

Taís Felix

**FUNCIONALIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE  
SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS POR PLASMA FRIO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Coorientador: Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Felix, Tais  
Funcionalização Físico-Química de Superfícies  
Poliméricas por Plasma Frio / Tais Felix ;  
orientador, Nito Angelo Debacher , coorientador,  
Luis Otávio de Brito Benetoli, 2017.  
122 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Plasma Frio. 3. Polímeros. 4. Leis  
de Escalas. 5. Restauração Hidrofóbica. I. Angelo  
Debacher , Nito. II. Brito Benetoli, Luis Otávio de  
. III. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Taís Felix

**FUNCIONALIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE  
SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS POR PLASMA FRIO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de doutor e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Florianópolis, 31 de agosto de 2017



Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.  
Coordenador do Programa

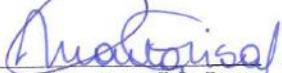
**Banca examinadora:**



Prof. Dr. Nito A. Debacher  
(Orientador – UFSC)



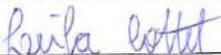
Prof. Dr. Edvani Curti Muniz  
(Relator – Membro Externo 1- UEM)



Prof.ª. Dra. Marta E.R. Dotto  
(Membro Interno – FSC/CFM – UFSC)



Prof. Dra. Sésaha Sério  
(Membro Externo 2 – UNL/Portugal)



Dra. Leila Cottet  
(Suplente)



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Nito pelos incontáveis momentos de discussão, torcida, aconselhamentos e orientação.

A Professora Susana Sérgio e ao Prof. Paulo Limão-Vieira da Universidade Nova de Lisboa por terem me acolhido em seu laboratório, me fornecendo suporte e apoio para a execução de meu trabalho em Portugal.

A Professora Marta Elisa Dotto pela amizade e por toda a ajuda e dedicação nas análises de AFM inclusive por me permitir abordar Leis de Escalas como um capítulo desta tese.

A todas as pessoas que me ensinaram, motivaram ou criticaram positivamente, contribuindo em minha formação: Professor Dr. Luís Otávio Benetoli, Professora Dra. Andréa Pimenta, João dos Santos Trigueiro, Dr. Nenad Bundaleski, Dra. Ana Fonseca, Juscelino Ferreira, Prof. Dr. Orlando Teodoro, Professora Dra. Cristiane da Costa Bresolin, Felipe Antonio Cassini, Marly Soldi e Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes Araujo.

Aos meus valiosos amigos que estiveram sempre na arquibancada torcendo. Um agradecimento especial ao Juan Ricardo (*in memoriam*).

Aos colegas do Laboratório 214.

À minha família.

Aos membros da banca examinadora.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro no Brasil.

Ao Programa Erasmus, financiado pela UE, pela oportunidade do doutorado sanduíche.



## RESUMO

Na presente tese, o efeito de descargas de plasma frio de barreira dielétrica sobre materiais poliméricos foi estudado avaliando-se a dinâmica de crescimento das superfícies; a restauração hidrofóbica; e a funcionalização química. Filmes dos materiais polipropileno, poliestireno, polietileno de alta e baixa densidade, poliamida 6 e poli(éter éter) cetona foram expostos ao plasma frio sob diferentes condições experimentais e analisados por técnicas de microscopia, espectroscopia e molhabilidade via ângulo de contato. O tratamento das imagens e sua relação dinâmica nos forneceram valores de expoente de rugosidade de  $\alpha \sim 0,73 \pm 0,2$  e de crescimento de  $\beta \sim 1,0 \pm 0,1$  os quais foram relacionados ao respectivo modelo de crescimento por sombreamento ou “*shadowing*”, que trata da suavização de alturas e de reemissão do fluxo de espécies reativas. Por meio da análise dos dados, propõe-se que as etapas de relaxação nas quais a amostra apresenta baixos valores de rugosidade, sejam um reflexo da reticulação sofrida pelos polímeros, conhecidamente promovida pelo plasma frio. Durante a restauração hidrofóbica, os perfis exponenciais das curvas de ângulo de contato *versus* tempo demonstraram que todos os polímeros estudados, sem exceção, respondem com o aumento da molhabilidade após a exposição por plasma e retornam quase que completamente a seu valor de ângulo de contato inicial após algumas semanas ( $\sim 700$  h). Este comportamento pode ser relacionado ao decaimento do potencial induzido pela permeação de corrente elétrica no material, como também à reorganização de fragmentos e à inserção de grupos hidrofílicos na superfície. A cinética do restauro hidrofóbico é particular a cada material, mas, geralmente, é acelerada com o aumento da temperatura. As análises da composição superficial pós-tratamento mostraram oxidação extrema para o PS  $\Delta(O/C)$  (de até 800% com relação à amostra sem tratamento), e menor teor de oxidação para o par PEEK/PA. De uma forma geral, os polímeros PP/PE/PS foram mais sensíveis às modificações por plasma se comparados aos polímeros PEEK/PA, e tal comportamento é atribuído aos grupos químicos constituintes das unidades monoméricas, bem como seus valores de densidade de empacotamento. A funcionalização química, promovida por plasma frio-DBD em vapor de bromofórmio, resultou na halogenação de até 6,5%, para o polipropileno (PP). Além disso, a formação e a retenção do subproduto HBr também depende da estrutura do polímero, sendo maior

em hidrocarbonetos contendo basicamente C sp<sup>3</sup>. A derivatização via NH<sub>3</sub> em C-Br foi realizada com sucesso ao identificar o grupo C-NH<sub>2</sub> ancorado covalentemente à superfície da amostra, porém, foi inconclusiva para a formação do grupo éter. Finalmente, os resultados mostram que as possibilidades de utilização do plasma frio na modificação de superfícies poliméricas, tanto para incremento da energia de superfície ou adesão, quanto para funcionalização específica, faz desta técnica importante ferramenta em substituição aos processos químicos convencionais.

**Palavras-chave:** Plasma Frio. Polímeros. Leis de Escalas. Restauração Hidrofóbica. Funcionalização.

## ABSTRACT

The effect of non-thermal dielectric barrier discharges plasma on polymeric materials was studied by evaluating the dynamics of surface growth, hydrophobic restoration and chemical functionalization. Films of the materials polypropylene, polystyrene, high and low density polyethylene, polyamide 6 and polyether ether ketone were exposed to the non-thermal plasma under different experimental conditions and analyzed by microscopy, spectroscopy and contact angle wettability techniques. The treatment of the images and their dynamic relation provided us roughness exponent values of  $\alpha \sim 0.73 \pm 0.2$  and growth exponent of  $\beta \sim 1.0 \pm 0.1$  which were related to the respective model of shadowing growth that deals with the smoothing of heights and the reissue of the flow of reactive species. Through the analysis of the data it is proposed that the relaxation stage in which the sample presents low values of roughness are a reflection of the crosslinking suffered by the polymers, known as promoted by the non-thermal plasma. During the hydrophobic restoration, the exponential profiles of contact angle versus time curves demonstrated that all polymers studied, without exception, respond with increased wettability after plasma exposure and return almost completely to their initial contact angle value after a few weeks ( $\sim 700$  h). This behavior can be related to the decay of the potential induced by the permeation of electric current in the material, the reorganization of fragments and the insertion of hydrophilic groups on the surface. The kinetics of the hydrophobic restoration is particular to each material, but is generally accelerated with increasing temperature. Analysis of the post-treatment surface composition showed extreme oxidation for PS  $\Delta(O/C)$  of up to 800% with respect to the untreated sample, and lower oxidation content for both PEEK/PA. In general, PP/PE/PS polymers were more sensitive to plasma modifications compared to PEEK and PA, behavior attributed to the chemical groups constituting the monomeric units, as well as their packing density values. The chemical functionalization, promoted by non-thermal plasma-DBD in bromoform vapor, resulted in halogenation of up to 6.5%, for polypropylene (PP). In addition, the formation and retention of the HBr by-product also depends on the polymer structure, being greater in hydrocarbons containing basically C sp<sup>3</sup>. The derivatization via NH<sub>3</sub> in C-Br was successfully performed when the C-NH<sub>2</sub> group was covalently anchored to the surface of the sample, but inconclusive for the formation of the ether group. The results show that the possibilities of using non-thermal plasma in the modification of

polymeric surfaces, both to increase surface energy or adhesion and to specific functionalization, makes this technique an important tool in substitution of conventional chemical processes.

