do sistema utilizado para a medição de índice de refração e espessura dos filmes.....	38
Figura 4.5 - Plasma de Argônio.....	41
Figura 4.6 - Cristal de fluoreto de lítio	42
Figura 4.7 - Curva de Transmissão para o fluoreto de lítio.....	43
Figura 4.8 - Colocação do cristal de LiF sobre um filme de HMDSO.....	43
Figura 5.1 - Espectro de absorção óptica do filme de HMDSO, 13,56MHz, 30 W, Ar: 0,15 Torr, HMDSO: 0,03 Torr.	49
Figura 5.2 - Espectro IR para o filme polimerizado por plasma de HMDSO, 13,56MHz, 30 W, Ar: 0,15 Torr, HMDSO: 0,03 Torr	50
Figura 5.3 - Fotomicrografia da a) placa de alumínio; b) placa de alumínio coberta com camada de HMDSO.....	51
Figura 5.4 - Espectro IR para o filme ativado por plasma de Argônio 1 hora depois de efetuado o tratamento	61
Figura 5.5 - Espectro IR para o filme ativado por plasma de Argônio: a) 1 semana depois de efetuado o tratamento; b) 4 semanas depois de efetuado o tratamento	62
Figura 5.6 - Fotomicrografia da camada de HMDSO tratada com plasma de Argônio.....	63
Figura 5.7 - Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm 1 hora depois de efetuado o tratamento	69
Figura 5.8 - Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm: a) 2 semanas depois de efetuado o tratamento; b) 5 semanas depois de efetuado o tratamento	70

Lista de Figuras

Figura 5.9 - Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm e fotoiniciador 1 hora depois de efetuado o tratamento	70
Figura 5.10 - Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm e fotoiniciador: a) 2 semanas depois de efetuado o tratamento; b) 5 semanas depois de efetuado o tratamento	71
Figura 5.11 - Fotomicrografia da a) camada depositada; b) camada tratada com UV (254 nm)	72
Figura. 5.12 - Espectro IR para o filme ativado por radiação VUV dentro do plasma de Argônio 1 hora depois de efetuado o tratamento.....	76
Figura. 5.13 - Espectro IR para o filme ativado por radiação VUV dentro do plasma de Argônio 1 semana depois de efetuado o tratamento.....	76
Figura 5.14 - Fotomicrografia da a) camada de HMDSO tratada com plasma de Argônio; b) camada de HMDSO tratada com radiação VUV	77

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Energias presentes no plasma de baixa pressão e algumas energias de ligação típicas.....	21
Tabela 3.2. Características típicas do plasma de baixa pressão de Argônio.....	23
Tabela 4.1. Condições de polimerização do HMDSO reportadas na literatura.....	37
Tabela 4.2. Parâmetros de deposição usados no PECVD de HMDSO do presente trabalho	37
Tabela 4.3. Especificações do fluoreto de lítio	42
Tabela 4.4. Componentes da energia de superfície para a água e o etileno glicol	45
Tabela 5.1. Freqüências no infravermelho e os grupos de interesse no filme de HMDSO.	50
Tabela 5.2. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para tratamento com plasma de Hidrogênio.....	52
Tabela 5.3. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.	53
Tabela 5.4. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.	54
Tabela 5.5. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com plasma de Hidrogênio.....	55
Tabela 5.6. Análise de variância no tratamento com plasma de Hidrogênio	55
Tabela 5.7. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas antes do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.....	56
Tabela 5.8. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas depois do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio	57
Tabela 5.9. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para modificação com plasma de Argônio.....	57
Tabela 5.10. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com plasma de Argônio	58
Tabela 5.11. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com plasma de Argônio	58
Tabela 5.12. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com plasma de Argônio.....	59
Tabela 5.13. Análise de variância no tratamento com plasma de Argônio	59
Tabela 5.14. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas antes do processo de tratamento com plasma de Argônio	60

Lista de Tabelas

Tabela 5.15. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas depois do processo de tratamento com plasma de Argônio	60
Tabela 5.16. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para tratamento com radiação UV e fotoiniciador	64
Tabela 5.17. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com radiação UV e fotoiniciador.....	65
Tabela 5.18. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com radiação UV e fotoiniciador	66
Tabela 5.19. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com UV e UV/fotoiniciador	67
Tabela 5.20. Análise de variância no tratamento com UV e UV/fotoiniciador	68
Tabela 5.21. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com radiação VUV	74
Tabela 5.22. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com radiação VUV	74
Tabela 5.23. Porcentagem da modificação sobre a superfície de HMDSO atribuída à influência de VUV dentro do plasma de Argônio	75
Tabela 5.24. Resultados obtidos com as tecnologias usadas.....	78

Nomenclatura

Latinas

n_e	densidade do elétron
T_e	temperatura dos elétrons
W	potência aplicada
p_g	pressão de trabalho
p_0	pressão antes do processo de plasma
F	fluxo de gás
m	massa do elétron.
c	velocidade da luz
k	constante de Boltzmann
$f(E)$	distribuição de energia do elétron
N	densidade do gás
V	volume do equipamento de plasma
M	massa molecular do monomer
t	t de Student
R^2	coeficiente de correlação linear múltipla

Gregas

θ	ângulo de contato
γ	energia de superfície
γ_S	energia da interface sólido-vapor saturado
γ_{LV}	energia da interface líquido-vapor saturado
γ_{SL}	energia da interface sólido – líquido
γ^d	componente dispersiva da energia de superfície
γ^p	componente polar da energia de superfície
$\bar{\varepsilon}$	energia média dos elétrons
ε	energia do elétron
τ	tempo de residência do gás dentro do plasma

Nomenclatura

Abreviaturas.

VUV	ultravioleta no vácuo
MW	mega-watts.
MEV	microscopia eletrônica de varredura
RF	rádio-freqüência
HMDSO	hexametildisiloxano
FTIR	espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
UV	ultravioleta
PE	polietileno
PET	polietileno tereftalato
LDPE	polietileno de baixa densidade
LiF	fluoreto de lítio
EG	etilenoglicol
et al	et alii

1. INTRODUÇÃO

Na área de adesão de polímeros, existe um considerável interesse pela união polímero—metal, cujas aplicações são diversas: da formação de camadas para fixação de tintas e fabricação de embalagens ao uso nas indústrias automotiva e aeronáutica.

Os materiais poliméricos, por sua natureza química, freqüentemente não apresentam boas propriedades de adesão, sem que alguma forma de pré-tratamento esteja envolvida (MILLER et al, 2000; SHENTON; STEVENS, 2001; WERTHEIMER et al, 1999). A modificação das propriedades das superfícies dos polímeros e metais na indústria, com vistas à adesão, é feita, na maioria dos casos, mediante tratamentos preliminares que eliminam as impurezas (ou camada limite fraca) e alteram a composição química e morfológica da superfície. Os tratamentos convencionais empregados se classificam em: tratamentos mecânicos (ex: abrasão, jato de areia, etc.), tratamentos mediante emprego de desengraxantes e tratamentos químicos (crômico ou sulfocrômico, anodização, fosfatação e outros tratamentos especiais). Esses tratamentos são, em geral, poluentes e difíceis de serem monitorados e controlados.

A tecnologia de plasma constitui uma alternativa limpa e flexível, em contraste com os processos tradicionais, por ser altamente eficiente na modificação superficial de polímeros e limpeza de metais (SHENTON; STEVENS, 2001; KAPLAN, 2003; EVANS ANALYTICAL GROUP, 2003; TERLINGEN, 2004; EGITTO e MATIEZO, 1994; STROBEL et al., 1994; NASCIMENTO NETO, 2006), além de permitir a realização de operações diversas (limpeza de superfícies, deposição de camadas de polímeros, ativação de superfícies, entre outras) num equipamento único. O emprego de poucos insumos e a baixa produção de resíduos, além da grande rapidez do processo de deposição e ativação de superfícies, são algumas vantagens do uso do processo de plasma que se podem mencionar.

O presente trabalho vem ao encontro da necessidade de uma empresa automotiva do Estado do São Paulo: a de desenvolver uma tecnologia que permita substituir os procedimentos convencionais de tratamento superficial para obter adesão.

O presente trabalho apresenta a deposição de filmes finos de Hexametildisiloxano (HMDSO) por plasma sobre placas de alumínio. Estuda-se o uso do plasma de Hidrogênio e Argônio e da radiação ultravioleta (UV, UV/fotoiniciador e ultravioleta no vácuo (VUV)) na ativação da superfície do HMDSO, com vistas ao aumento da energia de superfície e, conseqüentemente, à melhora da adesão.

Hexametildisiloxano, o monômero polimerizado por plasma, produz camadas com características anticorrosivas quando aplicado sobre superfícies metálicas (VAUTRIN et al., 2000; FERNANDES et al., 2002). Como vantagens adicionais, têm-se: baixa toxicidade, fácil manipulação e disponibilidade no mercado.

A natureza do processo de ativação estudado foi analisada por meio de medições de ângulo de contato para determinar a variação na energia de superfície; espectroscopia no infravermelho em transformada de Fourier (FTIR), para entender a natureza química das modificações efetuadas; e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para estudar as modificações morfológicas na superfície.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudo de processos de ativação da superfície de camadas do Hexametildisiloxano (HMDSO) mediante o uso de plasma de baixa pressão e radiação ultravioleta, a fim de melhorar as propriedades de adesão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, o trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

1. Estudo dos processos de ativação de camadas de HMDSO mediante o uso de plasma de baixa pressão de Argônio e Hidrogênio;
2. Análise da influência da radiação ultravioleta (UV, UV/fotoiniciador e VUV) na ativação dos filmes depositados;
3. Otimização das variáveis envolvidas nos processos analisados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico do plasma

Em 1808, Humphry Davy desenvolveu a descarga em estado estável de arco elétrico com corrente direta e, em 1830, Michael Faraday desenvolveu o tubo de descarga elétrica de alta voltagem com corrente direta, o que deu início ao estudo da substância que se obtinha com essas descargas. Em 1879, William Crookes identificou esta substância como o quarto estado da matéria. O termo *plasma*, como se chamou essa substância, foi introduzido por Irving Langmuir em 1928. O plasma era identificado como uma mistura de elétrons, átomos, íons e nêutrons com a propriedade de quase neutralidade elétrica e sensibilidade à presença de campos elétricos e magnéticos (PACHECO, 2006).

A primeira aplicação prática do plasma para polimerização correspondeu à polimerização do estireno por Goodman em 1960, marcando o início de uma nova área de pesquisa. Em 1976, L. Holländ usou o bombardeio de íons durante o crescimento do polímero polimerizado com plasma em laboratório.

Nas últimas três décadas, apareceram trabalhos relevantes relativos ao uso de plasma para modificar superfícies sólidas e para deposição de filmes finos com diferentes características, alta estabilidade química, térmica, mecânica, etc. Por exemplo, novos polímeros foram desenvolvidos por H. Yasuda, R. D'Agostino, B. Ratner, M. Wertheimer, J. Behnisch, entre outros (D'AGOSTINO, 1993). Também se realizaram estudos das propriedades ópticas e elétricas de silicões que continham polímeros polimerizados com plasma, especialmente o caso metal/compósitos obtidos por plasma. A estrutura eletrônica do plasma de polímeros foi intensamente pesquisada (FOWKES, 1964). Desenvolveram-se processos que retardam o envelhecimento das amostras. Um exemplo é o processo de CASING (*Cross-linking via Activated Species of Inert Gas*) via pós-tratamento, e usando-se vácuo/temperatura pós-tratamento, entre outros.

O rápido crescimento e a intensa pesquisa têm levado o tratamento com plasma a ocupar um lugar importante no campo científico atual, lugar esse superado unicamente pela genética quanto à quantidade de artigos publicados (PACHECO, 2006). As aplicações dirigidas à indústria também têm crescido rapidamente. Entre as primeiras aplicações do plasma em nível industrial, contavam-se: corte, solda, síntese de partículas ultrafinas; já a partir da década de 90, o plasma ampliou consideravelmente seu uso: óptica, ciência dos materiais, eletricidade, eletrônica, mecânica, indústria automobilística, aeroespacial, de embalagens, farmacêutica, têxtil, etc.

3.2. O plasma: organosilanos depositados por plasma

Segundo Marques e Oliveira (2002):

Existem cinco estados físicos da matéria: sólido, líquido, gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein. Uma substância qualquer pode existir em um ou mais desses três primeiros estados, dependendo apenas dos valores de determinados parâmetros, tais como temperatura e pressão. Em geral, se tivermos uma substância inicialmente no estado sólido, podemos, adicionando energia suficiente ao sistema, fazer com que esta mude para o estado líquido, como, por exemplo, aquecendo a substância. Se continuarmos fornecendo energia ao sistema, até atingir pelo menos o calor de vaporização da substância, o líquido irá vaporizar e será formado gás. Caso continuemos a fornecer energia ao sistema até que esta atinja o valor da energia de ionização da substância, o gás se ionizará, isto é, suas moléculas e átomos se separarão em elétrons e íons, resultando em uma “sopa” de íons e elétrons, a qual I. Langmuir chamou de plasma.

Plasmas são freqüentemente descritos como descargas gasosas; isso se deve ao fato de que a maneira mais comum de criá-los é submeter um gás (a baixa pressão) a um campo elétrico, que pode ser contínuo ou alternado. Ou em outras palavras, o plasma (também chamado de descarga gasosa luminescente — “*glow discharge*”) pode ser obtido mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos na presença de um gás a baixa pressão.

O plasma pode ser usado para realizar diferentes processos, por exemplo: deposição de camadas finas, ativação de superfície, entre outras. Com plasma é possível depositar facilmente camadas finas de polímeros, da ordem de 500Å-1μ (D'AGOSTINO, 1993), sobre a superfície de substratos de diferente natureza química como metais, vidros, fibras, etc.

A deposição de camadas de organosilanos é uma aplicação do uso do plasma. Os organosilanos são uma família de compostos que tem em sua estrutura Si, C e H; em muitos casos, também têm em sua composição O e N. Por exemplo, o Hexametildisiloxano (HMDSO), Poli (hexametildisiloxano), entre outros.

Durante o processo de deposição, os monômeros de silanos são evaporados devido à diferença de pressão entre o recipiente porta-monômero e o vácuo dentro da câmara de plasma. Geralmente, usam-se como co-reagentes gases que não polimerizam, como Ar, O₂, He. Como resultado desse processo, obtém-se uma estrutura com maior grau de reticulação, quando comparado com uma polimerização convencional.

A polimerização assistida por plasma e a polimerização convencional diferem entre si. Na polimerização por plasma, os monômeros devem ser evaporados nas condições de trabalho para serem depositados, fato desnecessário na polimerização convencional. Outra diferença importante é que, num processo convencional, a etapa de propagação ocorre via crescimento das cadeias por reação química, formando-se macromoléculas lineares, com unidades repetitivas na sua cadeia; já na polimerização assistida por plasma, a alta velocidade de reação provoca uma alta concentração de iniciadores. Por outro lado, contrariamente ao que acontece numa polimerização convencional, na polimerização por plasma a etapa de terminação não necessariamente interrompe o processo de polimerização, pois produtos neutros formados na etapa de terminação podem sofrer reiniciação e reações de propagação (D'AGOSTINO, 1993).

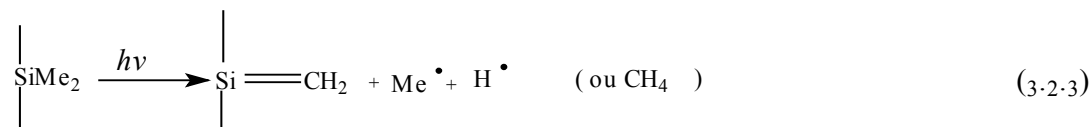
Os mecanismos de reação dos processos de polimerização assistida por plasma não são totalmente compreendidos, em decorrência de vários fatores: complexidade das

reações, dependência das condições experimentais e especificidade com respeito ao monômero. Entretanto, verificou-se que a concentração de radicais livres no plasma é de cinco a seis ordens de magnitude maior que a concentração de íons (YASUDA, 1981), fato que sugere que, no interior do plasma, acontece a polimerização via radical livre (YASUDA, 1985; D'AGOSTINO, 1993; GUO; VAN OOIJ, 1998).

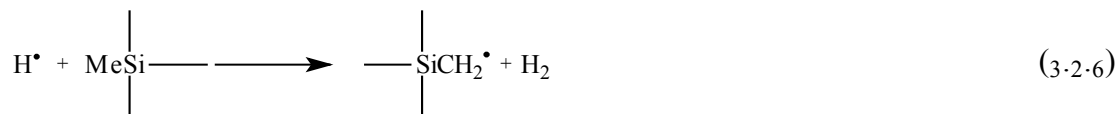
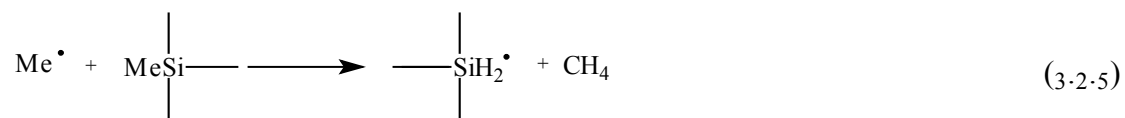
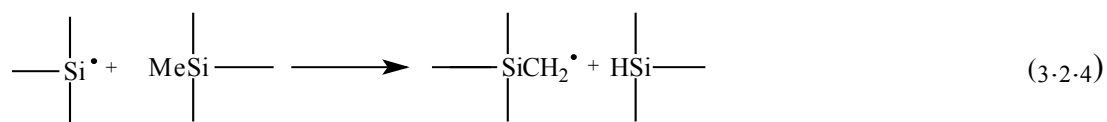
O processo de formação da polimerização auxiliado por plasma dos organosilanos, segundo d'Agostino (1993), dá-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação, cada uma com várias possíveis reações, conforme se descreve a seguir:

a) Etapa de Iniciação

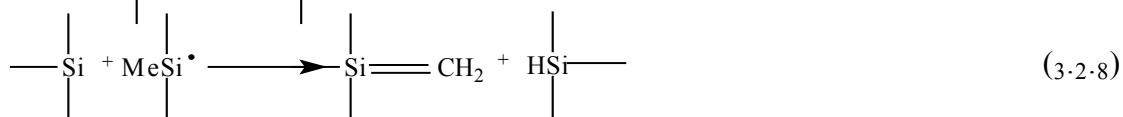
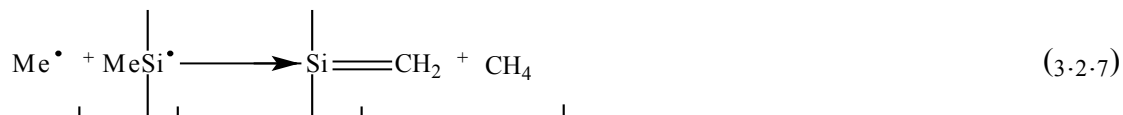
Essa fase ocorre geralmente via cisão das ligações Si—C, Si—H e C—H na molécula do monômero, pelo impacto de elétrons e/ou dos fótons, devido à radiação UV, como se segue:



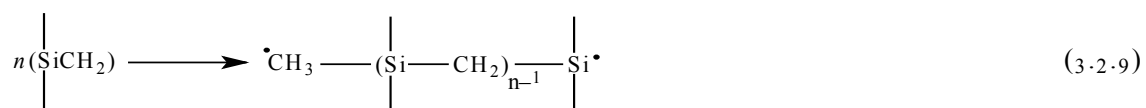
As espécies reativas formadas nos primeiros estágios podem sofrer reações secundárias dos seguintes tipos:



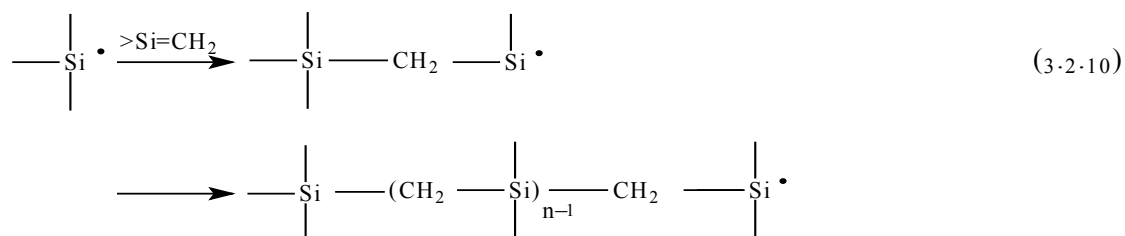
Desproporções nos radicais metil e silil geram a formação de grupos silanos.