**Keywords:** Non-Thermal Plasma. Polymers. Scaling Laws. Hydrophobic Recovery. Functionalization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algumas aplicações importantes na química do plasma frio.....	32
Figura 2. Esquema ilustrando as etapas básicas do processo de formação de uma descarga elétrica. ....	33
Figura 3. Aspecto dos dois modos de regime obtidos em plasma frio-DBD. (A) regime filamentar e (B) regime difuso .....	34
Figura 4. Configuração de um sistema para descarga com barreira dielétrica em regime difuso .....	35
Figura 5. Número de publicações (ISI- Web of Science) contendo as palavras-chave “plasma treatment” e “polymer” desde 1997. ....	38
Figura 6. Estruturas químicas dos polímeros utilizados .....	43
Figura 7. Esquema ilustrativo do Reator 1-Plasma DBD (UFSC). .....	45
Figura 8. Esquema ilustrativo do Reator 2- Plasma DBD (UNL). .....	46
Figura 9. Esquema ilustrativo das linhas de contato em equilíbrio. .....	49
Figura 10. Esquema demonstrativo da erosão provocada pelo plasma frio-DBD em poli (ácido lático-co-ácido glicólico) ou PLGA (a) puro, exposto ao plasma por (b) 20 min e (c) 30 min.....	55
Figura 11. Representações gráficas da largura da interface em função do comprimento.....	59
Figura 12. Imagens de MEV para os polímeros tratados por plasma frio-DBD (65 W) (escala 5000x/5µm).....	64
Figura 13. Imagens de AFM em 3D para os polímeros tratados por plasma frio-DBD (65 W). ....	69
Figura 14. Gráficos de rugosidade (nm) em função do tempo (min) de exposição ao plasma em polímeros. ....	72
Figura 15. Gráficos log-log de rugosidade de saturação (wsat) em função do tempo de exposição ao plasma (min) para os polímeros. ....	75
Figura 16 Perfis de ângulo (graus) versus tempo de restauração (horas) para os diferentes polímeros. ....	86
Figura 17. Picos e componentes do ajuste gráfico de deconvolução obtidos para as linhas C 1s e O 1s para o .....	93
Figura 18. Picos e componentes do ajuste gráfico de obtidos para as linhas C 1s, O 1s e N 1s para a (a) PA6 e (b) PEEK.....	94
Figura 19. Composição na superfície das amostras (a) antes e (b) após a exposição ao plasma (8 min, 65 W) .....	103

Figura 20. Espectro geral de XPS para a amostra de PP, (a) antes e (b) após a bromação, indicando as linhas O 1s, C 1s, Br 3d <sub>3/2</sub> e 5/2..	105
Figura 21. Espectros detalhados para a linha Br 3d. ....	108
Figura 22. Espectros de XPS obtidos para picos O1s da amostra PP1 (a) antes e (b) tratada com etileno glicol; pico N 1s da amostra PP2 (c) tratada com solução de amônia.....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais mecanismos de colisão inelástica em plasma. ....	35
Tabela 2. Gases e as principais aplicações em plasma frio.....	38
Tabela 3. Algumas classes de polímeros e seu grupo identificador. ....	41
Tabela 4. Dimensões das peças constituintes dos Reatores 1 e 2. .....	47
Tabela 5. Parâmetros de trabalho dos Reatores 1 e 2. ....	47
Tabela 6. Dados coletados e/ou determinados para os polímeros. .....	71
Tabela 7. Valores de saturação ( $w_{sat}$ ), comprimento de correlação ( $L_c$ ) e expoente de rugosidade ( $\alpha$ ), e os respectivos valores de erro, para amostras de polímeros expostas ao plasma frio. ....	73
Tabela 8. Dados de expoente de rugosidade e crescimento para polímeros expostos ao plasma frio. ....	76
Tabela 9. Parâmetros da restauração hidrofóbica (calculado de acordo com as equações 13,14 e 15, respectivamente). ....	90
Tabela 10. Quantidade de O e N na superfície, expresso como O/C e N/C, respectivamente, antes do tratamento por plasma (P/M) e após a restauração (RH) a 65°C. ....	90
Tabela 11. Grupos contendo bromo e suas energias de ligação relacionado a linha Br $3d_{5/2}$ . ....	99
Tabela 12. Ajuste dos picos para a linha Br $3d$ obtida dos polímeros. ....	106
Tabela 13. Composição na superfície do PP puro e concentrações relativas de Br nas amostras PP1 e PP2 antes e após a derivatização. ....	110



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBD Descarga de Barreira Dielétrica  
 $T_{\text{gás}}$  Temperatura do Gás  
 $T_{\text{elétron}}$  Temperatura dos Elétrons  
LTE *Local Thermodynamic Equilibrium*  
CA Corrente Alternada  
RF Radiofrequência  
eV Unidade de Energia Elétrons-Volt  
 $\gamma$  Tensão Superficial  
 $\theta_c$  Ângulo de Contato no Equilíbrio  
gap Distância entre Eletrodos em um Reator de Plasma  
Da Unidade de Massa Molar Dalton  
— Mw Massa molar média ponderal  
 $I_c$  Índice de Cristalinidade  
 $T_g$  Temperatura de Transição Vítreas  
 $T_m$  Temperatura de Fusão Cristalina  
PE Polietileno  
PEAD Polietileno de Alta Densidade  
PEBD Polietileno de Baixa Densidade  
PEEK Poli(Éter-Éter-Cetona)  
PLGA Poli(Ácido Lático-co-Ácido Glicólico)  
PPP Polipropileno  
PSP Poliestireno  
PA6 Poliamida-6  
PVC Poli(cloreto de vinila)  
PC Policarbonato  
PTFE Politetrafluoroetileno  
PEO Poli(óxido de etileno)  
PMMA Poli(metil metacrilato)  
 $\sigma$  Tensão Superficial  
KPFM *Kelvin Probe Force Microscopy*  
 $E_K$  Energia Cinética do Elétron  
 $E_B$  Energia de Ligação  
FAT *Fixed Analyzer Transmission*  
FWHM *Full width at half maximum*  
EW Modelo de Edward-Wilkinson  
WV Modelo de Wolf-Villain  
rms “Root mean square”  
Lc Comprimento de Correlação  
 $\alpha, H$  Expoente de Rugosidade ou de Hurst

$\beta$ Expoente de Crescimento

$z$ Expoente Dinâmico

$\theta_\infty$ Ângulo no Platô da Restauração

$R$ Grau de Restauo Final

$\tau$ Tempo de processo de restauro

CNTPCondições Normais de Temperatura e Pressão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	28
1.1.1	<b>Objetivo Geral e Motivação .....</b>	<b>28</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
2.1	PLASMA .....	31
2.1.1	<b>Plasma Frio–Descarga de Barreira Dielétrica (DBD).....</b>	<b>32</b>
2.1.2	<b>Espécies Geradas Em Plasma Frio (DBD) .....</b>	<b>35</b>
2.2	APLICAÇÕES DO PLASMA FRIO-DBD NA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SÓLIDAS .....	36
2.3	MACROMOLÉCULAS.....	39
2.3.1	<b>Superfícies dos Materiais Poliméricos.....</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....</b>	<b>43</b>
3.1	MATERIAIS .....	43
3.1.1	<b>Polímeros.....</b>	<b>43</b>
3.1.2	<b>Gases e reagentes.....</b>	<b>43</b>
3.2	EQUIPAMENTOS E REATORES DE PLASMA FRIO .....	44
3.2.1	<b>Reator 1-Plasma DBD (UFSC).....</b>	<b>44</b>
3.2.2	<b>Reator 2- Plasma DBD (UNL).....</b>	<b>45</b>
3.2.3	<b>Parâmetros de Trabalho do Plasma Frio - DBD .....</b>	<b>47</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO .....	48
3.3.1	<b>Medidas de Ângulo de Contato .....</b>	<b>48</b>
3.3.2	<b>Difratometria de Raios-X (DRX).....</b>	<b>49</b>
3.3.3	<b>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....</b>	<b>50</b>
3.3.4	<b>Microscopia de Força Atômica (AFM).....</b>	<b>51</b>
3.3.5	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>ESTUDO DA MORFOLOGIA- LEIS DE ESCALAS.....</b>	<b>53</b>
4.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVOS .....	53
4.1.1	<b>Crescimento de Superfícies por Plasma Frio-DBD .....</b>	<b>54</b>

<b>4.1.2</b>	<b>Rugosidade e os Expoentes Críticos .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Modelos de Crescimento .....</b>	<b>60</b>
4.2	MATERIAIS E METODOLOGIA .....	61
<b>4.2.1</b>	<b>Tratamento por Plasma Frio DBD .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização das Amostras (Microscopias MEV e AFM)</b>	<b>62</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
<b>4.3.1</b>	<b>Análises Microscópicas.....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Leis de Escalas.....</b>	<b>71</b>
4.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS .....	77
<b>5</b>	<b>RESTAURAÇÃO HIDROFÓBICA (RH) .....</b>	<b>79</b>
5.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVO .....	79
5.2	MATERIAIS E METODOLOGIA .....	83
<b>5.2.1</b>	<b>Tratamento por Plasma Frio-DBD.....</b>	<b>83</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Análise de Ângulo de Contato Estático .....</b>	<b>83</b>
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	84
5.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS .....	96
<b>6</b>	<b>FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES .....</b>	<b>97</b>
6.1	INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVO .....	97
6.2	MATERIAIS E METODOLOGIA .....	99
<b>6.2.1</b>	<b>Preparação da Solução de Bromofórmio (CHBr<sub>3</sub>).....</b>	<b>100</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Tratamento por Plasma Frio-DBD e Derivatização .....</b>	<b>100</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Caracterização das Amostras (XPS) .....</b>	<b>101</b>
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	101
<b>6.3.1</b>	<b>Otimização da Potência e do Tempo de Exposição.....</b>	<b>101</b>
<b>6.3.2</b>	<b>Funcionalização por Bromo .....</b>	<b>102</b>
<b>6.3.3</b>	<b>Derivatização do Polipropileno.....</b>	<b>110</b>
6.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS .....	112
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>

<b>APÊNDICE A – Publicação .....</b>	<b>133</b>
<b>APÊNDICE B – Patente Submetida .....</b>	<b>135</b>



## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O ambiente gerado por descargas de plasma frio constitui-se em atmosfera rica em partículas altamente reativas como íons, elétrons, espécies radiculares e radiação UV (FRIDMAN, 2008). Essa condição particular permite que a técnica seja utilizada para favorecer interações e provocar modificações químicas em fases de baixa complexidade, como gases e líquidos ou estruturas condensadas e organizadas como a matéria rígida, ultrapassando os limites da química convencional.

Há um grande interesse no aprimoramento das atuais técnicas de plasma, principalmente devido ao seu baixo custo de implantação e à baixa geração de resíduos associados ao processo. Dessa forma, algumas características como a rugosidade, a molhabilidade e a composição química de uma superfície podem ser alteradas em resposta a um conjunto de reações ocasionadas pelo plasma. Tais possibilidades têm impulsionado aplicações muito interessantes e promissoras e, atualmente, há uma série de pesquisas abordando a aplicação de plasma frio na degradação e reforma de gases poluidores (KONG; DETERING, 2003; YARAHMADI; MORTAZAVI; MORIDI, 2012), no tratamento de efluentes (CHENG; CHEN, 2007; HASHIM; SAMSUDIN; WONG, 2016; PENETRANTE; VOGTLIN; BARDSLEY; VITELLO; WALLMAN; LIVERMORE, 1993), na esterilização (DE GEYTER; MORENT, 2012) e na funcionalização e degradação de superfícies (FRICKE; STEFFEN; WOEDTKE, 2011; PAISOONSIN; PORNUNTHORNTAWEE; RUJIRAVANIT, 2013).

A elucidação da forma como o plasma frio de descarga de barreira dielétrica (DBD) atua sob superfícies – particularmente em matrizes poliméricas – experimenta um rápido progresso junto à comunidade científica devido à vasta aplicação desses materiais atualmente.

Portanto, neste trabalho trataremos do estudo de restauração hidrofóbica, do crescimento e da funcionalização química de superfícies de polímeros modificados pelo processo de plasma frio com descarga de barreira dielétrica.

Com fins didáticos, dividimos o trabalho em capítulos, sendo o presente capítulo a introdução e a justificativa e o capítulo 2 é a revisão bibliográfica geral. No Capítulo 3 são apresentados detalhes relacionados aos reatores utilizados e às técnicas envolvidas na caracterização dos materiais poliméricos.

O tópico abordado no capítulo 4 diz respeito ao caráter ou à natureza da atuação do plasma frio sobre superfícies. As superfícies são

criadas de forma completamente aleatória ou sua morfologia pode ser correlacionada? O perfil topográfico das superfícies expostas ao plasma desenvolve-se de maneira gradativa e segue uma dinâmica de crescimento. O tratamento estatístico das informações obtidas por microscopia permitiu estabelecer um modelo para esta dinâmica de crescimento, amparado por leis de escalas (ramo da Física Estatística).

O capítulo 5 discute o efeito da hidrofobicidade que, por sua vez, é considerada uma propriedade limitante ao uso de polímeros e tem sido de certa forma driblada por técnicas como o plasma frio que confere um aumento da energia de superfície a esses materiais, mesmo em poucos segundos de aplicação. O efeito de envelhecimento, porém, reverte rapidamente tal cenário e, é no intuito de entender sua origem, que se acompanhou a restauração hidrofóbica, um efeito de envelhecimento sofrido por polímeros diversos. Nesta etapa, também foram realizadas análises de composição química em amostras envelhecidas para avaliação da oxidação.

Finalmente, o capítulo 6 tematiza a técnica de plasma frio para a funcionalização e derivatização de superfícies de polímeros comuns, como as poliolefinas, amplificando sua gama de aplicações. Análises espectroscópicas mostraram que o processo de funcionalização foi eficiente em condições específicas da técnica de plasma.

As etapas deste trabalho foram delineadas com o intuito de entender o processo de formação de estruturas poliméricas rugosas, prever a variação do ângulo de contato pós descarga e avaliar a possibilidade de funcionalização por plasma frio.

O objetivo final do projeto compreende o desenvolvimento de materiais para a área biotecnológica utilizando a técnica de plasma frio, considerada de baixo impacto ambiental.

Este trabalho foi desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) junto ao Programa de Pós Graduação em Química e em parceria com a Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal, durante o período de 10 meses com Bolsa Doutorado Sanduíche do programa ERASMUS MUNDUS da Comunidade Europeia, sob a supervisão da Professora Dra. Susana Sério.

## 1.1.OBJETIVOS

### 1.1.1Objetivo Geral e Motivação

Estase tem por objetivo contribuir para a elucidação dos efeitos da aplicação de plasma frio-DBD sob superfícies poliméricas no que diz respeito à susceptibilidade à erosão e processo de formação de superfícies, à capacidade de restauro da hidrofobicidade e efeito de envelhecimento; e, ainda, às condições que são requisito à funcionalização e à derivatização; relacionando-os às propriedades intrínsecas do material.

### **1.1.2Objetivos Específicos**

Desenvolver um reator de plasma não térmico de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) que opere em regime tipo *glow* difuso.

Investigar alterações na topografia das superfícies relacionando-as, quando possível, às estruturas monoméricas dos materiais, propondo um modelo estatístico baseado em leis de escalas.

Propor um modelo de crescimento das superfícies poliméricas, a partir dos expoentes críticos obtidos do tratamento estatístico baseado em leis de escala.

Acompanhar a variação do ângulo de contato com o tempo e a composição química em amostras após a exposição ao plasma frio-DBD acondicionadas em temperatura variável.

Estudar a formação de grupos C-Br ancorados à superfície utilizando plasma frio-DBD e promover sua substituição com grupos químicos específicos.



## 2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1PLASMA

Os primeiros ensaios envolvendo investigação e aplicações de reações químicas em plasma datam de 1781 realizados por Cavendish *et.al.*, seguido de Siemens (1857) e Berthelot (1866)(MEICHSNER; SCHMIDT; SCHNEIDER, 2013). Contudo, a condição de um gás em estado parcialmente ionizado foi inicialmente descrita como “o quarto estado da matéria” por Crookes somente em 1879(VAN OS, 2000) e, algumas décadas depois, o termo “plasma” foi introduzido por Langmuir (1928)(LANGMUIR, 1928).

O plasma pode ser considerado matéria no estado excitado, sendo encontrado naturalmente, como, por exemplo em auroras boreais. Artificialmente pode ser produzido como resultado de descargas elétricas em atmosfera gasosa. A fonte de elétrons é geralmente uma descarga brilhante de elevada energia, confinada entre eletrodos em alta tensão. As sucessivas colisões entre os elétrons livres presente nessa etapa e as moléculas oriundas do gás resultam em uma transferência de energia produzindo fragmentos metaestáveis, íons, moléculas, espécies neutras de elevada energia, átomos e fótons(FRIEDRICH, 2012; THURMOND, 2002). Mesmo sendo objeto de domínio da física, o plasma tem sido investigada em profundidade principalmente por cientistas da área da química, engenharia, biologia e medicina.