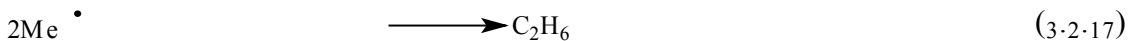
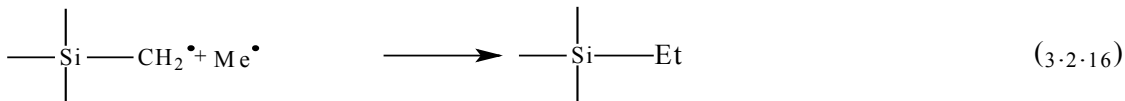
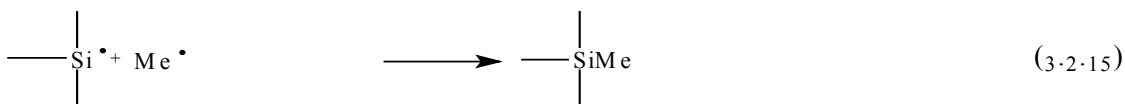
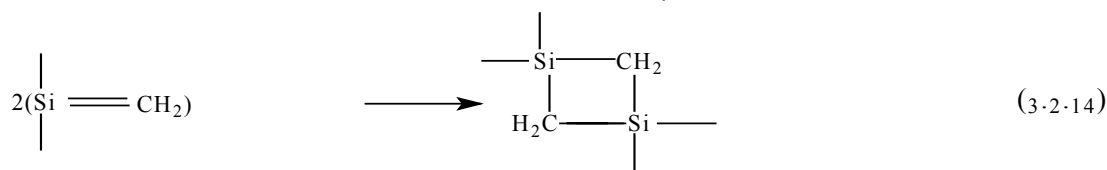
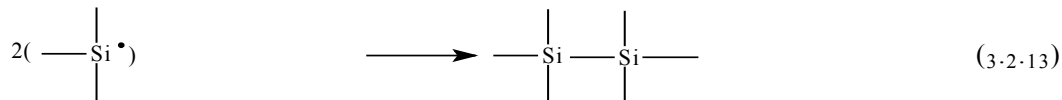
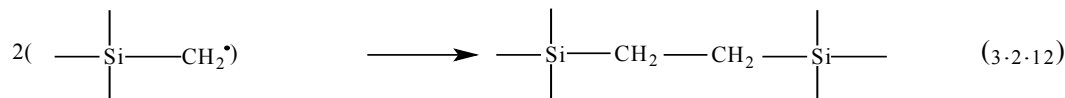
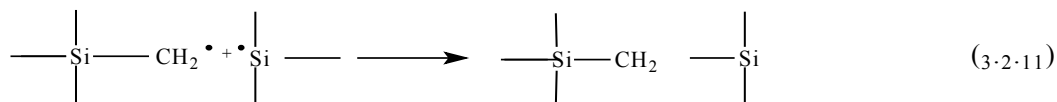
b) Etapa de Propagação



Radicais silil e silimetil também contribuem para a propagação:



c) Etapa de Terminação



O HMDSO é um composto líquido em condições de 0,101 MPa e 25 °C. Quando submetido ao vácuo, passa ao estado de vapor, sendo suscetível a excitação por rádio-freqüência (e.g. 13,56 MHz), dando origem a radicais livres que contêm silício, hidrogênio, carbono e oxigênio, os quais se depositam na superfície do substrato.

A molécula do monômero de HMDSO é reproduzida na Figura 3.1.

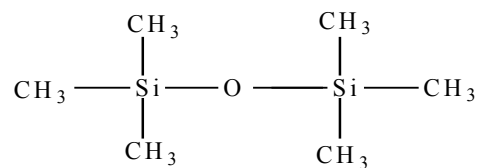


Figura 3.1. Estrutura química da molécula do monômero de Hexametildisiloxano.

Fang et al. (2001) estudaram o processo de polimerização do HMDSO e observaram que, durante esse processo, o monômero sofre diferentes graus de fragmentação nos diferentes grupos funcionais. Vautrin et al. (2000) mencionaram a existência de diferentes espécies, átomos e radicais provenientes da fragmentação do monômero e das reações químicas de recombinação entre os átomos do HMDSO e entre estes e os gases que atuam como co-reagentes não só no plasma, mas também na camada já depositada.

Vautrin et al. (2000) registraram que o HMDSO depositado por plasma forma uma camada fortemente aderida à superfície dos metais e com excelentes características de proteção contra a corrosão.

3.3. Ativação da superfície de polímeros

O plasma é um processo físico-químico complexo que permite realizar modificações diversas na superfície de polímeros, sem alterar a composição química da massa polimérica.

Existem numerosas técnicas de modificação da superfície de polímeros que propiciam a incorporação de novos elementos na superfície, assim como mudanças químicas e morfológicas. Podemos classificar essas técnicas em quatro grupos fundamentais:

- a) *Deposição física/adsorção.* A deposição de um composto consiste na adsorção ou deposição de compostos sobre a superfície do substrato, a fim de conseguir uma superfície estável. Nem sempre se obtém irreversibilidade do tratamento, fato que restringe seu uso.
- b) *Modificação com o uso de agentes químicos.* Consiste no uso de agentes na fase líquida ou gasosa que provoquem reações químicas na superfície. Esse é um método molhado, que requer controle do tempo e da temperatura. Às vezes, a modificação

não ocorre só na superfície, pois atinge zonas de considerável espessura já na massa do polímero.

- c) *Grafting*.¹ O enxerto pode criar alguns radicais livres na superfície, formando sítios que serão usados como iniciadores de reações em compostos insaturados. Pode realizar-se por radiação UV, bombardeamento de elétrons desde o plasma, uso de reagentes químicos, ozônio, entre outros. A profundidade da modificação depende do agente de ativação e das condições aplicadas. A espessura da camada modificada é de difícil controle.
- d) *Técnicas com auxílio de plasma*. A superfície é exposta à ação do plasma e, dependendo da pressão de trabalho, podem ser identificados dois tipos de processos: a baixa pressão (descarga “*glow*”) ou a pressão atmosférica (descarga corona). O plasma corona opera geralmente para *etching*² do substrato, enquanto a descarga “*glow*” pode ser utilizada, dependendo do gás, para *etching* e também para deposição. A composição do plasma é muito complexa; nele existe um amplo espectro de espécies reativas, elétrons, íons, metaestáveis e radiação UV, o que torna difícil prever a composição da superfície modificada.

Todos os métodos mencionados anteriormente apresentam vantagens e desvantagens que têm que ser analisadas quando da seleção da técnica em uma aplicação determinada. A escolha de uma técnica específica é baseada em critérios econômicos, ambientais, necessidade particular e segurança. Neste trabalho, foram selecionados os métodos de plasma e radiação UV, por serem métodos secos, limpos, simples, diretos e que permitem tratar superfícies de diferentes geometrias.

¹ O grafting (*grafitização ou enxertia*) é produzido quando, no processo de plasma, é usado um gás nobre e um monômero insaturado é introduzido na câmara, depois de iniciado o processo de plasma. Isso produz a iniciação por quantidades significativas de radicais livres na fase gasosa, inserindo, por ligação covalente, cadeias sobre o polímero objeto do tratamento.

² Uma forma de processamento com plasma na qual um vapor a alta velocidade é projetado sobre a superfície de um substrato. Os átomos do elemento projetado inserem-se na superfície do substrato ou justamente debaixo dela.

3.3.1. Modificação da superfície mediante o uso de plasma

Dentre as técnicas auxiliadas por plasma, a de baixa pressão é particularmente efetiva no tratamento de superfície. Trabalhar a baixas temperaturas é de grande importância no uso em superfícies poliméricas que podem degradar na presença de altas temperaturas.

As modificações de superfície mais importantes nessa técnica são:

1. Limpeza de superfície;
2. *Abrasão* ou *etching* do material da superfície;
3. Reticulação das camadas superficiais; e
4. Modificação da estrutura química da superfície.

Esses efeitos podem co-existir nos tratamentos auxiliados por plasma, mas, dependendo dos parâmetros de trabalho utilizados, é possível potencializar um efeito em particular e obter a modificação desejada.

Todas essas modificações, independentemente ou em conjunto, constituem uma importante ferramenta para a obtenção de mecanismos que causam adesão. A limpeza tem um papel muito importante no processo de adesão, pois eliminam os compostos orgânicos, a sujeira e a camada fraca que inevitavelmente se forma na superfície de alguns materiais e que é uma das principais causas de falhas na adesão. Por outro lado, obter reticulação ou ramificação traz consigo um aumento nas forças coesivas, estabiliza a superfície e dificulta a difusão de espécies de baixo peso molecular que formam uma camada fraca na superfície. A modificação da superfície, com a incorporação de grupos funcionais que provoquem ligações químicas, de preferência covalentes, permite obter fortes ligações e, portanto, uma boa adesão.

Um fato a ressaltar é que as moléculas e espécies atômicas excitadas no interior da câmara de plasma podem emitir fótons em uma ampla faixa do espectro eletromagnético

(de raios-X ao infravermelho). No ultravioleta no vácuo (VUV) ou na faixa do ultravioleta (UV), geram-se fótons com energias comparáveis à ou maiores que a energia das ligações covalentes, geralmente alguns eV, o que pode provocar a iniciação de reações fotoquímicas em polímeros (STROBEL et al, 1994; FOZZA et al, 1998, 1999; WERTHEIMER et al, 1999), modificando a superfície.

3.3.1.1. Interação plasma—polímero

Dentro da câmara de plasma, encontram-se íons, elétrons, radicais, neutros, metaestáveis e radiação UV. Ao expor a superfície de um polímero à ação do plasma, o substrato é submetido ao efeito combinado de todos esses fatores, como indica a Figura 3.2.

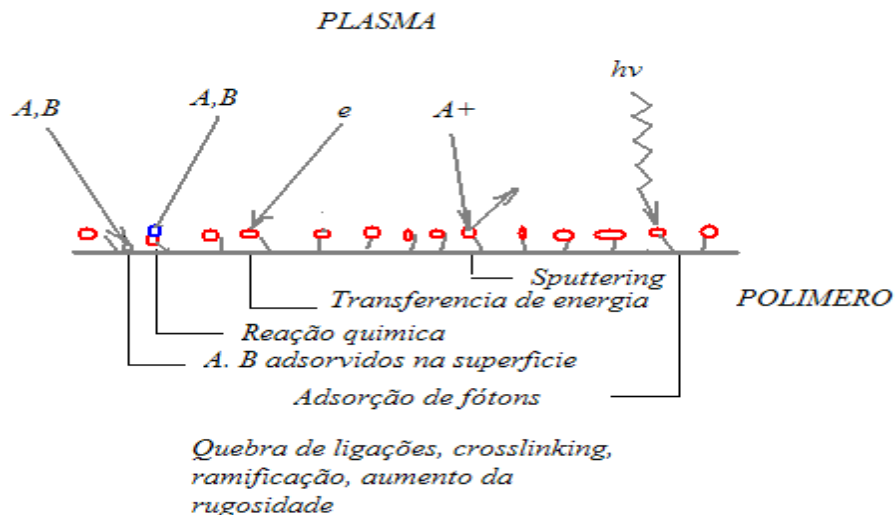


Figura 3.2. Constituintes do plasma e seu papel na modificação da superfície de polímeros.

Fonte: [EGITTO e MATIEZO, 1994]

No processo de plasma de baixa pressão, os elétrons apresentam uma temperatura (T_e) muito alta, acima de $10^4 K$ (1 eV). Quando um polímero é submetido à ação do plasma, os elétrons de alta energia, que adquirem sua energia cinética em decorrência do campo eletromagnético aplicado, colidem com o gás ionizado; há quebra de ligações

(fragmentação molecular) e geração de outras formas excitadas. Uma característica-chave desse processo é que, mesmo a uma T_e muito alta, a temperatura das partículas de maior massa (íons, moléculas, fragmentos de moléculas) encontra-se próximo da temperatura ambiente (300 K , ou 0.025 eV) (WERTHERMEIR, 1999), o que resulta na possibilidade de trabalhar com temperaturas relativamente baixas — fato essencial para o tratamento de polímeros, pois eles podem degradar se expostos a altas temperaturas.

Por sua vez, os íons podem provocar *sputtering*³ na superfície e também reagir quimicamente com esta última. A radiação UV oriunda do plasma exerce efeitos marcantes na superfície de substratos orgânicos, pois tem suficiente energia para produzir radicais livres e excitar grupos específicos, bem como para provocar reticulação na superfície.

Os radicais, ao colidirem com a superfície do substrato, podem ser incorporados a esta última; também podem subtrair átomos da superfície (por exemplo, H_2 , F), ou podem induzir à polimerização e reticulação desta. O efeito das espécies neutras depende de sua reatividade química. A forte interação entre o substrato e o plasma não se dá só no substrato; produz-se também um fluxo de elementos voláteis que alteram a composição química do plasma.

Durante esse processo, ocorre competição entre os processos de *etching* e os de deposição. O efeito global é determinado pelos parâmetros de operação e pelo tipo de gás usado. Quando o efeito predominante é a deposição, o processo é chamado polimerização; quando o *etching* é dominante, o processo é chamado de tratamento por plasma ou *etching*.

A modificação química pode ocorrer até depois, ao se expor a superfície tratada com plasma ao ar atmosférico. Ocorrem reações pós-tratamento, devido aos radicais livres residuais, que podem reagir com o oxigênio e com o vapor d'água presente na atmosfera, provocando inevitavelmente mudanças na superfície.

³ É um processo físico no qual átomos em um substrato sólido são obrigados a passar à fase gasosa devido ao bombardeamento do substrato por íons energéticos.

3.3.1.2. Parâmetros do processo de plasma

As características físicas e químicas do plasma resultante, quando os gases são introduzidos na câmara, dependem em grande medida dos parâmetros do plasma. Os parâmetros que podem ser controlados com o equipamento são chamados de parâmetros externos. São os seguintes:

1. Geometria do reator;
2. Tipo de excitação;
3. Potência aplicada (W);
4. Tipo de gás;
5. Pressão de trabalho (p_g);
6. Fluxo de gás (F).

A geometria do reator e o tipo de excitação são fixos para um equipamento determinado, enquanto a potência, o tipo de gás, a pressão e o fluxo de gás podem ser variados e são de fácil controle. No plasma de baixa pressão, a pressão de trabalho corresponde à faixa de 10^{-1} - 10^3 Pa.

Os parâmetros de trabalho do plasma têm que ser estritamente controlados; eles regulam as características da descarga produzida, em razão de sua direta influência sobre os parâmetros básicos do plasma: densidade de elétron⁴ (n_e), distribuição de energia do elétron⁵ $f(E)$, densidade do gás (N) e tempo de residência da molécula do gás no interior do plasma (τ).

Gudmundson (2001) define a distribuição de energia dos elétrons ($f(E)$) pela *Equação 3.3.1*:

⁴ Número de elétrons livres por unidade de volume.

⁵ Considerada como a distribuição de Maxwell para gases inertes a baixa pressão.

$$f(E) = c_1 \varepsilon^{1/2} \exp(-c_2 \varepsilon^x) \quad (\text{Equação 3.3.1})$$

Onde:

ε - energia do elétron;

c_1 e c_2 - parâmetros dependentes da energia do elétron e o valor de x ;

$x=1$ para a distribuição de Maxwell.

Por outro lado, a energia média do elétron está determinada pela seguinte equação:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{3}{2} kT \quad (\text{Equação 3.3.2})$$

Onde:

$\bar{\varepsilon}$ - energia média do elétron;

m - massa do elétron;

c - velocidade da luz;

k - constante de Boltzmann;

T - temperatura (K).

É suficiente conhecer a energia média do elétron e a função de distribuição da energia para determinar o valor de $f(E)$.

Embora não seja simples realizar a medição da densidade e a distribuição de energia dos elétrons, n_e e $f(E)$, tem-se entendido sua relação com os parâmetros externos do plasma. Com o aumento da pressão, a energia dos elétrons decresce e com ela também diminui a densidade total dos elétrons (n_e). No estado de plasma, por ser esse um estado de não-equilíbrio, os elétrons apresentam maior energia do que no estado gasoso. A energia média do elétron decresce com o incremento da pressão⁶ (p_g). Conforme a pressão incrementa, aumentam as colisões inelásticas entre as moléculas do gás e os elétrons, com

⁶ Pressão no reator no estado estacionário depois de iniciada a descarga.

transferência de energia dos elétrons às moléculas de gás. Esse fenômeno traz como consequência a diminuição da energia dos elétrons.

A densidade do gás (N), é diretamente dependente da pressão⁷(p_0), enquanto o tempo de residência (τ) pode ser calculado como p_0V/F , em que V é o volume do equipamento de plasma.

Outro parâmetro usado por muitos pesquisadores é o parâmetro composto W/FM , que relaciona a potência (W), o fluxo volumétrico (F) e a massa molecular do monômero (M) e representa a energia específica recebida por cada molécula. Esse parâmetro tem uma influência direta sobre os parâmetros básicos do plasma n_e e τ . A potência (W) influencia a energia dos elétrons e, conseqüentemente, a densidade dos elétrons (n_e). Com o incremento de W , incrementa-se n_e , enquanto o fluxo (F) influencia o tempo de residência (τ). O tempo de residência é inversamente proporcional ao fluxo. Por exemplo, em um processo de deposição, duplicar W e F resulta em igual valor do quociente W/F . Entretanto, a energia dos elétrons (n_e) duplica, o tempo de residência e também a probabilidade de que uma molécula de um monômero sofra uma colisão inelástica com um elétron são reduzidos à metade. Tem-se o dobro de elétrons livres por unidade de volume, mas eles ficam a metade do tempo dentro do reator; assim a natureza do plasma e a sua distribuição no reator serão as mesmas, embora se obtenha o dobro da velocidade de deposição. Observa-se, então, que as reações na fase de plasma são iguais para parâmetros iguais de W/FM . Similar interpretação pode ser feita com relação ao processo de interação superfície—plasma.

3.3.2. Modificação da superfície de polímeros com radiação ultravioleta

3.3.2.1. A radiação ultravioleta (UV)

O espectro eletromagnético é composto por vários tipos de radiação (Figura 3.3), com diferente poder energético, diferente poder de penetração e diferentes aplicações. A

⁷ Pressão no reator antes que a descarga seja iniciada.

radiação ultravioleta está na faixa de $4 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-7}$ cm, como pode ser observado na Figura 3.3.

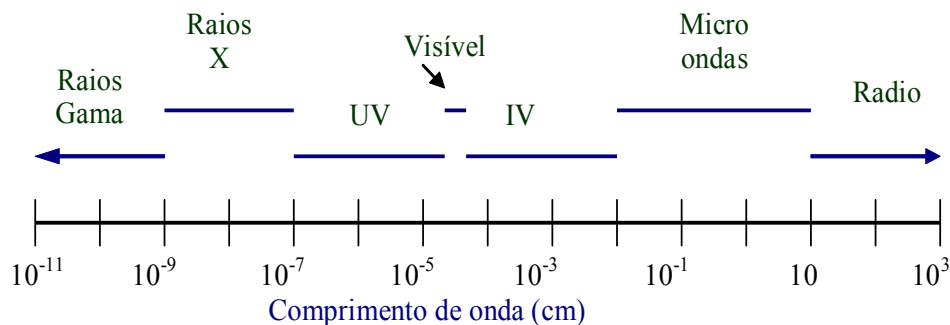


Figura 3.3. Espectro eletromagnético.

A radiação ultravioleta é uma radiação com energia relativamente baixa (BERTRAND et al, 1997), se comparada com outros componentes do espectro eletromagnético. Embora a radiação ultravioleta não possua uma alta energia, tem uma influência particularmente importante em polímeros, o que permite a utilização em processos de síntese, cura e modificação das propriedades superficiais de materiais poliméricos.

O efeito da radiação sobre materiais orgânicos é o de produzir mudanças nas ligações químicas. No caso de polímeros, isso é de grande importância, já que alterações nas ligações, mesmo pequenas, provocam importantes modificações nas propriedades do material.

A modificação superficial dos polímeros mediante UV tem sido estudada por diferentes autores (MICHAEL, 2006; ORELANA, 1985; ALLEN e SCHNABEL, 1984; GAO et al., 2005). São relatados diferentes tipos de comportamento, que dependem do substrato tratado — por exemplo: poliamida aumenta as propriedades adesivas. O Kevlar® melhora a condutividade elétrica (MICHAEL, 2006); no entanto, PET e LDPE melhoram sua molhabilidade (ORELANA, 1985).

Lâmpadas de UV convencionais (por exemplo, lâmpadas de mercúrio) apresentam um amplo espectro de emissão, chegando até o infravermelho, fato que permite seu uso em diferentes polímeros. À medida que a radiação penetra no polímero, acontecem mudanças no grau de cristalinidade e orientação deste.

A resposta do polímero à radiação é fortemente seletiva com respeito ao comprimento de onda utilizado. Na atualidade, existem lâmpadas com emissão monocromática de luz, o que possibilita seu uso para substratos com propriedades específicas e, assim, a formação de radicais na superfície com uma baixa penetração. Por exemplo, GAO et al. (2005) reportam significativo aumento na reticulação, molhabilidade e resistência ao ataque de álcalis do PET tratado com uma lâmpada de 222 nm de comprimento de onda e uma penetração da radiação de 0,5 μm .

3.3.2.2. Radiação UV/Fotoiniciador

O uso combinado da radiação UV com fotoiniciador potencializa modificações superficiais importantes. A luz ultravioleta decompõe o fotoiniciador para formar espécies quimicamente ativas espalhadas sobre a superfície, o que é altamente desejável em processos de adesão. O fotoiniciador usado neste trabalho foi o 2-Hidróxi-2-metil-1-fenilpropanona, Darocure®1173, obtido da Ciba Speciality Chemical.

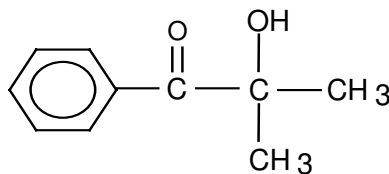


Figura 3.4. Estrutura química do fotoiniciador 2-Hidróxi-2-metil-1-fenilpropanona.

A seleção desse fotoiniciador baseou-se no fato de que o ele pode ser ativado no comprimento de onda de 254 nm, usado no presente trabalho, segundo mostra a Figura 3.5

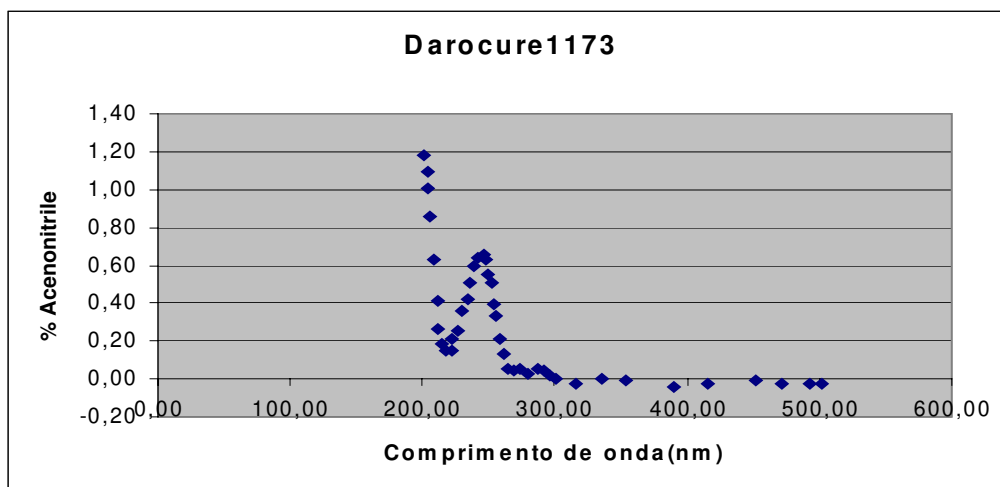


Figura 3.5. Espectro de absorção para o Darocure® 1173.

3.3.2.3. Radiação ultravioleta no vácuo (VUV)

A radiação ultravioleta no vácuo (VUV) é uma fração componente da radiação UV como se observa na Figura 3.6. O comprimento de onda dessa radiação varia entre 100 e 200nm, e a sua energia é a maior entre os componentes da região ultravioleta.

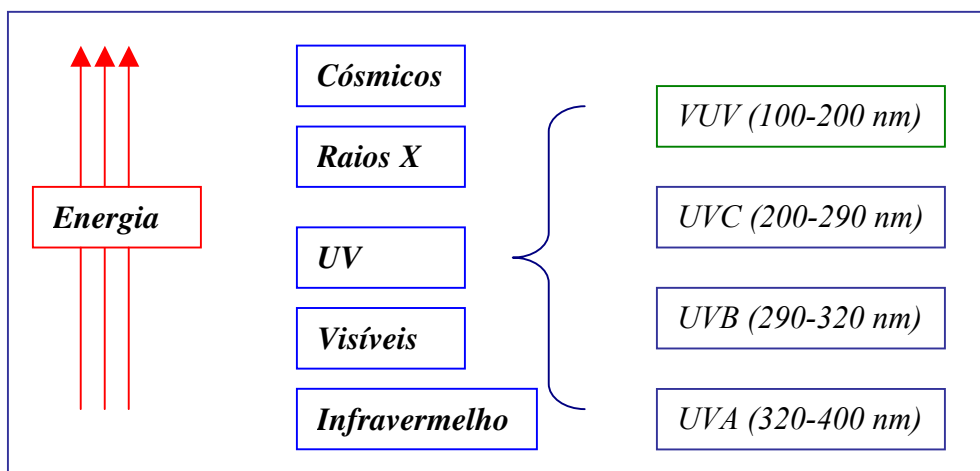


Figura 3.6. A radiação VUV no interior do espectro eletromagnético.

A radiação VUV é fortemente adsorvida pelo O₂ presente no ar, sendo necessário o uso de vácuo durante o processo de radiação de filmes.

O plasma de baixa pressão pode ser usado à semelhança de uma lâmpada de radiação VUV, pelo fato de possuir emissões ópticas de luz na faixa VUV da radiação ultravioleta. O uso do plasma como fonte de luz foi estudado pela primeira vez por Hudis (WERTHERMEIR et al., 1999). Ele foi o primeiro a estudar a influência de UV/VUV sobre polímeros num processo de plasma a baixa pressão.

O espectro das emissões de VUV é muito complexo; depende fortemente das variáveis do plasma que as produz, da composição do gás, da frequência, da pressão, da potência, etc. O parâmetro mais influente é a frequência (STROBEL et al., 1994). Os fótons gerados na região de VUV são absorvidos na superfície de polímeros, modificando as características desta. Essa radiação tem energia suficiente para quebrar qualquer ligação orgânica e dar início a uma rápida reação química baseada em radicais livres (ver Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Energias presentes no plasma de baixa pressão e algumas energias de ligação típicas.

Energias associadas no plasma (eV)	
• Elétrons	0-20
• Íons	0-2
• Metaestáveis	0-20
• UV/Visível	3-40
Energia de ligação (eV)	
• C-H	4.3
• C-C	3.4
• C=O	8.0

Fonte: D'Agostino, 1993

No processo de modificação superficial, o espectro de absorção do substrato e o comprimento de onda utilizado têm um papel fundamental. Nem toda emissão é capaz de

afetar a superfície de um polímero; por exemplo, o coeficiente de absorção do PE (polietileno) não varia para $\lambda > 170$ nm (STROBEL et al., 1994), então uma luz com um comprimento de onda maior que 170 nm não será absorvida e, portanto, não influenciará nas propriedades do PE.

Experimentos realizados em polímeros expostos a VUV unicamente, em que não foi permitido o contato com radicais livres ou íons provenientes do plasma, mostraram que a VUV pode ser a responsável por mais de 80% das reações observadas (STROBEL et al., 1994). Entretanto, não existe um consenso sobre a significância da radiação VUV na modificação de superfícies poliméricas (WERTHEMEIR et al., 1999). No presente trabalho, o comportamento do VUV foi analisado no interior do plasma de Argônio.

Plasma de Argônio como fonte de radiação ultravioleta

A Tabela 3.2 apresenta as características físicas do plasma de Argônio. Os valores apresentados são indicativos na medida em que todos os itens dependem das condições do processo, exceto as linhas de emissão do Argônio.

Tabela 3.2. Características típicas do plasma de baixa pressão de Argônio.

Espécies	Características físicas	Valor
Nêutrons	Densidade (0,1 mbar)	$2.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
	Temperatura	293 K = 0,03 eV
	Velocidade Média	$4 \times 10^2 \text{ m/s}$
Íons	Densidade	$5 \times 10^9 - 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
	Temperatura	500 K = 0,04 eV
	Velocidade Média	$5 \times 10^2 \text{ m/s}$
Elétrons	Densidade	$5 \times 10^9 - 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$
	Temperatura	23000 K = 2 eV
	Velocidade Média	$9 \times 10^5 \text{ m/s}$
UV	Comprimento das linhas de emissão mais intensas do Argônio	104,82 nm (11,6 eV) 106,67 nm (1,8 eV)

Fonte: Terlingen, 2006

Além das linhas de emissão apresentadas na Tabela 3.2, WERTHEIMER et al. (1999) citaram outras linhas de emissão de cerca de 121 nm e STROBEL et al. (1994) reportaram emissão ao redor de 139 nm. WERTHEIMER et al. (1999) explicaram essa diferença pelo fato de que os gases nobres como o Argônio não originam essa emissão por si mesmos. O forte efeito de transferência de energia (efeito *Penning*) do Argônio metaestável para os possíveis traços de impurezas presentes no plasma pode liberar intensas emissões.

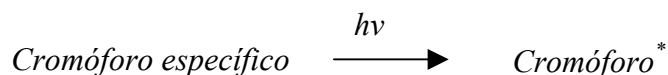
Para analisar a radiação VUV no plasma, foi usado um cristal óptico de fluoreto de lítio (LiF). O cristal do LiF apresenta uma excelente transmitância na região VUV, permitindo a passagem dos fótons na faixa de 0,104 μ - 7 μ . Devido a essa característica, quando colocado sobre a camada de HMDSO depositada, o cristal permitirá a passagem

dos fótons nesse comprimento de onda, mas atuará como uma barreira para os outros componentes do plasma, metaestáveis, íons, radicais, entre outros, que estarão impedidos de atingir a camada em questão.

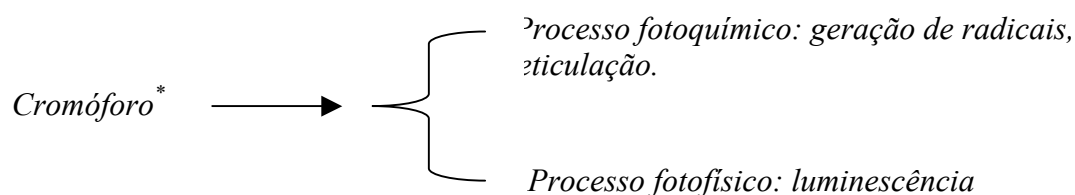
3.4. Reações fotoquímicas dos polímeros

As reações fotoquímicas são reações químicas induzidas pela radiação luminosa. Para a ocorrência de uma reação fotoquímica, a energia da fonte de luz deve corresponder à transição eletrônica entre os orbitais, ou a energia emitida deve estar disponível para reagir com os grupos funcionais e não ser bloqueada pelo meio, na presença de outros reagentes ou outros grupos funcionais.

A interação dos fótons com materiais poliméricos é relativamente complexa. Uma forma de entender os fenômenos envolvidos é a seguinte: a foto-excitação é o primeiro passo para a ocorrência de um processo fotoquímico, em que o reagente passa a um estado excitado de alta energia. Alguns grupos químicos, complexos e impurezas que têm a capacidade de interagir com os fótons são chamados cromóforos. Esses cromóforos específicos, ao interagir com os fótons, passam a um estado eletronicamente excitado:



Os cromóforos eletronicamente excitados podem gerar dois tipos de processos: um processo fotoquímico com cisão da cadeia, reticulação, ou geração de radicais, ou um processo fotofísico, gerando o fenômeno de luminescência.

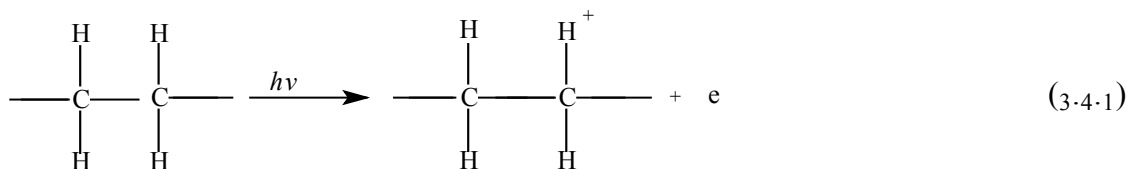


A absorção de energia de luz ultravioleta produz a ruptura das cadeias e a alteração das propriedades do polímero. Os radicais livres formados no processo fotoquímico induzem a uma ampla variedade de reações que envolvem a ruptura de ligações químicas.

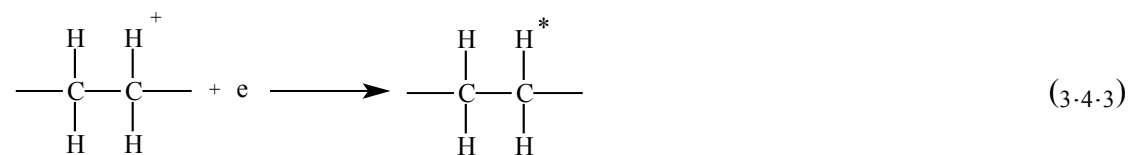
Radicais de processo fotoquímico \longrightarrow *Reações químicas na cadeia*

Segundo Allen (1984) em polímeros com grupos $[-CH_2-]$, a radiação pode provocar transformações como:

a) Formação de moléculas ionizadas;



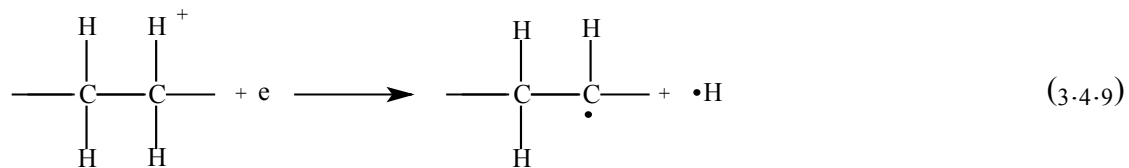
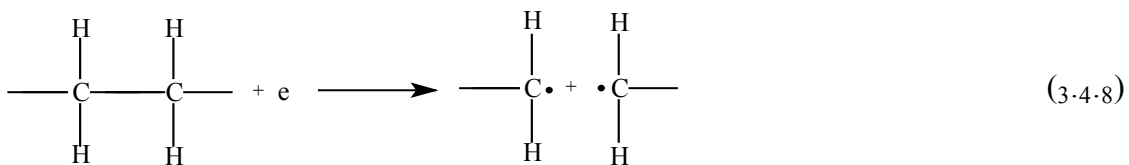
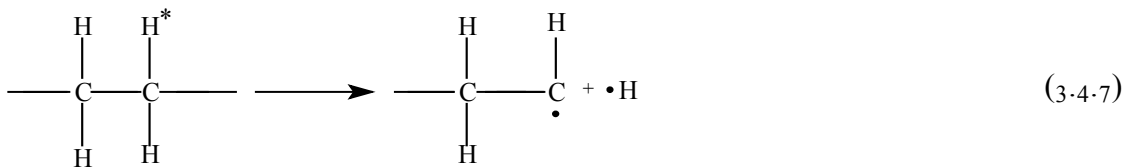
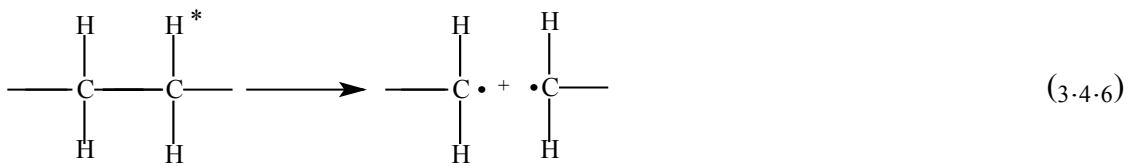
b) Formação de moléculas excitadas;



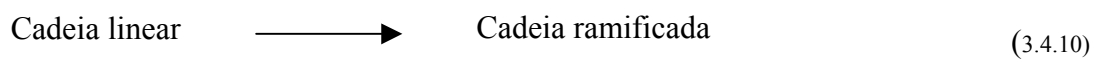
c) Formação de moléculas ionizadas desde moléculas ionizadas anteriormente;



d) Desdobramento de moléculas excitadas em radicais;

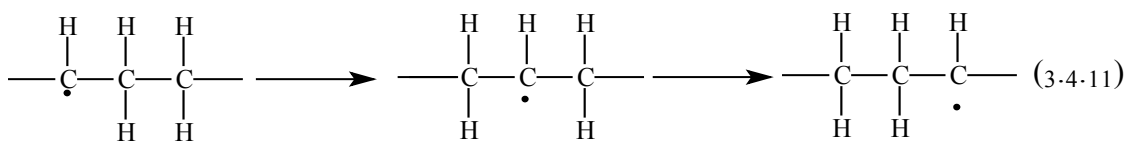


e) Transposição de moléculas excitadas;

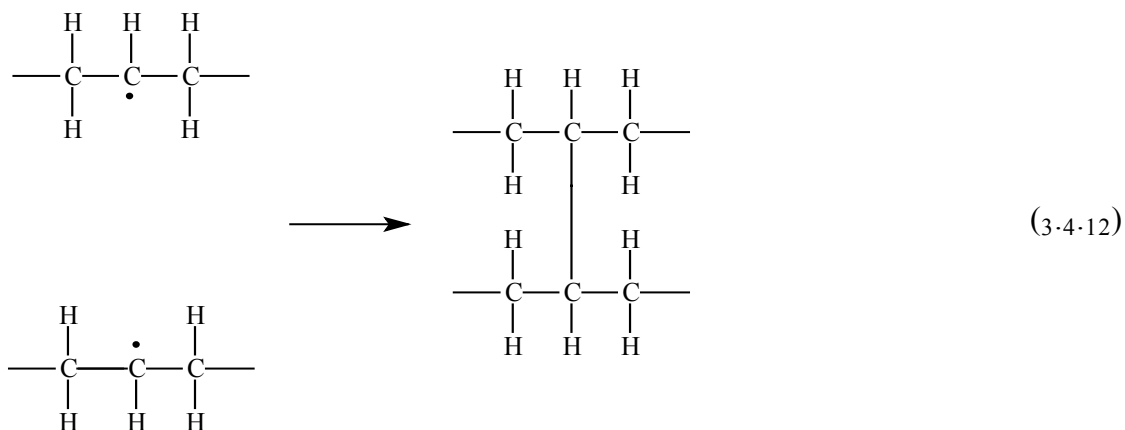


f) Radiações de radicais livres.

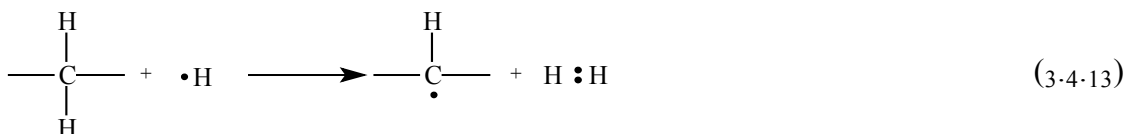
• Migração de radicais livres;



• Reagrupamento de radicais por polimerização ou por reticulação de radicais;



• Formação de Hidrogênio.

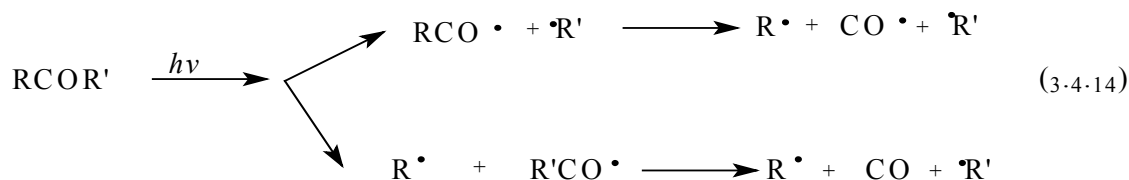


Em geral, pode-se dizer que existem dois tipos de reações bem definidas: as reações fotoquímicas primárias, que ocorrem quando o *quantum* de luz absorvido leva a molécula a um estado eletronicamente excitado; e a reação secundária, produzida pelas moléculas, íons e radicais que foram produzidos pela reação química primária. Algumas dessas reações envolvem oxigênio.