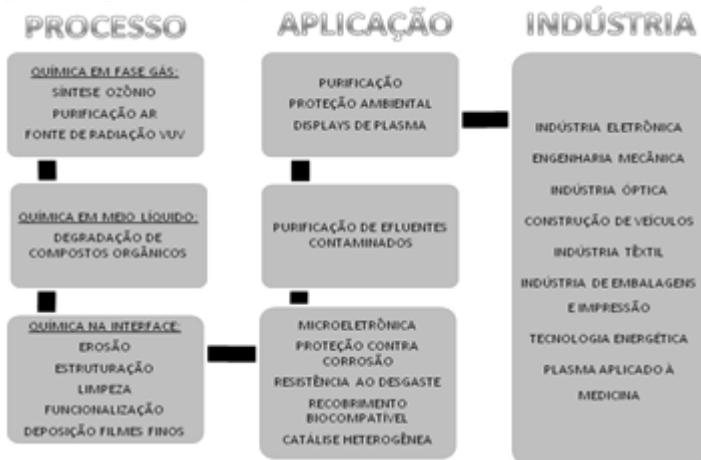
Na região de descarga do plasma, a temperatura é determinada pela energia cinética média de seus componentes, que, entretanto, podem exibir temperaturas variadas para os elétrons (temperatura dos elétrons,  $T_{\text{elétrons}}$ ) e ainda outra para demais espécies, partículas “pesadas” (temperatura do gás,  $T_{\text{gás}}$ ) (FRIDMAN, 2008). Dessa forma, existem duas vertentes distintas na classificação e no uso do plasma: Plasma de alta temperatura, acima de 70000K e plasma de baixa temperatura, abaixo de 70000K. No primeiro caso, o plasma atua como gerador de energia térmica e, então, a descarga caracteriza-se pela alta temperatura do gás. Quando a  $T_g \approx T_e$ , o plasma é considerado em equilíbrio termodinâmico local, LTE (sigla em inglês) ou, como é mais conhecido, plasma térmico. Tochas de plasma ou equipamentos de solda por plasma são alguns exemplos de tecnologias que utilizam o plasma térmico. Já quando  $T_{\text{gás}} \neq T_{\text{elétrons}}$ , o plasma é considerado em desequilíbrio termodinâmico conhecido como plasma frio. Nesse caso, a mistura reacional está longe do equilíbrio térmico e as conversões químicas são iniciadas a alta temperatura quanto aos elétrons

( $T_{\text{elétrons}} \geq 104 \text{ K}$ ), porém em relativamente baixa temperatura quanto aos gases ( $T_{\text{gás}} \leq 103 \text{ K}$ ) (MEICHSNER; SCHMIDT; SCHNEIDER, 2013).

Algumas vantagens do plasma frio em relação ao plasma térmico podem ser destacadas. Devido à alta temperatura dos elétrons de  $10^4$  a  $10^5 \text{ K}$  (cerca de 1 a 10 eV), é possível realizar processos reacionais que demandam uma quantidade de energia alta, o que também possibilita, por exemplo, a síntese de compostos raros ou completamente novos. Além disso, como a temperatura do gás que alimenta a descarga é baixa, a dissociação térmica dos produtos da reação bem como o estresse térmico nas superfícies tratadas e nas paredes do reator são mínimos (MEICHSNER; SCHMIDT; SCHNEIDER, 2013).

As diversas opções de utilização do plasma frio mostradas na Figura 1 são possíveis graças à energia adquirida pelos elétrons para ionizar outras moléculas e átomos, gerando espécies excitadas, radicais livres e outros elétrons.

Figura 1. Algumas aplicações importantes na química do plasma frio



Fonte: Adaptado de Meischsner, Schmidt e Schneider (2013)

Dessa forma, o plasma pode iniciar diversos processos químicos e físicos na superfície de materiais, ampliando seu espectro de aplicações e, geralmente, reduzindo o impacto ambiental se comparado aos processos convencionais na química (SILIPRANDI, 2007).

### 2.1.1 Plasma Frio–Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

Em meados de 1857, W. Siemens (SIEMENS, 1857) apresentou um modelo para obter uma descarga elétrica utilizando ar atmosférico para geração de ozônio. Esse modelo baseava-se na aplicação de uma corrente elétrica através de dois tubos de vidro que atuavam como material dielétrico. Posteriormente, Bartnikas (BARTNIKAS, 1969) apresentou um reator de eletrodos metálicos planos, dispostos paralelamente e recobertos com uma camada dielétrica para gerar descargas de hélio sob corrente alternada (CA). Ele observou uma descarga difusa e brilhante quando o gás hélio fluía entre os dois eletrodos separados por alguns milímetros. O plasma produzido dessa forma é chamado de plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD).

A formação de uma descarga elétrica e a geração de plasma envolve alguns conceitos fundamentais e processos complexos que dependem fortemente das condições do sistema. Entretanto, é importante entender as etapas básicas que produzem uma descarga. Conforme o esquema da Figura 2, baseado em Siliprandi (SILIPRANDI, 2007), a quebra elétrica (Etapa 1 da Figura 2) refere-se ao processo que torna um material não condutor em condutor, quando um campo elétrico suficientemente forte é aplicado. O impacto de um elétron primário contra as espécies do gás provoca sua ionização e a liberação de um elétron secundário através das seguintes colisões inelásticas:  $A + e \rightarrow A^+ + e_1 + e_2$  (FRIEDRICH, 2012). A partir desta ionização inicial, os elétrons dão início a uma cascata ionizante (Etapa 2 da Figura 2), resultado da aceleração devido ao campo elétrico.

Após a segunda etapa, o desenvolvimento e a manutenção da descarga dependerá da pressão, da composição do gás, da distância entre os eletrodos, da frequência e potência aplicadas e da geometria do reator.

Figura 2. Esquema ilustrando as etapas básicas do processo de formação de uma descarga elétrica.



À baixa pressão, o livre percurso médio dos elétrons (distância percorrida livremente antes de encontrar outra espécie no meio) é relativamente longo e a avalanche inicial persiste originando o plasma (Etapa 3 da Figura 2) que preenche o espaço entre os eletrodos ou *gap*. Em condições de alta pressão, no entanto, esse livre percurso é menor e a cascata ionizante pode gerar muitos elétrons extras que dão origem a pequenos bolsões de carga. Tais microdomínios geram pequenos canais condutores denominados “*streamers*” (Etapa 4 da Figura 2). Nesta etapa, o aumento progressivo da corrente elétrica pode originar a descarga do tipo arco elétrico (Etapa 5 da Figura 2), classificação mais agressiva do plasma.

Uma solução simples encontrada para evitar a formação de tais regimes extremos de descarga (Etapas 4 e 5 da figura 2) baseia-se na utilização de uma ou mais camadas de material dielétrico entre os eletrodos. Uma DBD conduzida em ambiente gasoso apresenta duas outras classificações, o regime filamental, formado por numerosas micro-descargas, e o regime difuso, obtido com o aumento gradativo da tensão, exemplificado na Figura 3.

Figura 3. Aspecto dos dois modos de regime obtidos em plasma frio-DBD. (A) regime filamental e (B) regime difuso

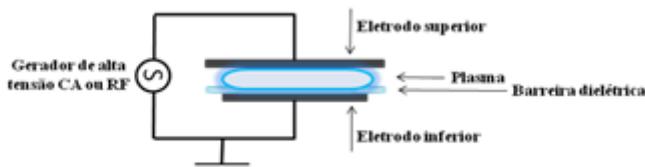


Fonte: Shao et al. (2010)

No regime difuso ou brilhante, a DBD atinge uma condição de distribuição energética e homogeneidade bastante elevada. O esquema básico em um reator de plasma frio-DBD consiste em uma fonte de alimentação, eletrodos em formato de ponta ou placas planas e uma barreira dielétrica (Figura 4). Em termos operacionais, o material dielétrico precisa apresentar baixa perda dielétrica e boa resistência mecânica, como é o caso do vidro, do quartzo e das cerâmicas (SILIPRANDI, 2007). Além disso, o material dielétrico pode

ser adaptado ao reator na configuração planar ou cilíndrica, proporcionando *gap* de descarga que varia entre 0,1 mm até vários centímetros.

Figura 4. Configuração de um sistema para descarga com barreira dielétrica em regime difuso



Fonte: Adaptado de Fridman (2008)

A descarga de barreira dielétrica possui muitas aplicações já que opera em condições que vão desde pressão atmosférica até baixas pressões para diferentes gases, fornecendo altos níveis de energia sem necessitar de fontes de alimentação sofisticadas (FRIDMAN, 2008).