As reações de Norrish constituem um exemplo de reação fotoquímica primária de compostos orgânicos presentes nos mecanismos de fotodegradação dos polímeros.

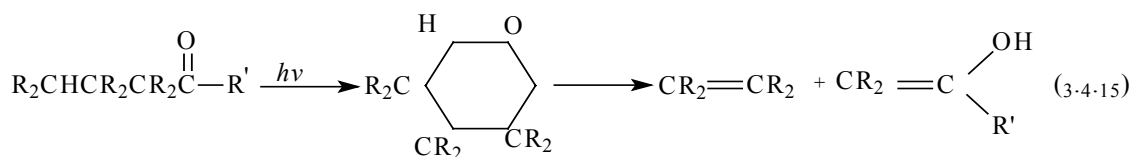
1. Reações de tipo Norrish tipo I

A reação de Norrish tipo I é a divisão fotoquímica ou homólise da ligação entre o grupo carbonila e o carbono adjacente, segundo duas possíveis reações:



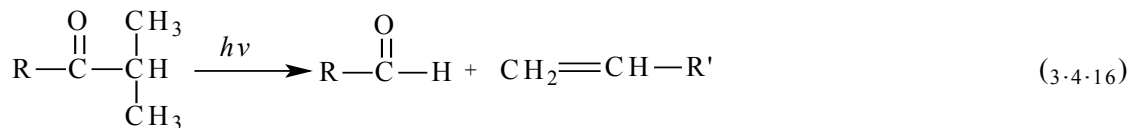
2. Reações de tipo Norrish tipo II

A reação Norrish tipo II é a abstração fotoquímica do γ -hidrogênio do carbono. É um processo intramolecular que ocorre com a formação de um produto intermediário cíclico de seis membros.



3. Reações de tipo Norrish tipo III

As reações de Norrish tipo III são intramoleculares, constituem processos não radicalares que envolvem a transferência de um β -hidrogênio, resultando na formação de um aldeído e de uma oleofina por meio da cisão da ligação C-C adjacente ao grupo carbonila.



No caso das reações secundárias, na maioria dos casos, são produto das modificações resultantes dos processos de ruptura primária. A quantidade de possíveis reações secundárias é muito alta. Essa quantidade aumenta ainda mais quando muitos

polímeros que não absorvem a radiação UV por si mesmos apresentam impurezas cromóforas capazes de influenciar as reações secundárias.

Em virtude da grande quantidade e da complexidade das reações fotoquímicas em polímeros, o estabelecimento de uma metodologia geral para descrever o processo é muito difícil.

3.4. Energia superficial. Ângulo de contato goniométrico

Young define a energia de superfície como a interação entre as forças de coesão e as forças de adesão (ADAMSON, 1967). Essa interação determina a molhabilidade da superfície e a capacidade de espalhamento de um líquido sobre a superfície.

Os materiais podem dividir-se em duas classes: aqueles considerados de alta energia de superfície, que possuem uma energia livre superficial na faixa de 500-5000 mN/m (entre eles, encontram-se os metais, a sílica, o diamante e o rubi), e aqueles chamados de baixa energia. Estes possuem uma energia livre superficial inferior a 100 mN/m (entre eles, estão os polímeros orgânicos).

A energia de superfície é usualmente quantificada com auxílio do ângulo de contato goniométrico. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano que contém a superfície sobre a qual o líquido se acha depositado, conforme a Figura 3.7.

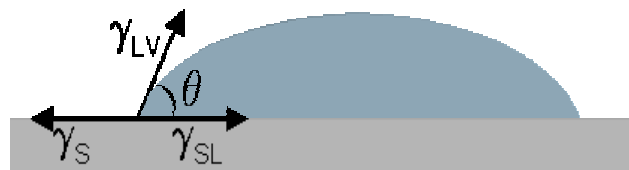


Figura 3.7. Definição do ângulo de contato (θ) entre uma gota e uma superfície plana e horizontal. Fonte: ORELANA, 1985.

Na Figura 3.7, γ_S é a energia da interface sólido—vapor saturado; γ_{LV} , a energia da interface líquido—vapor saturado; e γ_{SL} , a energia da interface sólido— líquido.

Por intermédio da medição do chamado ângulo de contato (θ), pode ser estudada a interação entre uma superfície e um determinado líquido. Para o ângulo de contato próximo de 0° , o trabalho de adesão líquido—sólido iguala, ou melhora o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração líquido—sólido igualam ou superam as forças de atração líquido—líquido. Por outro lado, quando θ está perto de 180° , o trabalho de adesão líquido—sólido é zero (forma esférica da gota). Esse é o caso-limite quando não há adesão entre as duas faces.

Existem diferentes métodos desenvolvidos para estabelecer a energia de superfície de um sólido. O presente estudo está baseado no método de Owens e Wendt (1969), que partem do uso da equação de Young.

A equação de Young (ADAMSON, 1967; ORELANA, 1985) (*Equação 3.4.1*) relaciona o ângulo de contato (θ) com as diferentes energias de interface presentes no processo de molhamento de uma gota líquida “L” na superfície de um sólido “S”:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \pi_e \quad (\text{Equação 3.4.1})$$

Onde:

γ_{SV} - energia da interface sólido—vapor saturado;

γ_{LV} - energia da interface líquido—vapor saturado;

γ_{SL} - energia da interface sólido—líquido;

π_e - decréscimo da energia livre superficial devido à adsorção de vapor pela superfície.

Ao se analisar a *Equação 3.4.1*, fica evidente que a molhabilidade é favorecida pela alta energia superficial do sólido e pela baixa energia superficial do líquido.

Fowkes (1964) sugere que a energia de superfície reflete contribuições de dois componentes distintos: o componente polar (γ_L^p), que representa a tensão gerada pelas interações polares e pontes de hidrogênio; e as forças de dispersão (γ_L^d), que representam as interações ocasionadas pelas forças de Van der Waals. A energia de superfície é a soma desses dois componentes individuais:

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^p + \gamma_L^d \quad (\text{Equação 3.4.2})$$

A energia livre na interface sólido—líquido, quando atuam unicamente as forças de dispersão no sistema, é definida pela equação 3.4.3:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (\text{Equação 3.4.3})$$

Onde:

γ_S^d – Componente da energia livre superficial do sólido devido às forças dispersivas.

Combinando a equação de Young com a *Equação 3.4.3* e supondo que $\pi_e \approx 0$ (o que se pode justificar para superfícies de baixa energia como os polímeros), obtém-se a seguinte expressão:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (\text{Equação 3.4.4})$$

A energia na interface sólido—líquido, no caso em que estejam atuando tanto as forças de dispersão como as forças polares, pode ser determinada pela *Equação 3.4.5*.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{Equação 3.4.5})$$

Onde:

γ_S^p – Componente da energia livre superficial do sólido devido às forças polares.

Da combinação da *Equação 3.4.5* com a equação de Young resulta a *Equação 3.4.6*:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{Equação 3.4.6})$$

Essa equação pode ser utilizada para obter os valores das componentes dispersivas e polares do sólido; para isso, é preciso medir o ângulo de contato de dois líquidos cujas componentes dispersivas (γ_L^d), polar (γ_L^p) e líquido—vapor (γ_{LV}) sejam conhecidas. Obtêm-se assim duas equações com duas incógnitas:

$$\gamma_{LV1}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{L1}^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{L1}^p} \quad (\text{Equação 3.4.7})$$

$$\gamma_{LV2}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{L2}^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{L2}^p} \quad (\text{Equação 3.4.8})$$

Onde os índices inferiores 1 e 2 referem-se aos líquidos um e dois, respectivamente.

Finalmente, podem-se estabelecer os valores da energia livre superficial do sólido como:

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (\text{Equação 3.4.9}).$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e equipamento

O trabalho realizado consta do processo de deposição de camadas finas de HMDSO e posterior ativação das camadas mediante o emprego de plasma de Argônio e Hidrogênio e radiação ultravioleta no vácuo. Para isso, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos.

- a) Substrato: Placas de Alumínio (composição segundo análise EDS: Al 90.25%, Fe 6.78 %, Mg 1.99 %, Mn 0.98 %) de 30 mm de largura e 60 mm de comprimento fornecidas pela empresa automotiva Sabó;
- b) Monômero: Hexametildisiloxano obtido da Merck;
- c) Gases: Hidrogênio (com pureza de 99,999%) e Argônio (com pureza de 99,999%) adquiridos da empresa White Martins;
- d) Fotoiniciador: Darocure®1173 obtido da Ciba Speciality Chemical;
- e) Cristal de LiF obtido da Del Mar Ventures;
- f) Equipamento de plasma de baixa pressão desenvolvido pelo Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas;
- g) Câmara escura da LICIT com lâmpada monocromática com comprimento de onda de 254 nm.

Métodos de trabalho

O presente trabalho foi realizado seguindo o diagrama de fluxo apresentado na figura 4.1.

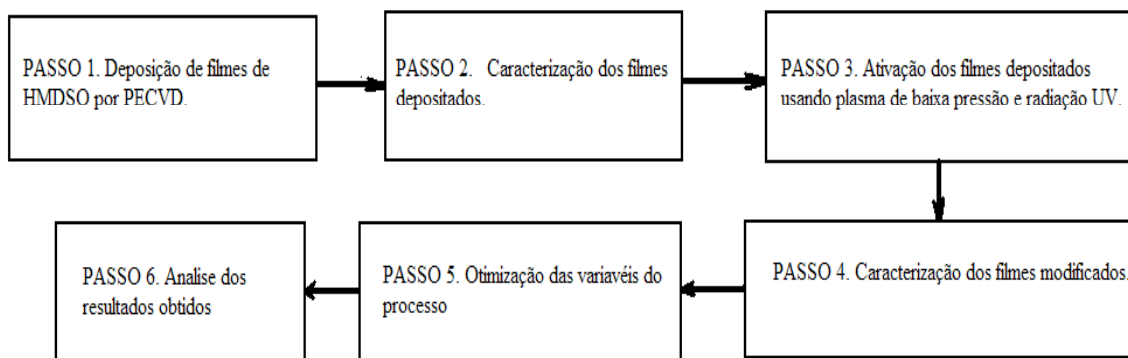


Figura 4.1 Diagrama de fluxo do trabalho realizado.

Os passos apresentados no diagrama de fluxo são explicados a seguir:

PASSO 1. Deposição de filmes de HMDSO por PECVD

PECVD é uma técnica amplamente utilizada para a produção de filmes mediante o uso de diferentes precursores. Neste trabalho, usou-se Hexametildisiloxano (HMDSO) como precursor e Argônio como co-reagente. O fluxo de HMDSO foi controlado com auxílio de uma válvula agulha LV10K.

O Argônio foi introduzido na câmara e ajustado à pressão desejada. Depois disso, introduziu-se o monômero na câmara, em forma de gás (em razão do vácuo dentro da câmara). Já no interior da câmara, o gás foi ionizado (plasma) mediante a aplicação de um campo elétrico, quebrando as ligações mais fracas da molécula do precursor e permitindo a deposição sobre a placa de alumínio.

A câmara de deposição é feita de aço inoxidável em forma de cilindro de 300 mm de diâmetro e 250 mm de altura, como apresentado na Figura 4.3.

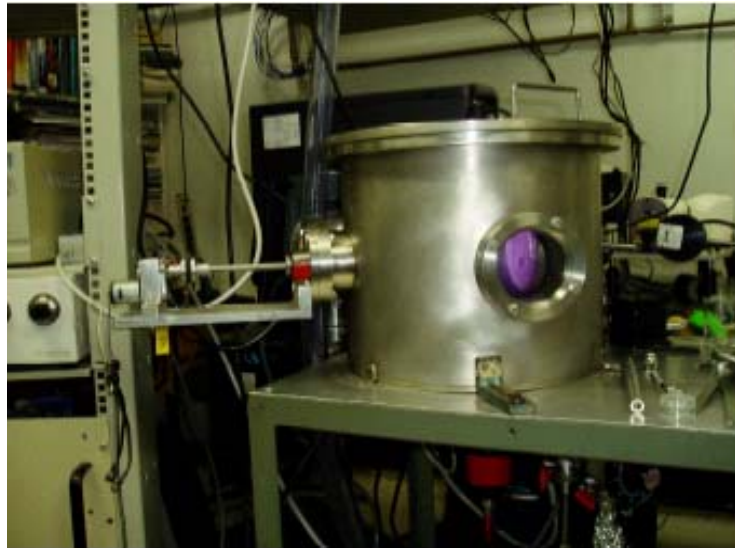


Figura 4.2. Equipamento de plasma de baixa pressão.

Foi usado um ânodo de cobre de forma retangular e dobrado em “L”. Seu extremo inferior está parafusado ao passador elétrico, permitindo a ligação com a fonte de RF. No extremo superior do cobre, está parafusado um disco de aço inox de 100 mm de diâmetro que, além de produzir uma ampla região de descarga, também serve como suporte para o substrato onde crescerá o filme (RODRIGUEZ, 2004). Duas peças de teflon garantem a estabilidade mecânica e o isolamento elétrico entre eletrodo e a blindagem.

O segundo eletrodo (aterrado) encontra-se paralelo a uma distância de 70 mm do primeiro eletrodo. O substrato de alumínio permanece no eletrodo positivo.

A fonte TOKYO HI-Power RF-150, acoplada ao casador de impedâncias (*matching box*) fornece o sinal RF de 13.56 MHz. O corpo da câmara, o cátodo, a blindagem do ânodo e a fonte de RF encontram-se devidamente ligados a uma conexão terra comum, própria para sinais de RF. Os dois eletrodos RF concentram o plasma formado fundamentalmente na região central da câmara (RODRIGUEZ, 2004). O esquema do equipamento é apresentado na Figura 4.3.

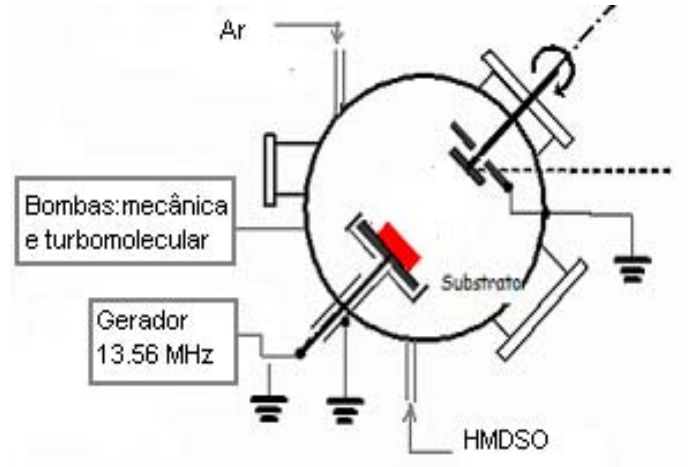


Figura 4.3. Esquema do equipamento de plasma para PECVD de HMDSO. (Adaptado de RODRIGUEZ 2004).

Pesquisas relacionadas com a deposição de filmes por PECVD mediante o emprego de HMDSO como precursor mostram que os parâmetros de deposição influenciam grandemente a composição do filme e a taxa de deposição (FANG, 2001; GUO; VAN OOJI, 1998; YASUDA, 1985).

Por tratar-se de uma técnica muito sensível às condições de trabalho, foi necessário um estudo amplo da literatura com o objetivo de encontrar as variáveis adequadas para realizar a deposição, bem como das condições de trabalho, além de ensaios exploratórios em nosso equipamento.

Realizou-se um tratamento inicial de limpeza do substrato de alumínio com Argônio. Para isso, criou-se um vácuo de até $7,5 \times 10^{-5}$ Torr; em seguida, introduziu-se o Argônio a uma pressão de 0,135 Torr, potência real de 40 W e tempo de 5 minutos. Para o processo de crescimento, tomaram-se como referência os dados fornecidos por D' Agostino (1993) apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições de polimerização do HMDSO reportadas na literatura.

Proposta	Monômero	Fórmula do monômero	Condições de polimerização
1	HMDSO	$\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$	0,3 Torr; 200 W; 13,56 MHz
2	HMDSO	$\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$	0,03 Torr; 30 W; 13,56 MHz

Fonte: D' Agostino (1993).

Devido às características do equipamento usado, que não permite chegar aos 200W, foi analisado o crescimento perto da proposta 2. Ensaios realizados determinaram os parâmetros do processo de crescimento para nosso equipamento, apresentados na Tabela 4.2. O Argônio foi usado também como co-reagente no processo de deposição.

Tabela 4.2. Parâmetros de deposição usados no PECVD de HMDSO do presente trabalho.

Pressão HMDSO (Torr)	Pressão Argônio (Torr)	Potência (W)	Tempo (min)
0,03	0,15	30	15

PASSO 2. Caracterização dos filmes depositados

Os filmes depositados foram caracterizados com auxílio de medidas de espessura do filme, taxa de deposição, índice de refração, absorbância, teste de corrosão por exposição à névoa salina, ângulo de contato, medidas de FTIR e MEV.

▪ **Medidas da espessura do filme**

A espessura é uma característica do filme e permite calcular a velocidade de deposição (propriedade importante para caracterizar o processo de deposição). Com esses dados, é possível fixar um tempo de deposição, dependendo da espessura desejada.

As medidas de espessura dos filmes depositados foram realizadas com a ajuda de um sistema de acoplamento por prisma modelo METRICON 2010. A Figura 4.4 mostra esquematicamente o princípio de funcionamento do sistema. Um feixe de laser entra no prisma e é refletido totalmente na base desse sólido geométrico. A radiação emergente do prisma é monitorada por um detector, apresentado na Figura 4.4. A amostra é mantida em contato com a base do prisma graças a um acoplador pneumático. O sistema prisma—detector—acoplador encontra-se sobre uma mesa giratória acionada por um motor de passo.

Para algumas posições angulares do feixe incidente, a condição de reflexão total interna na base do prisma não é mais garantida e uma parte da radiação penetra no filme, propagando-se ao longo deste (modos guiados). Esse fato é percebido pelo detector como uma diminuição na intensidade. Utilizando-se as posições angulares dos pontos de mínima intensidade e a lei de Snell, podem ser encontrados o índice de refração (n) e a espessura (d) do filme (RODRIGUEZ, 2004).

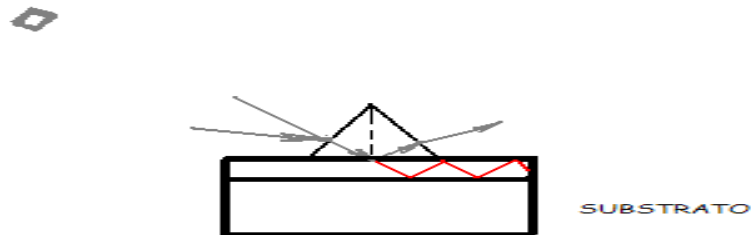


Figura 4.4. Representação esquemática do sistema utilizado para a medição do índice de refração e espessura dos filmes. Fonte: RODRIGUEZ, 2004.

▪ Taxa de deposição da camada de HMDSO

A taxa de deposição foi determinada, pois caracteriza o processo de deposição. Calculou-se a taxa de deposição segundo:

$$\text{Taxa de deposição} = \text{Espessura do filme} / \text{Tempo de deposição.} \quad (\text{Equação 4.1})$$

▪ **Medida de absorvância do filme depositado**

A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$. O espectro de absorção do filme depositado foi medido no espectrofotômetro Lamdda 9 da Pelkin-Elmer. Essa medição foi realizada com o objetivo de determinar o comprimento de onda da radiação que a camada de HMDSO absorve, ou seja, a faixa de comprimento de onda que é capaz de modificar a camada depositada.

▪ **Teste de corrosão por exposição à névoa salina**

Embora o presente trabalho não constitua uma análise do processo de deposição, realizou-se o teste de corrosão por exposição à névoa salina para determinar o grau de proteção obtido com a camada depositada. O teste foi realizado no equipamento de Névoa Salina ou Salt Spray da Equiplastia, onde as placas ficaram na posição vertical, dependuradas por um fio de cobre. As normas empregadas foram as seguintes: com respeito às características do aparelho de *salt spray*, norma ASTM B 117; com respeito à avaliação dos corpos de prova submetidos a ensaio de corrosão acelerada, norma ASTM D 1654; com respeito às condições do teste, norma ABNT NBR 8094.