### 2.1.2 Espécies Geradas Em Plasma Frio (DBD)

No plasma, o efeito de colisão inelástica por impacto de elétrons inicia-se geralmente com energia cinética de alguns elétrons-volt (eV) (FRIEDRICH, 2012) e promove múltiplos processos como os exemplificados na Tabela 1, onde A, B e M referem-se a átomo/molécula;  $e^-$  a elétrons,  $\lambda\nu$  à radiação e \* são espécies excitadas.

Tabela 1. Principais mecanismos de colisão inelástica em plasma.

Mecanismo	Termo relacionado
$e^- + A \rightarrow A^+ + (e^-)^1 + (e^-)^2$	Ionização
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Excitação
$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Ionização de Penning
$A^* \rightarrow A + \lambda\nu$	Desativação radioativa
$A^+ + e^- \rightarrow A + \lambda\nu$	Recombinação radioativa
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Transferência de carga
$A^+ + B \rightarrow AB^+$	Reação íon- molécula
$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M^*$	Recombinação de íons

ou A + B + M*	
------------------	--

Fonte: Adaptado de Friedrich(2012)

Dessa forma, diferentes espécies podem ser geradas dependendo da fase gasosa e as interações entre elas são de difícil controle. Espécies excitadas, ionizadas ou radicalares são altamente reativas e possuem um tempo de vida relativamente curto, portanto, a seletividade é uma das desvantagens da técnica de plasma. Em plasmas de oxigênio, por exemplo, as reações oxidativas são predominantes devido ao caráter eletronegativo do átomo de oxigênio. Tais reações ocorrem de maneira mais significativa em ar atmosférico, gerando principalmente NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, entre outros.

## 2.2 APLICAÇÕES DO PLASMA FRIO-DBD NA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SÓLIDAS

A tecnologia de plasma frio é amplamente usada para modificar propriedades de superfícies, como: energia livre; morfologia (FELIX et al., 2017); composição química; adesão (KAPLAN; ROSE, 1991; OCCHIELLO et al., 1992; PETASCH et al., 1995); biocompatibilidade (BORGES et al., 2013; KOLSKÁ et al., 2014; MIRMOHAMMADI; KHORASANI; MIRZADEH, 2012); inibição de adesão microbiana (PAISOONSIN; PORNSUNTHORNTAWEE; RUJIRAVANIT, 2013; ZHANG et al., 2006; ZHANG et al., 2006a); liberação controlada de fármacos (LABAY; CANAL, 2012; HAGIWARA; HASEBE; HOTTA, 2013); alteração de características de fibras de celulose (ABDELMOULEH et al., 2004; BELGACEM; GANDINI, 2005; VANDER; RAGAUSKAS, 2004); aumento da condutividade elétrica (TU; ZHUANG; KAO, 1991); ou, ainda, na adaptação como membrana de osmose reversa (SHIMOMURA et. al, 1984; WIEGEL et al., 1988).

A susceptibilidade de cada material à erosão, ou *etching*, e às sucessivas reações que ocorrem na sua superfície estão relacionadas à resistência mecânica e à química do substrato em estudo. *Etching* é um termo relacionado à remoção de material da superfície quando exposta ao plasma frio. Esse processo, no entanto, pode ser seletivo quimicamente ou anisotrópico. Aerosão causada pelo plasma pode provocar erosão de várias dezenas de micrômetros, por exemplo, em filmes de silicone, dependendo do tempo de exposição e distância entre a amostra e a fonte geradora (SHEARN et al., 2010).

Segundo Fridman (2008), dependendo da energia fornecida pela descarga do plasma é possível observarmos diferentes tipos de erosão, os quais estão listados nos tópicos a seguir.

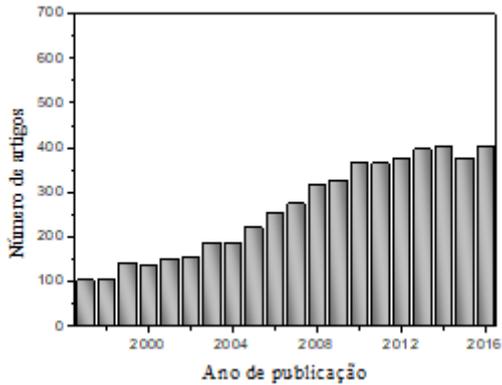
- ✓ Pulverização ou *sputtering*: envolve a ejeção de átomos da superfície devido ao bombardeamento de íons provenientes do plasma. A energia dos íons em processos de *sputtering* pode chegar a 20-30 eV, a depender do gás.
- ✓ Erosão e funcionalização devido a reações químicas na superfície: envolve a formação, na fase gasosa, de átomos ou moléculas com capacidade de reagir quimicamente com a superfície, formando produtos voláteis ou ancorando grupos de interesse em um processo conhecido como funcionalização química (GOLDBLATT et al., 1992; GURUVENKET et al., 2004).
- ✓ Erosão dirigida pela energia do íon: efeito sinérgico das espécies neutras, porém ativos à erosão (como, por exemplo, os fluorados) e os de alta energia. O efeito de sinergia ocorre porque essas duas espécies juntas promovem níveis muito mais elevados de *erosão* quando comparadas as suas ações individualmente.
- ✓ Íon inibidor de erosão: a inibição da pulverização da superfície pode ser controlada utilizando-se espécies que a protejam. Os precursores inibidores podem ser adsorvidos ou depositados de forma anisotrópica, formando uma camada protetora

A ocorrência de erosão está quase sempre relacionada às alterações morfológicas ou químicas observadas em materiais expostos ao plasma frio e a resistência a este processo de erosão dependerá exclusivamente das propriedades do material.

Particularmente, propriedades conferidas pelo plasma frio aos materiais poliméricos têm sido amplamente investigadas não somente pela gama de aplicação dos polímeros na atualidade como também pela relativa simplicidade e característica *eco-friendly* da técnica.

Como apresentado no gráfico da Figura 5, o grande interesse na exploração das capacidades do plasma aplicado a polímeros vem aumentando de forma gradativa nos últimos anos.

Figura 5. Número de publicações (ISI- Web of Science) contendo as palavras-chave “*plasma treatment*” e “*polymer*” desde 1997.



Vários tipos de gases como He, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, além de reagentes líquidos (vapores), têm sido usados na modificação de superfícies. A Tabela 2, apresenta algumas das propriedades conferidas a materiais poliméricos após exposição ao plasma.

Tabela 2. Gases e as principais aplicações em plasma frio

Plasma frio	Propriedade de superfície alterada	Aplicação
He, Ne, Ar	Aumento da hidrofiliicidade e adesão; Decréscimo na permeabilidade de gases e estímulo da propriedade antiestática.	Algodão, lã PA
Ar atmosférico O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Aumento da molhabilidade e adesão para metalização em vácuo; Decréscimo na permeabilidade de gases; Aumento da resistência a ruptura e supressão do brilho na superfície.	PE PET PVC PTFE PC
NH <sub>3</sub>	Aumento da molhabilidade e adesão	PA aromáticas Polioxietileno Poliéteres Poliacetal

NF <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , CHF <sub>3</sub>	Funcionalização e alteração da molhabilidade	Seda, algodão PE, PS, PP
Fluorocarbonetos Mistura H <sub>2</sub> com CF <sub>4</sub> ou SF <sub>6</sub>	Decréscimo do atrito superficial; Estímulo da propriedade antiestática; Aumento na hidrofobicidade.	Poliésteres
H <sub>2</sub> O	Aumento da adesão	Filmes Lavsan

Fonte: Adaptado de Fridman(2008).

O entendimento de como as condições de trabalho (tal como a distância entre eletrodos, pressão no reator, potência e tempo de exposição) interferem na descarga de plasma são de extrema importância, principalmente quando a intenção é aplicá-lo sob polímeros.

As modificações citadas na Tabela 2 podem ser realizadas sob condições de potência que variam desde 5 W a 20 kW e de pressão que variam entre 0,1Pa e 660Pa; sustentando diferentes tipos de descargas de plasma frio, sem que se perceba aumento na temperatura do gás por efeito Joule.