As condições de teste utilizadas foram: solução aquosa a 5% de cloreto de sódio (NaCl), com a variação permitida de $5 \pm 1\%$. Para o preparo da solução, usou-se água destilada. O ph da solução foi ajustado para o intervalo de 6,5 a 7,2. A temperatura da câmara foi mantida a 35 ± 2 °C. As amostras foram avaliadas uma, duas, três e sete semanas depois de iniciado o teste.

▪ **Medidas de ângulo de contato, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Essas medições foram realizadas como parte da caracterização das camadas depositadas e também após os processos de ativação, o que permitiu determinar as

mudanças ocorridas na superfície, em razão dos diferentes processos de ativação utilizados. Por esse motivo, o procedimento empregado para realizar essas medições é apresentado no Passo 4.

PASSO 3. Ativação dos filmes depositados mediante o uso de plasma de baixa pressão e radiação UV

O processo de ativação dos filmes foi realizado mediante o emprego de:

1. Tecnologia de plasma de baixa pressão
 - Plasma de Hidrogênio;
 - Plasma de Argônio.
 2. Radiação ultravioleta
 - Radiação ultravioleta, usando-se uma lâmpada monocromática de 254 nm;
 - Radiação ultravioleta (254 nm) combinada com o uso de fotoiniciador;
 - Radiação VUV dentro do plasma de Argônio.
-
- **Técnica de tratamento por plasma**

As placas de alumínio onde previamente se depositara a camada de HMDSO foram colocadas na câmara de vácuo do equipamento de plasma. As bombas de vácuo foram ligadas para obter o vácuo adequado no interior da câmara. Depois de obter a pressão de $7,5 \times 10^{-5}$ Torr, foi introduzido o gás com que se modifica a superfície, até chegar ao nível de pressão requerida nos ensaios. Depois, é ligada a fonte de RF para produzir o plasma, conforme apresenta a Figura 4.5.

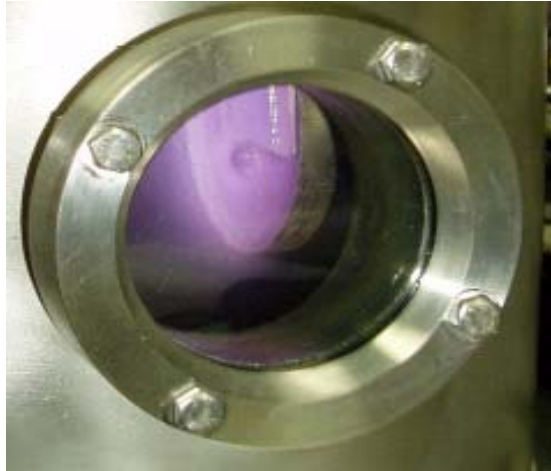


Figura 4.5. Plasma de Argônio.

- **Técnica de modificação por radiação ultravioleta e fotoiniciador**

A camada de HMDSO depositada pela técnica de PECVD foi submetida a processo de ativação com radiação UV, em uma câmara escura de LICIT, sob a radiação de uma lâmpada monocromática de 254 nm de comprimento de onda. Foram estudados diferentes intervalos de tempo, diferentes distâncias da fonte de luz e diferentes quantidades de fotoiniciador Darocure®1173. O fotoiniciador foi gotejado na camada de HMDSO, depois espalhado por toda a superfície.

- **Técnica de modificação por VUV dentro do plasma de Argônio**

Entre os muitos componentes do plasma, encontra-se a radiação UV produzida pelos gases que estão em seu interior. Para estudar a influência desse parâmetro, utilizou-se um cristal de LiF de 16,4 mm de rádio e 4 mm de espessura, indicado na Figura 4.6.



Figura 4.6. Cristal de fluoreto de lítio.

As especificações do material fornecidas pelo fabricante estão expostas na Tabela 4.3

Tabela 4.3. Especificações do fluoreto de lítio.

Parâmetros	Valores
Faixa de transmitância (μ)	0,12 ~ 6
Índice de refração á 0,6 μ	1,39181
Reflexão por baixo de 0,6 μ	5,2% (2 superfícies)
Coefficiente de absorção 2,7 μ (cm^{-1})	$0,74 \times 10^{-3}$
Densidade (g/cm^3)	2,639
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	870
Condutividade Térmica à 314K ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	4,01

Fonte: RED OPTRONICS, 2007

O cristal de LiF apresenta uma excelente transmitância, na faixa de 0.104 μ -7 μ (RED OPTRONICS, 2007). A Figura 4.7 apresenta sua curva de transmissão para o LiF.

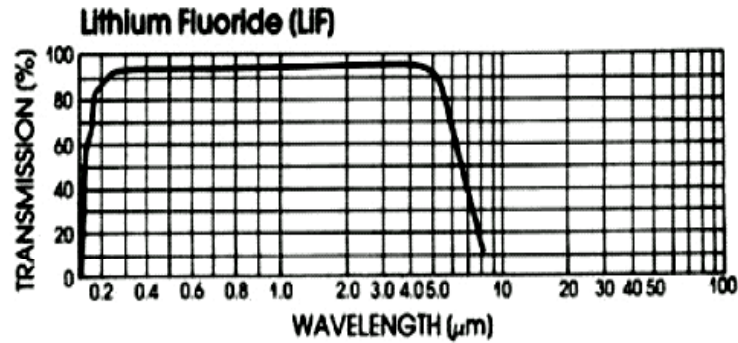


Figura 4.7. Curva de Transmissão para o fluoreto de lítio. Fonte: DEL MAR VENTURES, 2007

O cristal foi colocado sobre as camadas de HMDSO, segundo o diagrama apresentado na Figura 4.8.

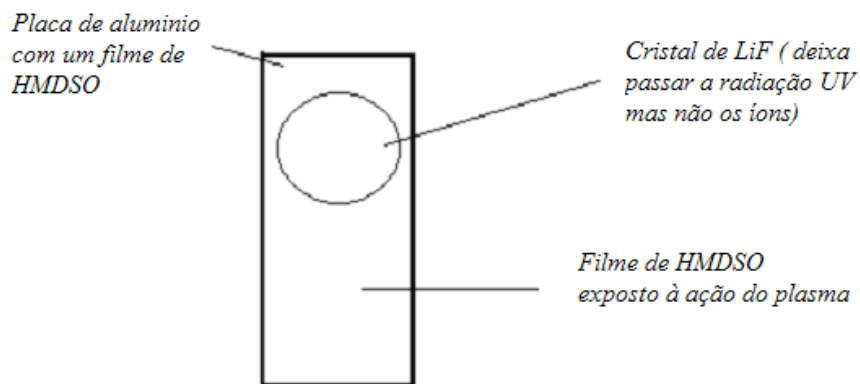


Figura 4.8. Colocação do cristal de LiF sobre um filme de HMDSO.

Para garantir que não há passagem de íons e outros constituintes do plasma por baixo do cristal, foi projetado um dispositivo que sujeita o cristal à camada de HMDSO.

O fato de o cristal não cobrir totalmente a placa permite realizar comparações entre o grau de modificação da parte que ficou completamente exposta à ação do plasma e a parte que ficou exposta aos efeitos dos fótons no interior do plasma.

PASSO 4. Caracterização dos filmes modificados

O fenômeno de adesão é um fenômeno complexo para o qual contribuem funcionalidades de oxigênio, interdifusão, características mecânicas na interface, presença de camadas fracas e energia de superfície (SHENTON; STEVENS, 2001). Tem-se constatado que geralmente há relação entre o aumento na energia de superfície e o aumento na qualidade das juntas adesivas (FOURCHES, 1995)

Uma vez ativados, os filmes foram caracterizados por meio de técnicas de ângulo de contato, FTIR e MEV. Com o ângulo de contato, foi possível calcular a energia de superfície das amostras; no entanto, a análise de FTIR permitiu determinar as modificações químicas ocorridas e a análise de MEV, observar as mudanças na morfologia na superfície.

▪ Técnica de medida do ângulo de contato

A medição do ângulo de contato é sensível a modificações superficiais que acontecem na faixa de 20-30 Å de profundidade (FADDA; CLARISSE, 1995) e foi realizada para determinar a eficiência do tratamento de ativação de superfície.

A técnica de ângulo de contato consiste na medida do ângulo de contato (θ) de uma gota de um líquido de energia conhecida que se deposita sobre o substrato a ser caracterizado. As medições do ângulo de contato foram realizadas no goniômetro Modelo CAM-Micro da Tantec, conforme o procedimento recomendado pelo fabricante que se descreve a seguir:

- Coloca-se o substrato no porta-substrato;
- Usando-se o ajuste vertical, posiciona-se a gota sobre a linha horizontal;

- Projeta-se a imagem da gota e movimenta-se até que o lado esquerdo da gota se encontre na linha vertical;
- Determina-se a localização do ponto de máximo na projeção da gota;
- Gira-se a peça circular na tela até que a linha marque ponto de máximo;
- Lê-se o ângulo de contato na escala do equipamento.

Com a medida do ângulo de contato, usando-se HMDSO depositado por plasma como substrato e água deionizada e etileno glicol como líquidos, é possível determinar o componente polar e de dispersão da energia de superfície e, com eles, a energia de superfície total.

Valores experimentais dos componentes de energia de superfície de diferentes líquidos usados na medida de ângulo de contato são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Componentes da energia de superfície para a água e o etileno glicol.

	<i>Componente dispersivo</i> $\gamma^d_L(mN/m)$	<i>Componente polar</i> $\gamma^p_L(mN/m)$	<i>Energia livre de superfície</i> $\gamma_L(mN/m)$
Água	18,7	53,6	72,3
Etileno glicol	29,3	18,2	47,5

Fonte: Nascimento Neto, 2006.

▪ Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. As ligações podem vibrar segundo seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, *wag* e *twist*.

Cada molécula gera um espectro que permite identificá-la, por comparação, e pode-se dizer que se obtém uma impressão digital da molécula.

As medidas de FTIR permitem determinar a estrutura química da superfície. Essas medições foram realizadas a fim de caracterizar quimicamente o filme depositado, antes e depois dos processos de ativação, permitindo determinar a natureza química dos processos.

As medições de FTIR foram realizadas no FTIR da Digilab Serie Scimitar, por intermédio do método de refletância. Para isso, o equipamento tinha acoplado o acessório 10 SPEC (*10 Degree Specular Reflectance Accessory*). A coleta dos dados envolve os seguintes passos:

- Coloca-se o espelho para o alinhamento sobre a superfície do acessório;
- Coleta-se o espectro *background*;
- Remove-se o espelho para alinhamento e, em seu lugar, coloca-se a amostra a ser medida;
- Coleta-se o espectro da amostra.

▪ **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Essas medições foram realizadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO modelo 440i, com o objetivo de determinar as características morfológicas da superfície. Para isso, as amostras foram submetidas aos processos a seguir:

- Realiza-se um recobrimento da superfície com ouro, a fim de torná-la condutora. A espessura do recobrimento foi de 92 Å;
- Coloca-se a amostra no equipamento de MEV; cria-se vácuo; calibra-se o equipamento e faz-se a leitura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da superfície de HMDSO depositada

O processo de deposição foi realizado com os seguintes parâmetros de trabalho: Pressão HMDSO: 0,03 Torr; Pressão Argônio: 0,15 Torr; Potência: 30 W; Tempo: 15 min.

Para caracterizar a camada, determinou-se primeiramente sua espessura, índice de refração, taxa de deposição e ângulo de contato. Os resultados obtidos são os seguintes:

- Espessura da camada: 943,0 nm;
- Velocidade de deposição: 62,9 nm/min;
- Índice de refração: 1,633;

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em cada filme e aparecem reportadas juntamente com os resultados dos processos de ativação.

Posteriormente, realizaram-se o teste de corrosão por exposição à névoa salina e medições de absorvância, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos apresentam-se a seguir:

Teste de corrosão por exposição à névoa salina

Com fins comparativos, o teste foi realizado em placas sem proteção e em placas protegidas com a camada de HMDSO depositada. Vale lembrar a geometria das placas: são retangulares de 30 mm de largura e 60 mm de comprimento, com um furo circular de 6 mm em sua parte superior.

A avaliação das placas foi realizada uma, duas, três e sete semanas depois de iniciado o teste, e os resultados obtidos foram:

Com uma semana: *Placa sem proteção:* A placa sem proteção com sete dias (168 horas) na Câmara de *Salt Spray* começou a apresentar início de oxidação branca proveniente principalmente do furo e das bordas.

Com duas semanas: *Placa com proteção:* A chapa com proteção apresentou o mesmo resultado (início de oxidação branca) com 14 dias (336 horas) na Câmara de *Salt Spray*.

Com três semanas. As duas placas mostram claramente diferença entre si. *Placa sem proteção:* A placa sem proteção apresenta corrosão branca generalizada. *Placa com proteção:* A placa com proteção apresenta corrosão branca nas áreas onde provavelmente a proteção não foi eficiente (no caso, na área de furação e bordas, bem como talvez em pequenas áreas onde a espessura da camada protetora não foi homogênea). Concluímos isso porque observamos áreas perfeitamente ainda protegidas e sem corrosão.

Com sete semanas. *Placa sem proteção:* A placa está 80% opaca (sem brilho). Apresenta corrosão branca. *Placa com proteção:* Apresenta-se 60% intacta. Os outros 40% apresentam corrosão branca de intensidade igual à da placa sem proteção.

Os resultados obtidos permitem dizer que, se compararmos a placa com proteção e a sem proteção, o resultado é pelo menos 60% melhor. Por outro lado, o fato de que 60% permanecem intactos sugere um estudo mais detalhado do assunto. Nessas zonas, a proteção foi muito eficiente, se comparada com a relatada por outros estudos mencionados na literatura (QINGSONG et al., 2001).

Medida da absorvância do filme depositado

Para realizar as medições de absorvância, as camadas de HMDSO foram depositadas sobre placas de BK7, porque o espectrofotômetro Lambda 9, da Perkin-Elmer,

com que se obtiveram as medidas, é um equipamento projetado para fazer medições ópticas e não permite realizar medições diretamente nas camadas depositadas sobre o alumínio.

O espectro de absorção óptica obtido se apresenta na Figura 5.1.

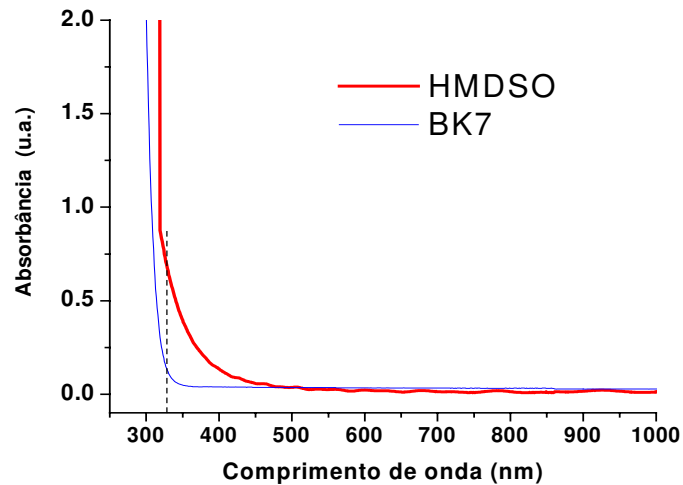


Figura 5.1. Espectro de absorção óptica do filme de HMDSO, 13,56MHz, 30 W,
Ar: 0,15 Torr, HMDSO: 0,03 Torr.

Numa análise do espectro obtido, pode-se dizer que o filme absorve radiação com comprimento de onda menor que 330 nm, aproximadamente, e, conseqüentemente, a superfície do filme pode ser modificada pela influência da radiação com essas características.

Medidas de FTIR do filme depositado

Realizou-se a análise de FTIR do filme depositado para determinar sua composição química. O espectro obtido acha-se representado na Figura 5.2.

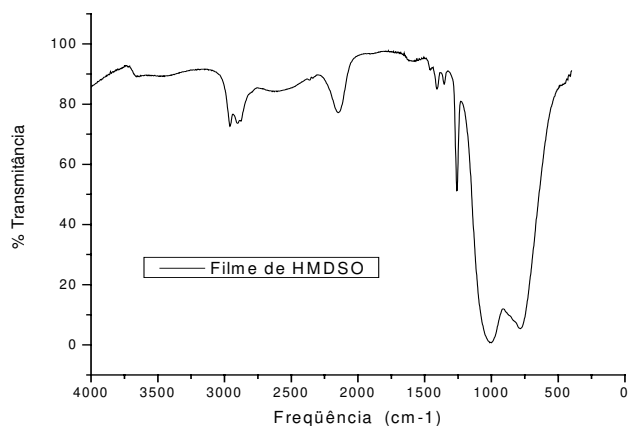


Figura 5.2. Espectro IR para o filme polimerizado por plasma de HMDSO; 13,56MHz, 30 W, Ar: 0,15 Torr, HMDSO: 0,03 Torr.

As intensidades das bandas estão expressas como transmitância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. As posições dos picos maiores no espectro e os grupos específicos correspondentes são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Frequências no infravermelho e os grupos de interesse no filme de HMDSO.

Frequências (cm ⁻¹)	Bandas assinadas
750-900	CH ₃ , CH ₂
1000-1150	Si-O-Si, Si-O-C
1260	Si-CH ₃
2100-2250	Si-H
2874 - 2901	C-H

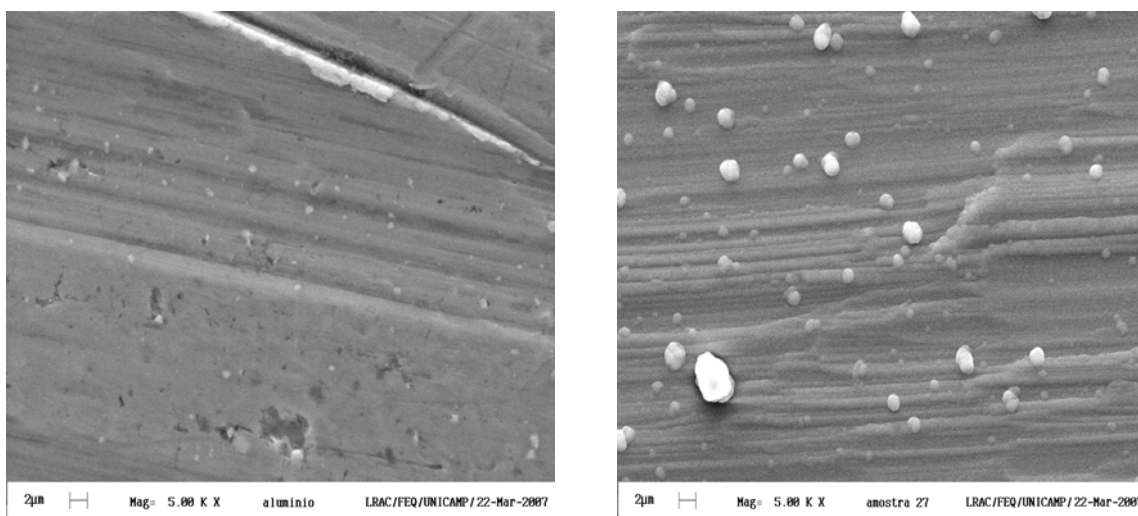
O filme apresenta bandas intensas e largas correspondentes a CH₃, CH₂ (750-900 cm⁻¹) e Si-O-Si (1000-1150 cm⁻¹). Segundo Vautrin et al. (1999), a absorção de meia intensidade observada em 1255 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações de estiramento simétrico do grupo Si-CH₃. A banda de absorção de média intensidade observada no

número de onda 2145 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do Si-H, normalmente observada na faixa de $2100\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$, de acordo com os trabalhos de Vautrin et al. (1999) e Fang et al (2000). Essa banda pode ser resultado da fragmentação molecular da ligação Si-CH₃ e quebra do grupo -CH₃. A banda observada em $2874\text{ - }2901\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a vibrações de estiramento da ligação C-H no grupo metila (SKOOG et al., 2002).

No processo de deposição na presença de um campo de RF, a molécula de HMDSO foi fragmentada pelo impacto de elétrons, íons ou outras espécies contidas no plasma, bem como por reações químicas com radicais presentes neste último. Os fragmentos da molécula foram absorvidos quimicamente ou difundidos na superfície do substrato.

Medidas de MEV do filme depositado

Para efeito de comparação, realizou-se a análise para as placas de alumínio e para as placas recobertas com a camada de HMDSO. Os resultados são apresentados na Figura 5.3.



a)

b)

Figura 5.3. Fotomicrografia da: a) placa de alumínio; b) placa de alumínio coberta com camada de HMDSO.

Observa-se que a camada depositada por plasma cobre a placa, seguindo sua morfologia, e aparecem esferas, a que chamaremos esferas 3D. Podemos classificá-las em dois tipos: as que estão sobre a camada e as que estão sob a camada, formando parte dela. Ambas as esferas 3D sob a camada conformam a rugosidade desta. Essas esferas foram analisadas por EDS e mostraram uma composição similar à da camada depositada, o que nos permite dizer que se trata de aglomerados do polímero. É muito comum a formação desses aglomerados num processo de deposição.

5.2. Resultados obtidos com o processo de ativação dos filmes depositados

5.2.1. Resultados obtidos com o uso de plasma de baixa pressão

5.2.1.1. Resultados obtidos com o uso de plasma de Hidrogênio

Para a realização desses experimentos, trabalhou se com placas de Alumínio, as quais possuíam camadas de HMDSO depositadas por plasma e foram fornecidas pela empresa automotiva Sabó. A Tabela 5.2 apresenta as variáveis e níveis utilizados na realização dos experimentos. A Tabela 5.3 indica os resultados de ângulo de contato e energia de superfície, obtidos antes do processo de tratamento com plasma.

Tabela 5.2. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para tratamento com plasma de Hidrogênio.

Variável	Nível		
	1	0	-1
Tempo (min)	10	5,5	1
Pressão (Torr)	0,6	0,375	0,15
Potência (W)	60	40	20

Tabela 5.3. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.

Exp.	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)
1	64	56	32,94	15,83	48,74
2	96	84	8,55	4,41	12,65
3	65	58	32,90	15,8	48,71
4	97	78	5,11	2,46	7,57
5	62	60	39,87	19,15	59,03
6	102	82	3,24	1,55	4,79
7	89	76	11,46	5,51	16,97
8	84	78	18,97	9,11	28,09
9	90	70	7,50	3,60	11,10
10	86	72	12,56	6,03	18,59
11	87	70	10,38	4,99	15,37
12	102	80	2,66	1,28	3,94
13	65	60	34,59	16,62	51,20
14	65	60	34,59	16,62	51,20
15	89	74	10,38	4,99	15,36
16	102	80	2,66	1,28	3,94
17	77	60	16,42	7,89	24,31
18	72	56	20,64	9,91	30,55

A Tabela 5.4 apresenta o desenho experimental realizado juntamente com os valores de ângulo de contato e energia de superfície, obtidos depois das modificações realizadas.

Tabela 5.4. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.

Exp.	Tempo	Pressão	Potência	Ângulo de Contato H ₂ O	Ângulo de Contato EG.	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
1	1	1	1	14	10	73,87	35,49	109,36	60,62
2	-1	1	1	18	8	70,40	33,82	104,22	91,57
3	1	-1	1	12	4	74,06	35,58	109,63	60,92
4	-1	-1	1	8	14	78,32	37,63	115,95	108,38
5	1	1	-1	10	4	75,12	36,09	111,21	52,18
6	-1	1	-1	12	14	76,35	36,68	113,03	106,24
7	1	-1	-1	20	26	76,20	36,61	112,81	95,84
8	-1	-1	-1	11	3	74,52	35,80	110,32	82,23
9	0	0	0	22	4	66,16	31,78	97,95	86,85
10	0	0	0	21	3	67,05	32,21	99,25	80,66
11	1	1	1	16	19	75,73	36,38	112,10	96,73
12	-1	1	1	7	5	76,48	36,74	113,23	109,27
13	1	-1	1	26	12	63,45	30,48	93,94	42,74
14	-1	-1	1	10	4	75,12	36,09	111,21	60,01
15	1	1	-1	14	5	72,93	35,03	107,96	92,60
16	-1	1	-1	11	11	75,95	36,49	112,44	98,50
17	1	-1	-1	16,6	6	71,18	34,20	105,38	81,07
18	-1	-1	-1	9,6	20	80,27	38,56	118,83	88,28

O plasma de Hidrogênio, em todos os casos, ativou significativamente a superfície do HMDSO. A ativação mais importante foi alcançada no experimento 12, com 0,6 Torr de pressão, 60 W e 1 min de tratamento. O ângulo de contato com água deionizada obtido nesse experimento foi de 7°, o que representou um aumento de energia de superfície de 109,27 mN/m.

Usa-se o software estatístico STATGRAPHICS para a análise dos resultados obtidos. Foram determinados os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta do ângulo de contato. O objetivo da análise estatística não é adquirir um modelo matemático dos resultados obtidos, e sim obter a tendência no comportamento das variáveis, ou seja,

determinar qual das variáveis analisadas deve ser aumentada e qual deve ser diminuída nos próximos experimentos. A análise estatística é apresentada a seguir:

Tabela 5.5. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com plasma de Hidrogênio.

Parâmetro	Erro Padrão	t	Valor de p
Constante	8,74025	3,14001	0.0072
Tempo	9,27043	0,707896	0,4906
Pressão	9,27043	-1,66524	0,1181
Potência	9,27043	-1,54389	0,1449

Tabela 5.6. Análise de variância no tratamento com plasma de Hidrogênio.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculada	Valor de p
Modelo	7769,79	3	2593,23	1,89	0,1784
Resíduos	19250,8	14	1375,05		
Total	23030,4	17			

$R^2 = 28,7812\%$;

R^2 (ajustada para os graus de liberdade) = 13,52 %;

Erro padrão estimado = 37,0817.

O modelo de regressão linear empregado para conhecer a relação entre o ângulo de contato medido com H₂O e as três variáveis independentes foi:

$$\hat{\text{Áng. Cont. H}_2\text{O}} = 27.4444 + 6.5625 * \text{Tempo} + 15.4375 * \text{Pressão} - 14.3125 * \text{Potência}$$

A análise estatística realizada permite entender a tendência do comportamento do ângulo de contato com as variáveis analisadas. As variáveis tempo e pressão possuem um efeito positivo sobre a resposta, indicando que um aumento nessas variáveis causa o aumento do ângulo de contato. Assim, para diminuir o valor do ângulo de contato medido com H₂O, devemos diminuir tempo e pressão. No entanto, o parâmetro potência possui um efeito negativo sobre o aumento do ângulo de contato; ou seja, para obter um valor menor de ângulo de contato, devemos aumentar a potência.

Com base nesse resultado, realizaram-se outros experimentos. Reduziu-se o tempo de tratamento e trabalhou-se com maior potência e menor pressão, conforme indica a Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas antes do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.

Exp	X1 (seg.)	X2 (Torr)	X3 (W)	Ângulo de contato H₂O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/)	γ_s (mN/m)
19	10	0,15	60	74	44	11,95	5,94	17,69
20	30	0,15	60	73	40	11,46	5,50	16,96

A Tabela 5.8 mostra os resultados obtidos com as modificações realizadas.

Tabela 5.8. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas depois do processo de tratamento com plasma de Hidrogênio.

Exp	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
19	13,6	22	79,03	37,97	117,00	99,31
20	5,4	4	76,86	36,92	113,78	96,82

Como resultado da otimização das variáveis, obteve-se a ativação mais significativa, com ângulo de contato medido com água deionizada de 5,4°. Esse resultado foi alcançado a 0,15 Torr; 60 W e 30 s de tratamento. A energia de superfície do filme ativado foi de 113,78 mN/m, o que representa um aumento de 96,82 mN/m.

5.2.1.2. Resultados obtidos com o uso de plasma de Argônio

Para a realização desses experimentos, empreendeu-se primeiramente a deposição da camada de HMDSO e depois se procedeu à ativação da mesma. A Tabela 5.9 apresenta as variáveis e níveis utilizados no desenho experimental.

Tabela 5.9. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para a modificação com plasma de Argônio.

Pressão = 0,15 Torr

Variável	Nível		
	1	0	-1
Tempo (seg.)	60	45	30
Potência (W)	60	45	30

Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 5.10 e na Tabela 5.11, com a indicação dos valores observados antes e depois do tratamento.

Tabela 5.10. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com plasma de Argônio.

Exp	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)
1	72,0	65,0	27,10	13,02	40,12
2	90,0	73,3	9,03	4,34	13,37
3	91,3	70,0	6,37	3,06	9,43
4	90,0	57,0	3,08	1,48	4,56
5	89,0	63,0	5,67	2,72	8,39
6	88,3	70,3	9,20	4,42	13,63

Tabela 5.11. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com plasma de Argônio.

Exp	Tempo	Potência	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
1	1	1	21,3	2,0	66,67	32,03	98,7	58,58
2	-1	1	12,6	2,3	73,53	35,32	108,85	95,48
3	1	-1	48,6	35,6	43,10	20,70	63,80	54,37
4	-1	-1	20,6	10,6	68,63	32,97	101,60	97,04
5	0	0	22,6	5,3	65,65	31,54	97,18	88,79
6	0	0	40,0	17,6	47,07	22,61	69,68	56,05

A ativação da superfície mais significativa foi alcançada no experimento 2, com um tempo de 30 s e uma potência de 60 W. O ângulo de contato com água obtido após o processo de ativação foi de 12,6°. A energia de superfície aumentou em 95,48 mN/m. A energia de superfície final, depois do processo de ativação, foi de 108,85 mN/m.

Com a ajuda do software estatístico STATGRAPHICS, fez-se a análise estatística dos resultados, que foram os seguintes:

Tabela 5.12. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com plasma de Argônio.

Parâmetro	Erro padrão	t	Valor de p
Constante	3,98053	6,93793	0,0061
Potência	4,87514	-1,81021	0,1608
Tempo	4,87514	1,882	0,1564

Tabela 5.13. Análise de variância no tratamento com plasma de Argônio.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculada	Valor de p
Modelo	648,245	2	324,123	3,41	0,1689
Resíduos	285,203	3	95,0678		
Total	933,448	5			

$$R^2 = 69,4463$$

$$R^2 \text{ (ajustada para os graus de liberdade)} = 49,0771 \%$$

$$\text{Erro padrão estimado} = 9,75027;$$

$$\text{Média Quadrática absoluta} = 6,11667.$$

O modelo de regressão linear que descreve a relação entre o comportamento do ângulo de contato medido com H₂O e o tempo e a potência foi:

$$\hat{\text{Ang. Cont. H}_2\text{O}} = 27.6167 - 8.825 * \text{Potência} + 9.175 * \text{Tempo}$$

O modelo de regressão linear mostra a tendência do comportamento do ângulo de contato com as variáveis analisadas; a variável tempo possui um efeito positivo sobre a resposta, indicando que um aumento nessa variável leva a aumento do ângulo de contato. Assim, para diminuir o valor do ângulo de contato medido com H₂O devemos reduzir tempo e pressão; no entanto, a variável potência possui um efeito negativo sobre o aumento do ângulo de contato, ou seja, para obter um valor menor de ângulo de contato devemos aumentar a potência.

Esses resultados permitiram planejar os novos experimentos, nos quais se diminuiu o tempo de trabalho até 15 segundos e aumentou-se a potência até 80 W — máxima potência permitida pelo equipamento (Tabelas 5.14 e 5.15).

Tabela 5.14. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas antes do processo de tratamento com plasma de Argônio.

Exp	Tempo (seg)	Pressão (Torr)	Potência (W)	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)
7	15	0,15	80	76,30	60,30	17,48	8,40	25,88

Tabela 5.15. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras otimizadas depois do processo de tratamento com plasma de Argônio.

Exp	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
7	18,3	19	73,80	35,45	109,26	83,30

O ângulo de contato com água obtido depois do processo de ativação foi de 18,3°. Contudo, a melhor ativação com uso de plasma de Argônio alcançada foi verificada no

experimento 2, com 30 s de tratamento e 60 W; nesse caso, o ângulo de contato medido com água deionizada foi de 12,6°.

Análise da característica de ativação da superfície usando-se FTIR

A análise de FTIR, para a amostra 2, uma hora depois de realizado o tratamento, é mostrada na Figura 5.4.

- **Uma hora depois do tratamento**

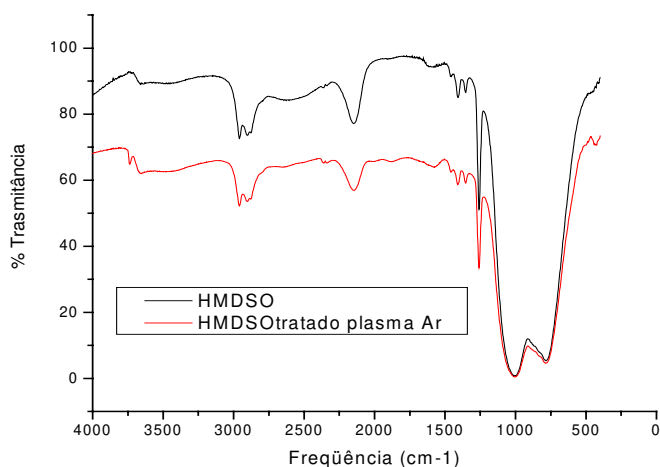


Figura 5.4. Espectro IR para o filme ativado por plasma de Argônio, uma hora depois do tratamento.

Os picos são os mesmos, fato que sugere que a modificação não é de ordem química, mas física, o que era esperado, pela natureza inerte do gás Argônio. Entretanto, as intensidades das bandas expressas como transmitância (T) foram modificadas. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. O fato de os valores da transmitância terem diminuído induz a pensar que a amostra está mais reticulada, ou seja, mais opaca.

Para entender a natureza da modificação ocorrida, analisou-se a mesma amostra, uma semana e quatro semanas após o tratamento. As amostras foram estocadas em condições ambientais (300 K e 98,589 kPa). Os resultados apresentam-se a seguir:

▪ **Uma semana e quatro semanas depois do tratamento**

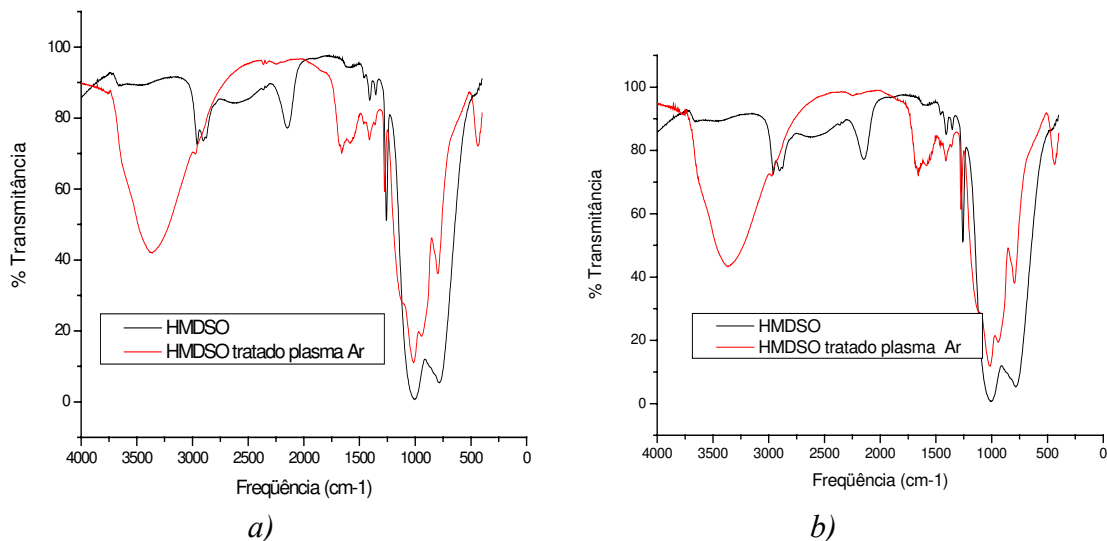


Figura 5.5. Espectro IR para o filme ativado por plasma de Argônio: a) uma semana depois de efetuado o tratamento; b) quatro semanas depois do tratamento.

O filme recentemente tratado não apresenta grandes diferenças em relação ao filme depositado, enquanto o filme, após uma semana de tratamento, apresenta importantes diferenças em relação ao filme original. Verifica-se um pico de intensidade fraca aos 436 cm⁻¹, o que se pode atribuir à presença de SiO_x (LI et al., 2004); uma banda de mediana intensidade na faixa de 1500-1650 cm⁻¹, o que pode ser aceito como correspondente à deformação angular C-H (SKOOG et al., 2002). Surge uma banda larga de média intensidade com máxima em 3367 cm⁻¹, correspondente ao grupo funcional -OH. Acredita-se que tal grupo resulte da reação do grupo Si-H, representado no espectro IR pela banda de absorção com máximo em 2145 cm⁻¹, com oxigênio do ar (300 K e 98, 589 kPa), que origina hidroxilas na superfície do filme. Outra hipótese levantada é que o tratamento realizado, além de alterar a cristalinidade do polímero, altera sua hidrofiliidade, o que também explica o aparecimento de bandas de -OH no espectro de IR do filme envelhecido. Outra diferença observada entre o material recém-tratado e o envelhecido é o aparecimento

de uma absorção fraca com máximo de 436 cm^{-1} , correspondente ao SiO_x , isto é, grupos silanois, que são hidrofílicos. Nota-se ainda a alteração da banda correspondente ao grupo Si-O-Si (1000 – 1150), indicando ocorrência de alterações nesse grupo ao longo do tempo de envelhecimento.

Isso nos leva a concluir que o tratamento com plasma de Argônio contribui para a reticulação do filme e lidera a incorporação de funcionalidades de -OH, principalmente pelas reações que acontecem depois com o ar. Esses resultados concordam com os apresentados por D'Agostino (1993).

As modificações observadas uma semana depois do tratamento mantêm-se ainda por quatro semanas após o procedimento (Figura 5.5b), o que indica estabilidade nas alterações ocorridas.

Análise da morfologia da superfície usando-se MEV

A Figura 5.6 apresenta uma fotomicrografia da superfície da camada de HMDSO modificada com plasma de Argônio.

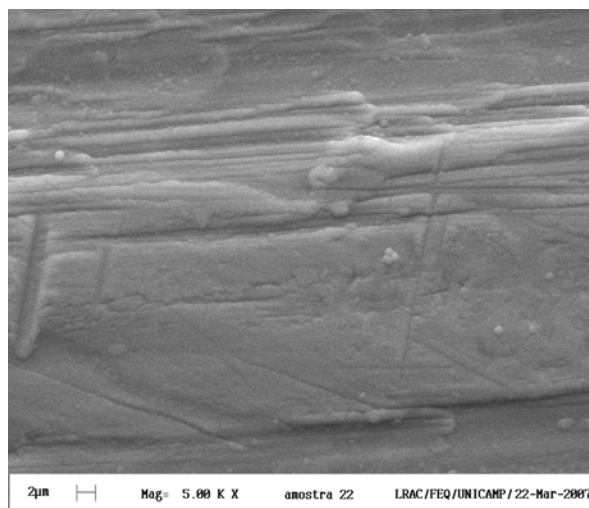


Figura 5.6. Fotomicrografia da camada de HMDSO tratada com plasma de Argônio.

Por comparação das fotomicrografias das camadas de HMDSO antes e depois do tratamento com plasma de Argônio (Figuras 5.3b e 5.6), podemos observar que as esferas 3D sobre a superfície desapareceram. Isso indica que o plasma de Argônio exerce um efeito de limpeza na superfície. Também se verifica uma diminuição considerável na rugosidade. Com a diminuição na quantidade de esferas 3D por baixo da superfície acontece uma diminuição na rugosidade da mesma. Essa alteração na morfologia da superfície pode ser atribuída à reticulação em nível molecular na camada depositada.

5.2.2 Resultados obtidos com o uso da radiação ultravioleta

5.2.2.1. Resultados obtidos com o uso de radiação UV e fotoiniciador

O planejamento experimental realizado tem como variáveis o tempo de exposição da amostra, a distância da fonte de luz e a quantidade de fotoiniciador. A Tabela 5.16 mostra as variáveis e níveis utilizados no desenho experimental.

Tabela 5.16. Variáveis e níveis utilizados no desenho experimental para tratamento com radiação UV e fotoiniciador.

Variável	Nível		
	1	0	-1
Tempo (min)	90	45	30
Distância da fonte (mm)	200	125	5
Quantidade de fotoiniciador (gotas)	8	4	0

A Tabela 5.17 apresenta as medições feitas no filme de HMDSO antes de ser submetido ao processo de ativação.

Tabela 5.17. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com radiação UV e fotoiniciador.