### 2.3MACROMOLÉCULAS

Os primeiros polímeros usados na antiguidade foram os naturais como a celulose da madeira e o algodão empregadosna construção civil, na produção de papel e de fibras de tecidos. Ao longo da história começaram a surgir os chamados semissintéticos, oriundos de processamento dos polímeros naturais. A revolução ocorreu, no entanto, em meados de 1910, quando uma reação entre o fenol e o formaldeído originou a Bakelite, um polímero sintético e denso cujas cadeias apresentavam alto nível de entrecruzamento. Essas e outras reações foram estudadas por Herman Staudinger em meados de 1920 e publicados como a *Macromolecular Hypothesis*(STAUDINGER, 1920).

Macromoléculas ou polímeros são estruturas formadas pela repetição de centenas ou até milhares de unidades fundamentais chamadas de meros(PEACOCK; CALHOUN, 2006). O polietileno, por exemplo, cuja unidade monomérica é o  $(-CH_2-)_n$ , pode apresentar de 100 até mais de 100.000 unidades por cadeia, representando massa molar de até 1.400.000 Da (1 Da=1 g/mol)).

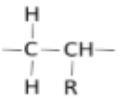
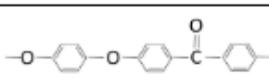
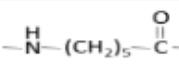
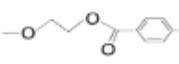
Essencialmente, existem duas características fundamentais que definem grande parte das propriedades de um polímero: sua *estrutura química* e seu *padrão de distribuição de massa molar* (KREVELEN;

NIJENHUIS, 2009). Estas características definem de um modo direto as forças coesivas, a densidade do empacotamento e a mobilidade molecular das cadeias. Indiretamente, ainda são responsáveis pela morfologia e pelo efeito ou fenômeno da relaxação.

A polimerização comum dificilmente permite a obtenção de cadeias monodispersas, ou seja, de moléculas com tamanhos semelhantes. Por esse motivo e, ainda, dada a dificuldade em realizar a separação de cadeias moleculares de diferentes tamanhos – principalmente em polímeros de cadeia longa – utiliza-se frequentemente o termo *massa molar média ponderal* ( $M_w$ ) que é o termo mais utilizado quando abordamos massa molar em macromoléculas e, assim como para outros compostos, está diretamente relacionado às propriedades físicas, como viscosidade, temperatura de fusão, compressibilidade, difusão e relaxação entre outros.

Polímeros são classificados também de acordo com a organização interna de suas cadeias, sendo denominados *amorfos* ou *cristalinos*, porém, a grande maioria dos polímeros encontrados comercialmente apresenta as duas características em maior ou menor grau, sendo chamados de *semicristalinos*. Obviamente, a qualidade do empacotamento dessas cadeias está completamente relacionada à estrutura espacial da unidade monomérica fundamental. A Tabela 3, abaixo, apresenta a unidade monomérica de algumas classes de polímeros amplamente utilizados industrialmente.

Tabela 3. Algumas classes de polímeros e seu grupo identificador.

Estrutura da unidade monomérica	Designação IUPAC	Designação comum
 $\text{R: -H; -CH}_3; \text{-}(C_6H_5)$	Poli (metileno) Poli (1-metiletileno) Poli (1-feniletileno)	Polietileno (PE) Polipropileno (PP) Poliestireno (PS)
	Poli(oxi 1,4-fenileno-oxi-1,4-fenileno-carbonil-1,4-fenileno)	Poli(éter éter cetona) (PEEK)
	Poli (6-lactama hexano)	Poliamida-6 (PA6)
	Poli (oxitereftaloila de oxietileno)	Polietileno tereftalato (PET)

Fonte: Adaptado de Gnanou e Fontanille (2008) e de Hess et al. (2009)

A característica de organização estrutural pode ser conhecida através do índice de cristalinidade (IC), específico para cada macromolécula. A relação entre área cristalina e amorfa contribui, dessa forma, para as principais transições de fase observadas nestes materiais, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ).

Os materiais poliméricos possuem grande versatilidade principalmente devido às suas propriedades mecânicas. Esses materiais são utilizados em praticamente todas as áreas tecnológicas na sua forma pura, como blendas (mistura física entre dois ou mais polímeros), ou na forma associada a cargas como compósitos ou nanocompósitos (HUITRIC et al., 2017; KILIARIS; PAPASPYRIDES, 2010; PAUL; ROBESON, 2008; RAY; OKAMOTO, 2003).

### 2.3.1 Superfícies dos Materiais Poliméricos

Graças ao crescente apelo industrial por materiais versáteis e o advento de diferentes instrumentos de medição, a engenharia e a ciência

dos polímeros com ênfase em superfícies e suas interfaces passaram a ganhar um real entendimento a nível molecular. A tensão de superfície ( $\gamma$ ), por exemplo, está intimamente relacionada à fração da macromolécula exposta na superfície, constituída de grupos laterais/ finais das cadeias, grupos polares ou ramificações.

O desempenho dos polímeros é fortemente determinado por importantes parâmetros de suas unidades fundamentais, como a composição química e estrutural; o grau de polimerização; a distribuição de massa molar; a presença de ramificação; a reticulação etc. (FRIEDRICH, 2012). Nesse sentido, sua resistência frente a oxidação, erosão ou qualquer outra dinâmica que ocorra em sua superfície pode ser o resultado sinérgico de vários parâmetros particulares.

Polímeros distintos, com distintas estruturas, composição e grupos funcionais definem a resistência aos processos químicos os quais estarão sujeitos. Em uma atmosfera de radiação ionizante, por exemplo, sistemas aromáticos e conjugados são mais resistentes devido à absorção de fótons ou à transferência de energia por colisões com partículas excitadas ou carregadas. Por outro lado, cadeias alifáticas sofrem abstração de hidrogênio, deixando sítios radiculares  $C\bullet$ , que facilmente resultam em sítios de oxidação, formação de ligações duplas, degradação e reticulação (FRIEDRICH, 2012).

A superfície de qualquer material, no entanto, difere de seu interior ou volume interno, com relação às características químicas e físicas. A ocorrência de oxidação, contaminação ou reticulação podem apresentar diferentes intensidades se comparada ao interior do material, onde muitas vezes resultado da sua orientação macromolecular na superfície (SPERLING, 2006). Portanto, essa susceptibilidade aos fenômenos da interface muitas vezes não reflete o comportamento para o material como um todo.

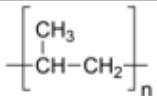
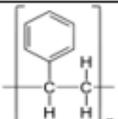
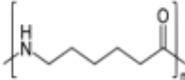
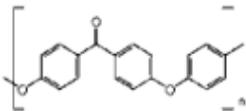
### 3MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

#### 3.1MATERIAIS

##### 3.1.1Polímeros

Os materiais poliméricos estudados neste trabalho foram os seguintes (Figura 6):

Figura 6. Estruturas químicas dos polímeros utilizados

Polietileno de alta e baixa densidade (PEBD e PEAD)( Braskem, mín.99,5%)		Polipropileno (PP) (Braskem, mín.99,5%)
		
Poliestireno (PS) (Braskem, mín.99,5%)	Poliamida (PA6) (origem desconhecida)	Poli(éter éter) cetona (PEEK) (Victrex® 4000/450, Evonik)
		

Os polímeros utilizados neste trabalho foram adquiridos no formato de pellets e moldados a quente, com o auxílio de um filme de polimida (Kapton®, DuPont) de alta resistência térmica e uma chapa de aquecimento da marca Velp Científica. A espessura dos filmes produzidos foi mantida entre 100 e 250µm, medidos com o auxílio de um micrômetro da marca Digimess. Após a moldagem a quente, os filmes foram lavados com isopropanol ou etanol por duas vezes e armazenados a temperatura ambiente. Qualquer outra etapa específica de tratamento a que possam ter sido submetidos os filmes, estará devidamente descrita nos capítulos subsequentes.

##### 3.1.2Gases e reagentes

Os gases e reagentes utilizados durante o trabalho foram os seguintes:

- ✓ Argônio (Air Liquide);
- ✓ Oxigênio (White Martins);

- ✓ Nitrogênio (White Martins);
- ✓ Ar sintético (Air Liquide);
- ✓ Bromofórmio (Alfa Aesar, 97%);
- ✓ Etilenoglicol (Eka Kemi, 98%); e
- ✓ Amônia aq. (Panreac, 25%).