Exp	Ângulo de Contato. H₂O	Ângulo de Contato. EG	γ_s^p (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s (mN/m)
1	75,0	56,6	17,02	8,17	25,19
2	67,0	50,0	23,94	11,50	35,44
3	66,6	56,0	28,61	13,75	42,36
4	75,3	59,6	18,40	8,84	27,24
5	81,3	59,3	11,00	5,29	16,29
6	65,6	53,3	28,22	13,56	41,78
7	70,3	54,0	21,71	10,43	32,14
8	76,0	51,6	13,14	6,31	19,46
9	67,6	50,0	22,99	11,04	33,03
10	75,6	61,6	19,23	9,40	28,47
11	75,0	59,3	18,63	8,95	27,59
12	70,6	56,0	22,54	10,83	33,37
13	70,3	51,6	20,26	9,73	30,00
14	69,3	57,0	25,20	12,11	37,31
15	74,2	56,0	17,60	8,45	26,05
16	74,6	57,3	17,86	8,58	26,43
17	75,3	55,0	15,66	7,52	23,18
18	72,3	51,6	17,60	8,46	26,06

A Tabela 5.18 apresenta o planejamento experimental e as mudanças nos valores de ângulo de contato e energia de superfície, registrados depois do processo de ativação.

Tabela 5.18. Planejamento experimental e resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com radiação UV e fotoiniciador.

Exp	Tempo	Distância da fonte	Quantidade de fotoiniciador	Ângulo de Contato. H₂O	Ângulo de Contato. EG	γ_s^p (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
1	1	1	1	29,3	25,0	65,04	31,24	96,29	71,1
2	-1	1	1	39,0	35,0	57,94	27,83	85,78	50,34
3	1	-1	1	37,0	18,6	51,67	24,82	76,49	34,13
4	-1	-1	1	32,0	28,0	63,34	30,43	93,76	66,52
5	1	1	-1	47,3	39,6	48,05	23,08	71,14	54,85
6	-1	1	-1	65,0	52,6	28,77	13,82	42,59	0,81
7	1	-1	-1	50,0	46,3	48,91	23,49	72,40	40,26
8	-1	-1	-1	67,6	51,6	24,05	11,55	35,6	16,14
9	0	0	0	39,6	25,6	51,06	24,53	75,58	42,55
10	0	0	0	42,0	27,3	48,46	23,28	71,74	43,27
11	1	1	1	32,6	20,0	58,15	27,94	86,09	58,5
12	-1	1	1	39,0	21,0	49,80	23,92	73,72	40,35
13	1	-1	1	33,6	20,0	56,82	27,29	84,11	51,11
14	-1	-1	1	48,0	22,0	37,07	17,81	54,86	17,55
15	1	1	-1	59,5	53,0	37,93	18,22	56,15	29,65
16	-1	1	-1	76,0	66,0	21,73	10,44	32,18	5,75
17	1	-1	-1	63,0	50,3	30,25	14,53	44,78	21,6
18	-1	-1	-1	66,3	55,0	28,39	13,64	42,03	15,19

Obteve-se a ativação mais significativa da superfície no experimento um. Houve uma diminuição do ângulo de contato medido com água deionizada de 45,7° e um aumento na energia da superfície de 71,1 mN/m.

Se analisarmos separadamente os experimentos feitos na presença de fotoiniciador e os realizados na ausência de fotoiniciador, constata-se o seguinte:

- Na presença de fotoiniciador: O melhor resultado coincide com o melhor resultado de todos os experimentos realizados, o obtido no experimento um, com maior tempo de exposição, maior distância da fonte e maior quantidade de fotoiniciador;
- Na ausência de fotoiniciador: O melhor resultado foi obtido no experimento cinco, com o maior tempo de exposição e a maior distância da fonte, obtendo-se uma diminuição do ângulo de contato medido com água deionizada de 34° e um aumento na energia de superfície de 54,5 *mN/m*.

É possível observar que a presença de fotoiniciador tem um papel marcante na modificação superficial, pois ocasiona diminuição de 11,4° no ângulo de contato e aumento de 16,9 *mN/m* na energia da superfície. Em ambos os casos, a maior ativação foi obtida quando o tempo de exposição e distância da fonte foram os maiores.

A análise estatística proporcionou os resultados apresentados na Tabela 5.19 e 5.20.

Tabela 5.19. Análise estatística para as variáveis utilizadas no tratamento com UV e UV/fotoiniciador.

Parâmetro	Erro padrão	t	Valor de p
Constante	1,51054	31,8797	0,0000
Tempo	1,60217	-3,14417	0,0072
Distância da fonte	1,60217	-0,382294	0,7080
Quantidade de fotoiniciador	1,60217	-7,96576	0,0000

Tabela 5.20. Análise de variância no tratamento com UV e UV/fotoiniciador.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculada	Valor de p
Modelo	3018,13	3	1006,04	24,50	0,0000
Resíduos	574,997	14	41,0712		
Total	3593,12	17			

$$R^2 = 83,9973\%$$

$$R^2 \text{ (ajustada para os graus de liberdade)} = 80,5681 \%$$

$$\text{Erro padrão estimado} = 6,40868;$$

$$\text{Média Quadrática absoluta} = 4,54506.$$

O modelo que descreve a relação entre o ângulo de contato medido com água deionizada e as variáveis independentes foi:

$$\hat{\text{Ang. Cont. H}_2\text{O}} = 48,1556 - 5,0375 * (\text{Tempo}) - 0,6125 * (\text{Distância da fonte}) - 12,7625 * (\text{Quantidade de fotoiniciador})$$

O modelo de regressão linear obtido permite dizer que existe uma correlação estatística significativa entre as variáveis com um nível de confiança de 99%, desde que o valor de p seja menor que 0,01. As variáveis analisadas — tempo, distância da fonte e quantidade de fotoiniciador — possuem um efeito negativo sobre o aumento do ângulo de contato; ou seja, para obtermos um valor menor de ângulo de contato, devemos aumentar o tempo de tratamento, a distância da fonte e a quantidade de fotoiniciador. Isso está em conformidade com a análise feita anteriormente; porém, um tempo maior que 90 min não teria importância prática, e a câmara escura não permite trabalhar com uma distância da fonte maior que a já usada.

Análise da característica de ativação da superfície usando FTIR

Com base nos resultados alcançados anteriormente, foram analisadas duas amostras irradiadas por 90 minutos, com radiação de 254 nm, distância da fonte de 200 mm, uma sem fotoiniciador e a outra com fotoiniciador.

Análise da amostra sem fotoiniciador (amostra 5)

- Análise uma hora depois do tratamento

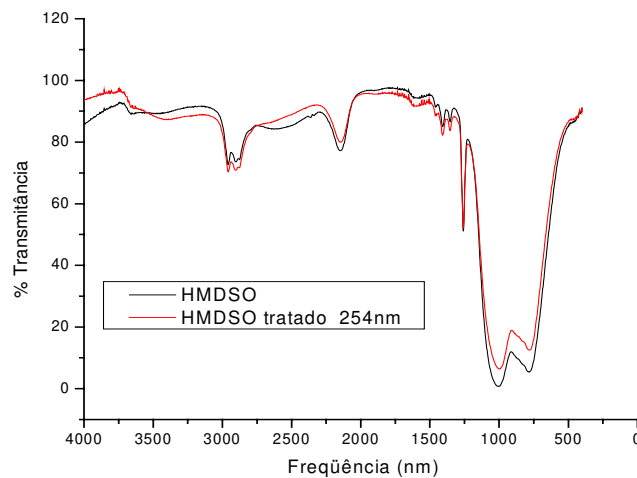


Figura 5.7. Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm, uma hora depois do tratamento.

Ao analisarmos o espectro IR do filme modificado, podemos concluir que a radiação UV de 254 nm não produz modificações químicas na superfície. A superfície permanece quimicamente estável por cinco semanas depois de tratada, como se pode observar na Figura 5.8.

▪ **Análise depois de duas semanas e cinco semanas do tratamento**

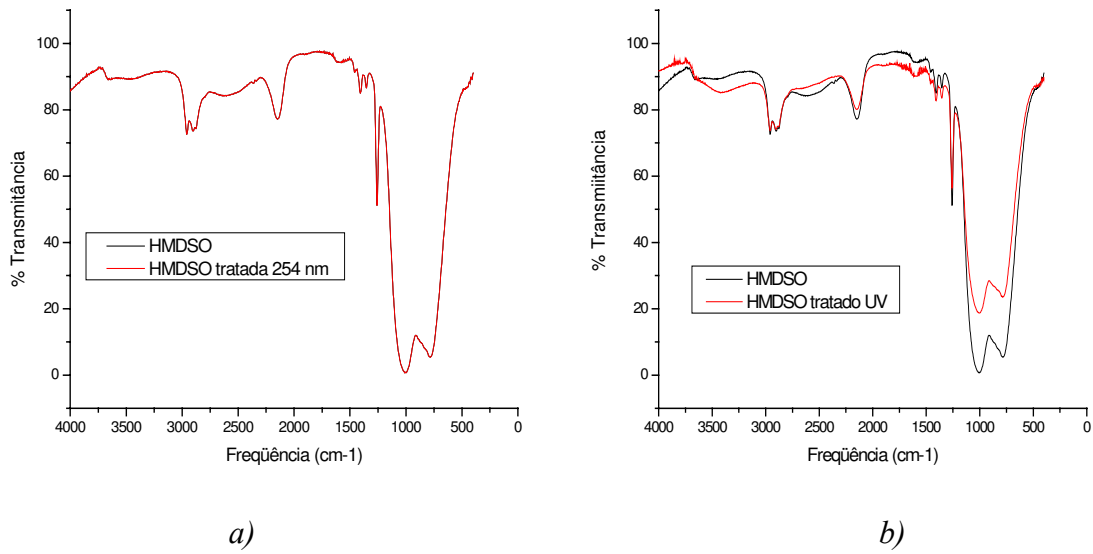


Figura 5.8. Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm: a) duas semanas depois do tratamento; b) cinco semanas depois do o tratamento.

Análise da amostra com presença de fotoiniciador (amostra 1)

• **Análise uma hora depois do tratamento**

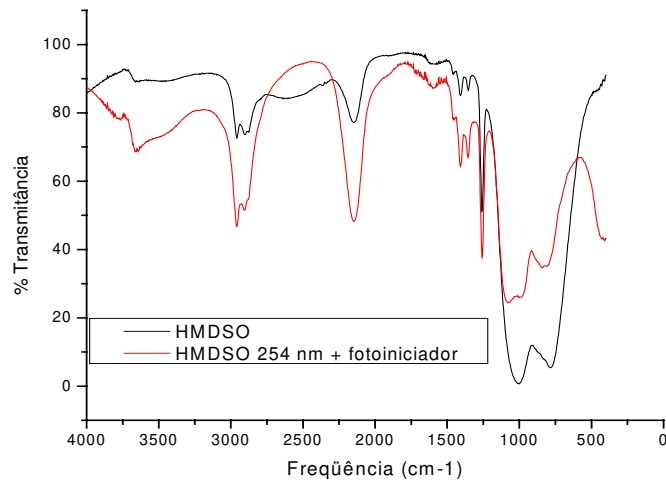


Figura 5.9. Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm e fotoiniciador, uma hora depois do tratamento.

Observa-se, no espectro do polímero, após o tratamento com o iniciador, Fig 5.9, o surgimento de bandas de absorção de média intensidade com máximo de 3661 cm^{-1} , que são atribuídas ao -OH de carbono terciário, presente no iniciador. Em 2959 cm^{-1} , é encontrada uma banda de absorção correspondente ao estiramento da ligação C-H do benzeno mono substituído. As bandas presentes em 1454 cm^{-1} , de média intensidade, observadas no espectro do material tratado com iniciador, podem também ser atribuídas aos C-H aromáticos; nesse caso, vibrações angulares. Observa-se ainda o aumento da banda de absorção do Si-H e uma diminuição das bandas correspondentes ao Si-O-Si ($1000\text{ cm}^{-1} - 1250\text{ cm}^{-1}$) e CH_3 , CH_2 (782 cm^{-1}). Não se verificou a absorção característica para o grupo carbonila, $\text{C}=\text{O}$, o que pode indicar que esse seja o ponto de ligação do fotoiniciador com o filme de polímero.

▪ **Análise duas semanas e cinco semanas depois do tratamento**

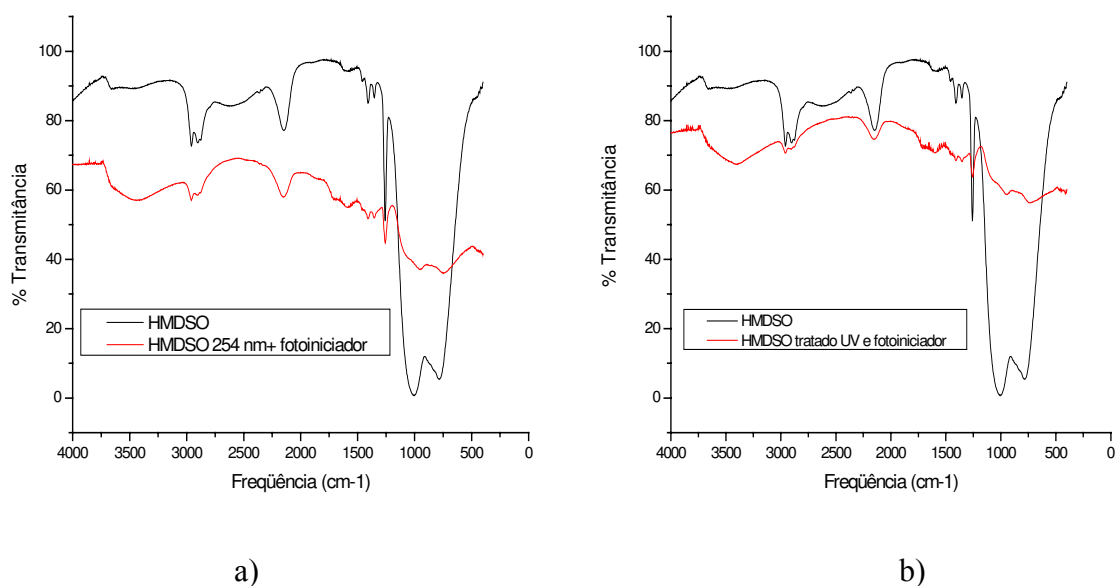


Figura 5.10. Espectro IR para o filme ativado por radiação UV de 254 nm e fotoiniciador: a) duas semanas depois do tratamento; b) cinco semanas depois do tratamento.

Nos espectros mostrados na Figura 5.10 do material tratado com o fotoiniciador e envelhecido por duas e por cinco semanas, respectivamente, observou-se uma progressiva diminuição das intensidades das bandas de absorção, o que provavelmente indica uma progressiva destruição da camada do filme devido à sua ativação, isto é, ao aumento de sua

reatividade com o meio; nesse caso, com a atmosfera oxidante (ar) a que foram expostos os filmes tratados com o fotoiniciador.

Análise da morfologia da superfície usando-se MEV

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada somente para o tratamento sem presença de fotoiniciador. A ativação com o uso de fotoiniciador é um tratamento molhado, que, por sua natureza, precisa da aplicação do iniciador na superfície da camada de HMDSO. Evidentemente, vão existir mudanças morfológicas resultantes dessa aplicação.

Os resultados obtidos por ativação da superfície de HMDSO com radiação de 254 nm são indicados na Figura 5.11.

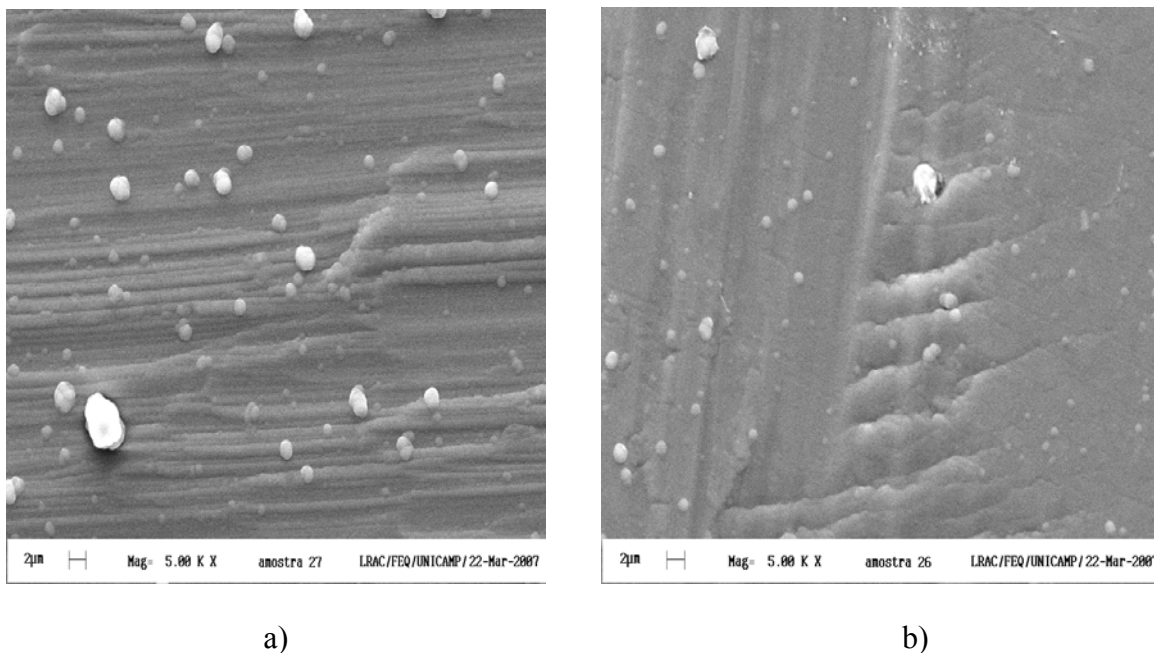


Figura 5.11. Fotomicrografia da: a) camada depositada; b) camada tratada com UV (254nm).

Nota-se uma pequena modificação, mas esta não é suficiente para que se possa afirmar que a radiação UV de 254 nm alterou a morfologia da superfície.

5.2.2.2. Resultados obtidos com o uso de radiação VUV no interior do plasma de Argônio

A análise de VUV realizou-se com um planejamento experimental que consistiu, de um lado, em manter constante o tempo de exposição e alterar a potência, e, de outro, em manter constante a potência e variar a pressão.

Pressão de Ar=0,15 Torr

▪ Tempo = 15 s

Exp.	Tempo (seg.)	Potência(W)
1	15	80
2	15	60
3	15	45

▪ Potência= 60 W

Exp.	Tempo (seg.)	Potência(W)
4	60	60
5	45	60
6	30	60
2	15	60

As camadas de HMDSO foram caracterizadas antes e depois de submetidas ao tratamento com radiação VUV, a fim de determinar a influência dessa radiação sobre a superfície do HMDSO. Os resultados são apresentados em seguida:

Tabela 5.21. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras antes do processo de tratamento com radiação VUV.

Exp	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)
1	89,6	65,0	5,76	2,77	8,53
2	89,3	67,6	7,08	3,40	10,48
3	89,3	74,3	10,20	4,90	15,11
4	89,6	65,0	5,76	2,77	8,53
5	90,0	67,6	6,51	3,13	9,65
6	90,0	67,6	6,51	3,13	9,65

Tabela 5.22. Resultados de ângulo de contato e energia de superfície das amostras depois do processo de tratamento com radiação VUV.

Exp.	Ângulo de contato H ₂ O	Ângulo de contato EG	γ^p_L (mN/m)	γ^d_L (mN/m)	γ_s (mN/m)	$\Delta\gamma_s$ (mN/m)
1	94,0	72,5	5,25	2,52	7,78	0,75
2	83,0	59,0	9,15	4,39	13,55	3,07
3	77,0	62,0	17,64	8,47	26,12	11,01
4	82,6	58,0	9,14	4,39	13,53	5,00
5	79,0	65,0	16,90	8,12	25,03	15,38
6	67,5	64,0	33,76	16,22	49,98	40,33

A Tabela 5.23 apresenta a porcentagem da modificação sobre a superfície de HMDSO atribuída à influência de VUV no interior do plasma de Argônio.

Tabela 5.23. Porcentagem da modificação sobre a superfície de HMDSO atribuída à influência de VUV dentro do plasma de Argônio.

Exp.	γ_s (mN/m) Antes	γ_s (mN/m) Depois de plasma	γ_s (mN/m) Depois de VUV	% Devido a VUV
1	8,53	72,95	7,78	0,00
2	10,48	95,58	13,55	3,60
3	15,11	98,29	26,12	13,23
4	8,53	101,08	13,53	5,00
5	9,65	103,66	25,03	16,35
6	9,65	99,77	49,98	44,75

A ativação da superfície mais significativa foi obtida no experimento seis, com um tempo de 30 segundos e uma potência de 60 W.