### 3.2.EQUIPAMENTOS E REATORES DE PLASMA FRIO

Os seguintes equipamentos foram utilizados na preparação dos filmes poliméricos e na produção da descarga de plasma:

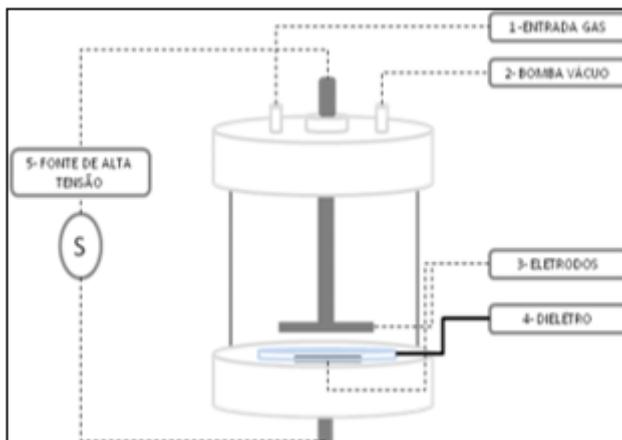
- ✓ Agitador (Velp Scientifica);
- ✓ Chapa de aquecimento (Velp Scientifica);
- ✓ Fonte de alimentação (Otto LT(CA)/Plasmaloc 2-HF, ENI (MF);
- ✓ Bomba de vácuo (Primatec M121/ Pfeifer Duo 016B);
- ✓ Osciloscópio (Velleman, BHPS140); e
- ✓ Medidores e Controladores pressão Balzers TPG-300.

#### 3.2.1Reator 1-Plasma DBD (UFSC)

A primeira etapa deste trabalho foi a construção do Reator 1 projetado para operar em regime difuso: desde pressão atmosférica até cerca de 1 mbar sob atmosfera controlada. O modelo foi baseado em Souza(SOUZA, 2013) e o esquema é apresentado na Figura 7.

Este reator cilíndrico foi desenvolvido na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), utilizando-se um tubo de polimetil metacrilato (PMMA) de parede espessa para que suportasse a variação da pressão interna.

Figura 7. Esquema ilustrativo do Reator 1-Plasma DBD (UFSC).



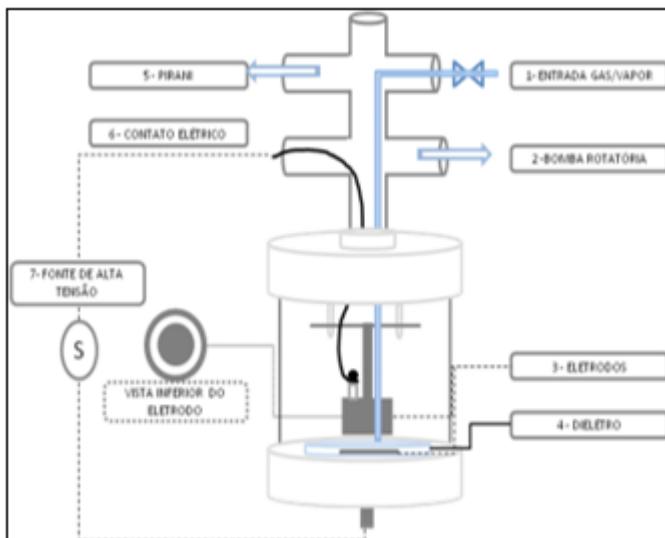
As tampas foram usinadas em poliamida (PA/Nylon<sup>®</sup>) sendo fixadas através de parafusos, para que a vedação fosse eficiente. A tampa superior contava com dois orifícios, além do central, sendo um dedicado à entrada do gás (1 da Figura 7) e o segundo constituiu a saída para a bomba de vácuo (2 da Figura 7). O material utilizado para a confecção dos eletrodos (3 da Figura 7) foi o aço inoxidável (liga Fe-Cr-Ni) que apresenta boa condutividade, resistente à corrosão, às deformações mecânicas e à abrasão. O material dielétrico utilizado foi uma placa de Petri de borossilicato (4 da Figura 7). A fonte de alta tensão (Corrente Alternada, CA) (5 da Figura 7) foi conectada às extremidades dos eletrodos. O aterramento do sistema era realizado através da própria fonte.

### 3.2.2 Reator 2- Plasma DBD (UNL)

A segunda etapa deste trabalho foi a adaptação do Reator 1 para atuação em regime de baixa pressão e de valores de tensão elevados. Nesse sentido, o Reator 2, cujas adaptações foram realizadas na Universidade Nova de Lisboa (UNL), permitiu a obtenção das amostras que compõem a maior parte deste trabalho.

As dimensões tanto do tubo de PMMA como das tampas não foram alteradas para o Reator 2, porém, foram usinadas e adaptadas para melhor vedação. A Figura 8, apresenta um esquema do Reator 2.

Figura 8. Esquema ilustrativo do Reator 2- Plasma DBD (UNL).



A introdução do gás de arraste e dos reagentes de trabalho foi feita com o auxílio de um tubo de aço inoxidável de 5 mm de diâmetro (1 da Figura 8), diretamente até a região de plasma. Na saída (2 da Figura 8), foi acoplada a bomba rotatória com um filtro de carvão ativado/sílica e uma saída de voláteis. Na saída (5 da Figura 8), adaptou-se o medidor e controlador da pressão. Os eletrodos (3 da Figura 8) e o dieletrico (4 da Figura 8) não sofreram alterações quanto à posição.

O eletrodo superior (3 da Figura 8) foi refeito usando um cilindro em aço inoxidável, que isolava um miolo também em aço com uma distância de cerca de 1 mm entre eles (Figura 8 – “Vista inferior do eletrodo”). Essa peça mais externa permitia o contato elétrico (6 da Figura 8) que era feito através de isolantes cerâmicos no topo da peça. O reator foi conectado à fonte de alta tensão (Média Frequência, MF) e toda a estrutura que suportava o reator contou com pontos de aterramento.

As dimensões das peças de cada reator estão descritas na Tabela 4. As principais diferenças entre a versão original do reator e a versão adaptada estão no formato do eletrodo superior e adequação quanto a vedação.

Tabela 4. Dimensões das peças constituintes dos Reatores 1 e 2.

<b>Reator 1 -Constituinte</b>	<b>Medidas</b>
Parede reator – diâmetro/espessura/altura	110 mm x 5 mm x 80 mm
Eletrodo inferior – diâmetro/espessura	30 mm x 4 mm
Eletrodo superior – diâmetro/espessura	40 mm x 5 mm
Dieléctro – diâmetro/espessura	80 mm x 1,5mm( $\pm$ 0,2mm)
<b>Reator 2 -Constituinte</b>	<b>Medidas</b>
Eletrodo superior- altura/diâmetro/espessura	35 mm x 30 mm x 1 mm
Peça interna eletrodo superior altura/diâmetro	30 mm x 26 mm

### 3.2.3 Parâmetros de Trabalho do Plasma Frio - DBD

Uma consequência direta da geometria do reator consiste nos parâmetros para produzir e manter uma descarga de plasma homogênea. Considerando os equipamentos disponíveis em cada local de trabalho e vários ensaios de estabilidade da descarga de plasma, estabelece-se valores limite de trabalho, principalmente com relação a pressão e a potência de trabalho. A Tabela 5, apresenta as características dos Reatores 1 e 2 e as condições aproximadas para obtenção da descarga de plasma frio nas duas diferentes configurações.

Tabela 5. Parâmetros de trabalho dos Reatores 1 e 2.

<b>Reator 1 -UFSC</b>	
Parâmetro	Valores limite
Pressão de trabalho	0,3 a 1,0 bar
Fluxo de gás	1 a 5 L. min <sup>-1</sup>
Distância entre eletrodos	1 a 5 mm
Tensão	4 a 6 kV
Potência	1 a 2 W
<b>Reator 2 -UNL</b>	
Pressão de trabalho	10 <sup>-4</sup> a 1,0 bar
Fluxo de gás	10 <sup>-3</sup> a 10 <sup>-1</sup> L.min <sup>-1</sup>
Distância entre eletrodos	1 a 5 mm
Tensão	400 a 750 V
Potência	35 a 150 W

A pressão de trabalho foi controlada através de um manômetro analógico no Reator 1 e de Pirani (condutividade térmica) no Reator 2. O fluxo de gás era estimado por meio das oscilações da pressão, lidas diretamente. A tensão de trabalho foi estimada utilizando-se descarga de plasma de argônio em ambas duas configurações de reator. E, finalmente, foi possível estimar a potência aplicada (por tratamento estatístico RMS, *root mean square*) na descarga de plasma do Reator 1 multiplicando-se a corrente pela tensão (valores RMS) medida pelo osciloscópio. No caso do Reator 2, a fonte de alimentação MF permitia selecionar a potência, entre 0 e 1000 W.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

No presente trabalho foram utilizadas algumas técnicas para caracterização da descarga de plasma frio e das superfícies poliméricas, tais como: análises de difração; análises microscópicas e espectroscópicas. A seguir, apresenta-se uma breve descrição das técnicas, das características dos equipamentos bem como os locais onde foram realizadas as análises.