Ao examinarmos os resultados obtidos, podemos observar que, para um tempo fixo, à medida que aumenta a potência, o ângulo de contato aumenta. Entretanto, fixando-se um valor de potência, existe um valor ótimo de tempo para o qual obtemos o maior grau de ativação.

Análise da característica de ativação da superfície usando-se FTIR

Foi analisada a amostra com maior ativação (amostra seis) antes e depois do processo de ativação com uso de VUV. Além disso, empreendeu-se a análise por FTIR da amostra uma semana após o tratamento, pois esse procedimento permite estudar as características da modificação ocorrida. Os espectros IR obtidos são mostrados nas Figuras 5.12 e 5.13.

- **Uma hora após o tratamento VUV (amostra seis)**

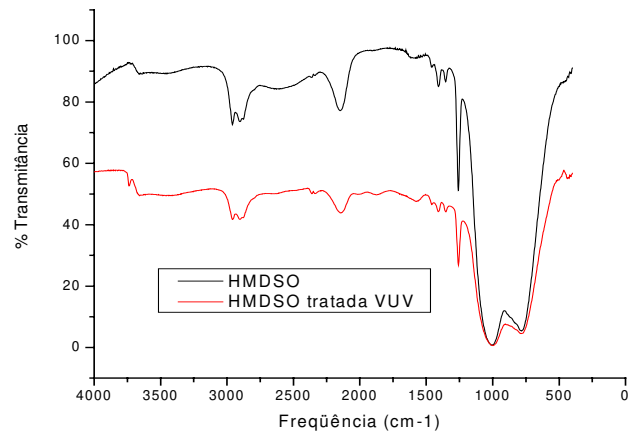


Figura 5.12. Espectro IR para o filme ativado por radiação VUV no interior do plasma de Argônio, uma hora depois do tratamento.

Observa-se uma diminuição considerável nos valores de transmitância, o que se pode atribuir à reticulação na camada de HMDSO. O efeito de reticulação da camada superficial por ação da radiação UV no interior do plasma de Argônio tem sido mencionado por outros autores, por exemplo, para o caso de PE (LENS, 1999).

- **Uma semana depois do tratamento VUV**

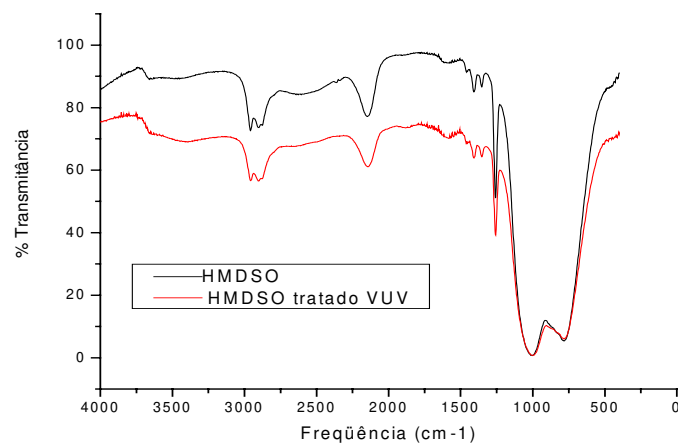
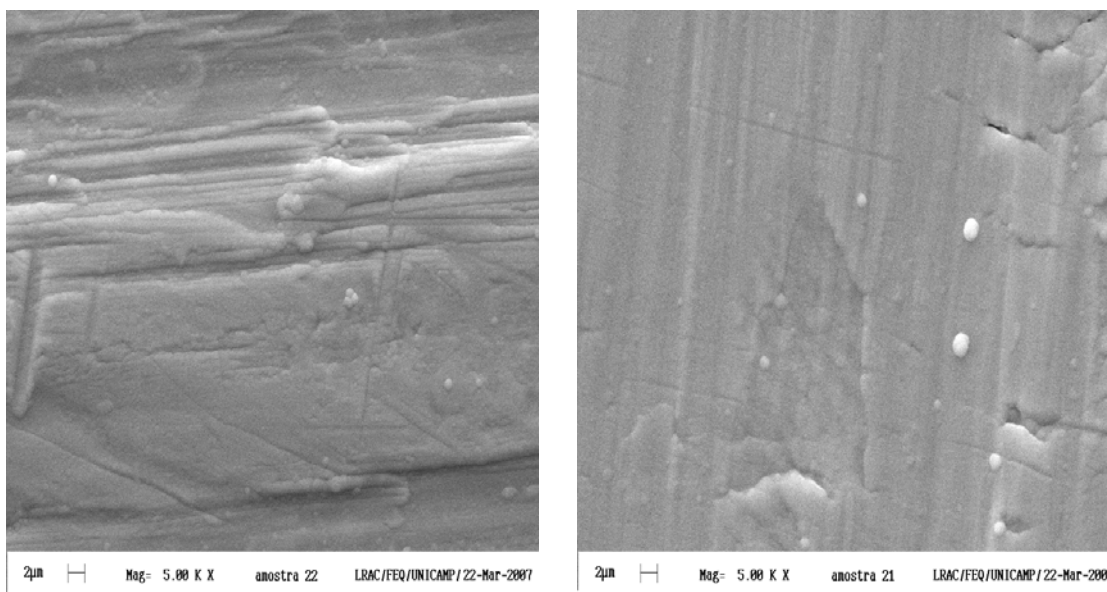


Figura 5.13. Espectro IR para o filme ativado por radiação VUV no interior do plasma de Argônio, uma semana depois do tratamento.

Uma semana depois do tratamento, a transmitância da amostra aumenta. Essa modificação no espectro IR pode ser explicada por mudanças na densidade do filme, no ambiente molecular do grupo siloxano e no grau de reticulação da camada.

Análise da morfologia da superfície usando-se MEV

A Figura 5.14b apresenta fotomicrografias obtidas por MEV da camada de HMDSO ativada por VUV. Comparando-se essa imagem com a obtida para a camada antes do processo de ativação (Figura 5.3b), pode-se afirmar que a radiação VUV modifica efetivamente a superfície do HMDSO, com uma importante diminuição na quantidade de esferas 3D na superfície.



a)

b)

Figura 5.14. Fotomicrografia da: a) camada de HMDSO tratada com plasma de Argônio; b) camada de HMDSO tratada com radiação VUV.

A Figura 5.14 permite fazer uma comparação entre o efeito do plasma de Argônio e o efeito da radiação VUV no interior do plasma. Ambos os resultados são muito parecidos. Evidentemente, no interior do plasma de Argônio, a radiação VUV possui um papel muito importante na modificação morfológica da camada de HMDSO depositada.

5.3. Análise comparativa das tecnologias usadas

Os resultados relativos a ângulo de contato, energia de superfície depois de cada tratamento e variação nos valores de energia de superfície são indicados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Resultados obtidos com as tecnologias usadas.

Tratamento	Ângulo de contato (H₂O)	Energia de superfície γ_s (mN/m)	▲γ_s (mN/m)
Hidrogênio	5,4°	113,78	96,82
Argônio	12,6°	108,85	95,48
UV+ Fotoiniciador	29,3°	96,29	71,10
UV	47,3°	71,14	54,85
VUV	67,5°	49,98	40,33

Com base nesses resultados, nas análises de FTIR e MEV já apresentadas e em nossa experiência na realização do presente trabalho, é possível fazer a seguinte análise comparativa:

O plasma é uma tecnologia altamente eficiente e são obtidas importantes modificações em segundos (15-30 segundos). Quando o tratamento foi puramente físico (plasma de Argônio), o valor de ângulo de contato menor obtido depois do tratamento foi de 12,6°, o que significou um aumento na energia de superfície de 95,48 mN/m. No entanto, quando se combinaram o ataque físico e o ataque químico (plasma de Hidrogênio), o ângulo de contato obtido foi de 5,4°, o que significou um aumento na energia de superfície de 96,82 mN/m — é a mais significativa ativação obtida. Entre as vantagens dessa tecnologia, podemos citar o fato de ser um processo seco, rápido e muito eficiente; como desvantagem, poderíamos mencionar a dificuldade de controle de todos os parâmetros que influenciam as características do plasma.

A radiação UV também altera a superfície do HMDSO, porém requer tempos de tratamento mais prolongados, da ordem de 90 min. A diminuição do ângulo de contato é menor, se comparado com a do plasma; obtém-se um ângulo de contato, após o tratamento, de $47,3^\circ$, o que significa um aumento na energia de superfície de $54,85 \text{ mN/m}$. As vantagens dessa tecnologia são o baixo custo, a fácil manipulação e a alta estabilidade das modificações no tempo. Como desvantagem, pode-se citar o tempo prolongado de exposição; com o uso de lâmpadas de maior intensidade, porém, esse tempo pode ser reduzido.

A presença de fotoiniciador provoca uma diminuição do valor do ângulo de contato ainda maior que a obtida com o emprego de radiação UV somente. Obteve-se um ângulo de contato, após o tratamento, de $29,3^\circ$, o que significou um aumento na energia de superfície de $71,10 \text{ mN/m}$. Pode-se dizer que a desvantagem do uso de fotoiniciador é o fato de ser uma tecnologia molhada.

A radiação VUV no interior do plasma provoca uma pequena modificação na superfície, obtendo-se um ângulo de contato, após o tratamento, de $67,5^\circ$, o que significa um aumento na energia de superfície de $40,33 \text{ mN/m}$. Contudo, o tempo necessário para realizar essa modificação foi de 30 segundos, ou seja, muito menor do que o necessário para a radiação UV estudada. Isso pode ser imputado ao fato de a radiação ultravioleta no vácuo ser a radiação de mais alto nível de energia no interior da radiação ultravioleta. Como vantagem dessa tecnologia, pode-se mencionar o fato de que a modificação ocorre em um período de tempo pequeno e o filme está exposto unicamente à radiação, e não à ação dos íons e outros componentes do plasma. A grande desvantagem seria o difícil controle das características da radiação no interior do plasma.

Todos os métodos estudados apresentam vantagens e desvantagens, e a seleção de uma ou outra tecnologia depende das particularidades e exigências do processo no qual vão ser aplicadas.

6. CONCLUSÕES

São conclusões do presente trabalho:

- As técnicas de modificação com plasma de baixa pressão e radiação ultravioleta alteram efetivamente camadas de Hexametildisiloxano;
- O processo com plasma é um processo limpo, com baixa produção de resíduos, o que permite afirmar que se trata de uma técnica que implica mínima agressão ambiental;
- Mediante o uso de plasma de baixa pressão, foi possível obter modificações superficiais significativas com tempos de tratamento da ordem de 15-30 segundos;
- Com plasma de Hidrogênio, o ângulo de contato obtido após o tratamento de ativação foi de $5,4^\circ$, o que significou um aumento na energia de superfície de $96,82 \text{ mN/m}$;
- Com plasma de Argônio, o ângulo de contato obtido após o tratamento de ativação foi de $12,6^\circ$, o que significou um aumento na energia de superfície de $95,48 \text{ mN/m}$;
- O plasma de Argônio não introduz grupos químicos na superfície, mas contribui com outras modificações, como: limpeza da superfície, aumento da reticulação na camada e introdução de funcionalidades $-\text{OH}$, quando a amostra permanece em contato com o ar após o tratamento de ativação;
- A radiação UV de 254 nm permite aumentar a energia de superfície das camadas, ainda que precise de tempos de exposição significativamente maiores, da ordem de 90 min. O ângulo de contato obtido após o tratamento de ativação foi de $47,3^\circ$, o que representou um aumento na energia de superfície de $54,85 \text{ mN/m}$;
- A radiação UV de 254 nm não provoca modificações na estrutura química da superfície; esta permanece quimicamente estável por ainda cinco semanas após o tratamento;
- A presença de fotoiniciador combinada com radiação UV provoca uma diminuição maior no valor do ângulo de contato, se comparada com o uso de apenas radiação.

É uma modificação de ordem química que provoca modificação na estrutura da superfície. Com o tempo, as reações que acontecem em contato com o ar destroem a camada de Hexametildisiloxano depositada;

- A influência da radiação VUV no interior do plasma de Argônio sobre a energia de superfície da camada de Hexametildisiloxano varia em função dos parâmetros usados. O maior nível de influência obtido foi de 44,75 %, com um aumento na energia de superfície de 40,33 *mN/m*, para um valor de ângulo de contato de 67,5°, após o tratamento com VUV;
- A radiação VUV no interior do plasma de Argônio exerce um papel muito importante nos efeitos de limpeza e reticulação obtidos nas camadas de Hexametildisiloxano;
- Todas as técnicas estudadas podem ser usadas na modificação da superfície de Hexametildisiloxano, com o objetivo de obter agentes de acoplamento, sempre que a alteração esteja acompanhada dos estudos de adesão apropriados.

7. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

1. Realizar a análise da deposição de camadas de Hexametildisiloxano em diferentes condições de deposição;
2. Realizar a análise do processo de envelhecimento das amostras estocadas em diferentes ambientes;
3. Estudar a influência da radiação no interior do plasma com base num estudo da relação entre as características dessa radiação e os parâmetros de trabalho do plasma;
4. Elaborar estratégias de funcionalização dos polímeros mediante o estudo detalhado de diferentes técnicas de modificação superficial.

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ALLEN, N. S., SCHNABEL, W. *Photochemistry and photophysics in Polymers*. Elsevier Applied Science Publishers. London, 1984.

ADAMSON, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 2. ed. New York, Interscience, 1967.

EVANS ANALYTICAL GROUP. *Functional sites on non-polymeric materials: gas plasma treatment and surface analysis*. 4th State, Inc. and Evans Analytical Group, EAG Technical Note, 2003 Disponível em: www.4thstate.com. Acesso em 20 Janeiro 2007.

BERTRAND, N., DEVILLON D., GHEORGHIU A. *Adhesion improvement of plasma-deposited silica thin films on stainless steel substrate studied by x-ray photoemission spectroscopy and in situ infrared elipsometry*. (1997). Disponível em: <http://mail.google.com/mail/?view=att&disp=attd&attid=0.1&th=109cffff870ba28a> Acesso em: Dezembro 2006.

D'AGOSTINO, R. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. San Diego. Academic Press, INC. (1993). 526 p.

DEL MAR VENTURES, Disponível em: <http://www.sciner.com/Opticsland/LiF.htm>
Acesso em 10 Janeiro 2007

EGITO AND MATIEZO, F. D., MATIEZO, J.L. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *IBM J. Res. Develop.* v. 38, n. 4. July, 1994. Disponível em: <http://www.research.ibm.com/journal/rd/384/egitto.pdf>. Acesso em 5 Janeiro 2007.

FADDA, E.; CLARISSE, C. Characterization of the surface modifications of conducting poly(3-octylthiophene) films by contact angle measurements. *Synthetic Metals*, v. 72, p.99-103, 1995.

FANG, J., CHEN, H., XU, X.. Studies on plasma Polymerization of hexamethyldisiloxane in the presence on different carrier gases. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 80, p.1434-1438, 2001.

FERNANDES, J.C.S, FERREIRA, M.G.S., HADDAW, D.B., GORUPPA, A., SHORT, R., DIXON, D.G. Plasma-polymerized coatings used as pre-treatment for aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 154, p. 8-13. 2002.

FOURCHES, G. Application to surface treatments. (An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion, part II). *Polymer Engineering and Science*. v. 35, n. 12, p. 968. Jun. 1995.

FOZZA, A.C, KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. and WERTHEIMER, M.R. Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers. *Plasmas and Polymers*, v. 4, n. 2-3, p. 183-206, 1999.

FOZZA, A.C., KRUSE A., HOLLÄNDER, A., RICHARD, A., WERTHEIMER, M.R. Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. v. 16, n. 1, p. 72-77. Jan. 1998.

FOWKES, F.M. Attractive Forces at Interfaces. *Eng. Chem. -The interface Symposium- 5*, v. 54, n. 12, p. 40, 1964.

GAO, S. L., HABLER, R., MURDER, E. Photochemical surface modification of PET by excimer UV lamp irradiation. *Appl. Phys.* v. 81, p. 681-690, 2005.

GUO, S. and VAN OOIJ, W. J. Kinetics of DC Discharge Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane and Pyrole. *Plasmas and Polymers*. v. 3, n. 1, p. 1-21, 1998.

KAPLAN, S.L. *Cold gas plasma and silanes*. Paper based on presentation to the Fourth International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents, June 11-13, 2003, Orlando, FL Disponível em: www.4thstate.com. Acesso em 3 november 2006.

LI, K., GABRIEL, O., MEICHSNER, J. Fourier transform infrared spectroscopy study of molecular structure formation in thin films during hexamethyldidiloxane decomposition in low pressure rf discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v. 37, p. 588-594. 2004.

LENS, J., SPAAY, B., TERLINGEN, J., ENGBERS, G., FEIJEN, J. Mechanics of the immobilization of surfactants of polymer surfaces by means of an Argon plasma treatment: Influence of the UV radiation. *Plasmas and Polymers*, v. 4, n. 2/3, 1999.

MARQUES, F.C, OLIVEIRA, M. H, *Espectroscopia de plasma frio*, Disponível em: http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2002/992253.pdf

Acesso em 22 maio 2007.

MICHAEL, B.J.K. *UV, IR and E-Beam Modification of major polymers*. Disponível em: <http://209.85.165.104/search?q=cache:eHpcWuIjxTgJ:www.jlab.org/FEL/LPC/03lpc-kelley.pdf+%22UV,+IR+and+E-Beam+Modification+of+major+polymers%22&hl=pt-BR&gl=br&ct=clnk&cd=1>. Acesso em 20 dezembro 2006.

MILLER, A. C., NOWLTON, M.T.K and BERG, J.C. The use of UNIFAC for the estimation of adhesion enhancement between polymers and mineral surfaces treated with silane coupling agents. *J. Adhesion Sci. Technol.* v. 14, n.12, p.1471-1484, 2000.

NASCIMENTO NETO, ENEAS RAMOS. *Utilização de plasma na Remoção de Óleo da Superfície de Alumínio*. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2006. Tese (Mestrado).

ORELANA, LUIZ ALBERTO. *Modificação Superficial de Materiais Poliméricos com Luz Ultra-Violeta e seu Efeito sobre as Propriedades de Adesão*. Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP. 1985. Tese (Mestrado).

OWENS, D.K. & WENDT, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Sci.*, v.13 , p. 1741-7, 1969.

PACHECO, J. *El plasma, ese universo de todos tan... desconocido*. Disponível em: http://omega2.inin.mx/publicaciones/documentospdf/CONTACTO_28_PLASMA.pdf

Acesso em 25 setembro 2006.

QUINGSONG, Y., MOFFITT, C., WIELICZKA, D., DEFFEYES, J., YASUDA, H. Corrosion protection of ion vapor deposition (IVD) Al-coated Al alloys by low-temperature plasma interface engineering. Part III-DC cathodic polymerization in a closed reactor system. *Progress in Organic Coatings*, v. 44, p. 37-47, 2002.

RED OPTRONICS. Disponível em: www.redoptronics.com/lif-crystals.htm. Acesso em: 11 Janeiro 2007.

RODRIGUEZ, EUGENIO. *Fabricação de multicamadas de Quantum Dots de PbTe por laser ablation*. Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Doutorado).

SHENTON, M.J., STEVENS, G. C. Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments. *J. Phys. D: Appl.Phys.* v. 34, p. 2761-2768, 2001.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

STROBEL, M., LYONS, C.S, MITTAL, K. L. *Plasma Surface Modification: Relevance to Adhesion*. Utrecht, The Netherlands, (1994). 288 p.

TERLINGEN, J.A.G. *Functionalization of surfaces*. Europlasma Technical paper. 2004.
Disponível em:
<http://acms.lodestar.be/europlasma/bestanden/EP%20TP%20Functionalization%20of%20polymer%20surfaces.doc.pdf>. Acesso em 20 dezembro 2006.

VAUTRIN-U, C., BOISSE-LAPORTE, C., BENISSAD, N. Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 38, p.9-15, 2000.

WERTHERMEIR, M. R., FOZZA, A.C. and HOLLÄNDER, A. Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*. v.151. n.1-4, p. 65-75, may, 1999.

YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando, Academic Press. 1985, 432 p.

YASUDA, H. Glow discharges Polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular reviews*, v.16, p.199-293, 1981.