#### 3.3.1 Medidas de Ângulo de Contato

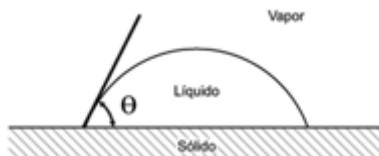
A metodologia mais comum utilizada para avaliar a hidrofobicidade de superfícies é analisar sua molhabilidade. O termo molhabilidade descreve a habilidade de um líquido em espalhar-se ou manter-se depositado sobre um substrato (GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004).

Quando a energia superficial de um substrato seco é maior do que a energia superficial de um substrato molhado (por algum líquido), o líquido tende a se espalhar, apresentando valor de ângulo de contato baixo e, portanto alta molhabilidade. Da mesma forma, valores altos de ângulo de contato significam baixa molhabilidade, geralmente com relação a água pura.

As linhas de contato entre a gota do líquido e a superfície, apresentadas na Figura 9, nos fornecem o ângulo de contato e estão relacionadas pela tensão superficial ( $\gamma$ ) de acordo com a Equação de Young no equilíbrio (YOUNG, 1805) (Equação 1):

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \text{ (Equação 1)}$$

Figura 9. Esquema ilustrativo das linhas de contato em equilíbrio.



Fonte: Wolf; Santos; Philippi (2006)

O ângulo de contato no equilíbrio ( $\theta_e$ ) é uma constante física que depende basicamente da superfície analisada. As medidas foram realizadas depositando manualmente cinco gotas de água ( $10 \mu\text{L}$ ) em diferentes posições do filme e tomando-se a média entre os valores de ângulo. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Plasma e Filmes Finos (DEF/FCT) da UNL. O equipamento Ramé-Hart, modelo 10000-230 (Sucassuna, EUA).

### 3.3.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades químicas e físicas, geralmente associada a outras informações como a massa molar e sua distribuição.

O método de difração de raios-X é uma técnica bastante útil na determinação da cristalinidade, uma vez que os materiais possuem padrão de difração característico. No entanto, diferentemente de materiais cristalinos, cujos padrões são bem definidos, os polímeros apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso, evidenciando que regiões ordenadas e desordenadas coexistem no material (LISBÃO, 2009).

A difração é o resultado da interferência de feixes de raios-X, refletidos por uma família de planos cristalinos. O feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ , incide com determinado ângulo  $\theta$  em relação aos planos identificados pelo índice de Muller ( $hkl$ ). A diferença nas reflexões entre dois planos deve corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda,  $n$  (SANCHES, 2011). As condições para que a interferência seja construtiva são representadas pela Lei de Bragg (Equação 2)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Equação 2)}$$

Após a aquisição do difratograma, é realizado um tratamento de subtração de linha base com o intuito de obter o valor da área total, bem como identificar a porção da área relacionada a estrutura amorfa e cristalina. A diferença entre as áreas e a determinação da cristalinidade é possível utilizando o método de Ruland (RULAND, 1961). Esse método aplica uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o halo amorfo de um difratograma:

$$\%C = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100 \text{ (Equação 3)}$$

Onde %C é a fração cristalina;  $I_c$  é o resultado da integração dos picos de difração;  $I_a$  é o resultado da integração do halo amorfo; e  $K$  é uma constante de proporcionalidade, característica de cada polímero (NETO, 2007).

As medidas de cristalinidade foram realizadas em um difratômetro D2-Phaser com detector Lynxeye da Bruker (Karlsruhe, Alemanha), disponível na Central de Análises (QMC/CFM) da UFSC.

### 3.3.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A técnica de XPS pode ser considerada a mais versátil das técnicas de análise de superfícies empregada na identificação de composição química de diversos tipos de amostra, como metais, polímeros, compósitos, tanto na forma de pó quanto em superfícies sólidas. Ao analisar a espessura de cerca de 10 nm da superfície do material, é possível obter informações sobre a composição química, fórmula empírica, estado químico e estado eletrônico dos elementos que existem no material (WAGNER, 2011).

A técnica funciona de acordo com o princípio do efeito fotoelétrico (EINSTEIN, 1965), em que raios-X provenientes geralmente de um anodo dual de Mg/Al são usados como fonte convencional de fótons (NASCENTE, 2007). Assim, um fóton de raio-X interage com um elétron do nível de caroço de um átomo da amostra, transferindo sua energia e causando a emissão do fotoelétron.

A energia cinética do fotoelétron ( $E_k$ ) é a diferença entre a energia do fóton proveniente do raio-X ( $h\nu$ ) e a energia de ligação (*binding energy*) ( $E_B$ ) do elétron dos níveis de caroço (WREN et al., 2011). Dessa forma, conhecendo-se a energia dos raios-X incidentes e a energia cinética dos fotoelétrons determinada experimentalmente, a

energia de ligação dos elétrons emitidos é dada pela Equação 4 (NASCENTE, 2007):

$$E_K = \lambda\nu - E_B \text{ (Equação 4)}$$

Na prática, a identificação dos elementos é feita selecionando-se os picos principais e determinando suas energias de ligação. A intensidade do pico é proporcional ao número de átomos detectados naquele volume, portanto a área total do pico nos fornece informações quantitativas sobre determinado elemento sobre a superfície.

O ambiente químico afeta as energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos, alterando a  $E_B$  e, por este motivo, é possível diferenciar os estados de oxidação em que se encontram. Além disso, o deslocamento da  $E_B$  (de 0,1 a 10 eV) pode ocorrer também em superfícies isolantes (NASCENTE, 2007), atestando a necessidade de calibrações com padrões durante as medidas.

As medidas foram realizadas em um equipamento Multitécnica equipado com um sistema de XPS VSW, com analisador de energia Class 100 e fonte não monocromática de raios-X Mg linha  $K\alpha$  (energia do fóton de 1253,6 eV). Quanto às calibrações, primeiramente a escala de energia foi ajustada à posição dos picos de um monocristal de Ag (110) da linha  $3d_{5/2}$  (368,22 eV) e de um policristal de Au da linha  $4f_{7/2}$  (83,96 eV). O espectro geral (*survey*) e o espectro de alta resolução foram obtidos no modo FAT (*Fixed Analyzer Transmission*) usando passo de energia de 44 eV (passo de energia/ tempo de 0,5 eV/0,5 seg) e 22 eV (0,1 eV/4 seg), respectivamente.

Além disso, a posição da linha referente ao C 1s, considerada a contribuição dominante, atribuída às ligações C-C e C-H, foi usada para compensar o *charging* e ajustada para 284,8 eV (JOHANSSON et al., 1973).

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo (Metrovac), Departamento de Física da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

### 3.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica de obtenção de imagens de superfície bastante completa e versátil, oferecendo resolução superior àquela da microscopia eletrônica de varredura. Tal técnica microscópica ainda possibilita que sejam obtidas informações

adicionais, como força elétrica e magnética, rugosidade e informações sobre atrito e desgaste (FILHO; MATTOSO, 2007).

O equipamento utiliza medidas de deflexão de um suporte, em cuja extremidade livre está montada a sonda ou *cantilever* durante a varredura sobre a superfície. As deflexões resultam das forças de atração e repulsão que agem entre a sonda e a amostra. O dispositivo é simples e permite o registro da deflexão do *cantilever*, com resolução em angstroms, em diferentes ângulos de torção, permitindo, então, que forças normais e laterais possam ser medidas simultaneamente (MEYER, 1992).

Os ensaios pertinentes foram realizados no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA/UFSC) da UFSC. O microscópio modelo Nanosurf FlexAFM, opera no modo dinâmico sob CTNP, a uma taxa de 1,0 Hz e 512 x 512 pixels. Os dados obtidos na análise, foram tratados com o auxílio de um software livre WSxM versão 5.0 Develp 7.0.

### **3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é muito utilizada para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais, com bons detalhes de relevo devido às potentes lentes eletromagnéticas que auxiliam no foco das imagens. A irradiação da amostra com elétrons, geralmente oriundos de um filamento de tungstênio, provoca a emissão de elétrons secundários e retroespalhados que são detectados e interpretados formando imagens (GONÇALVES, 2007).

Um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6390LV foi utilizado para obtenção das imagens, estando localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

## 4ESTUDO DA MORFOLOGIA- LEIS DE ESCALAS

### 4.1INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVOS

As superfícies sólidas podem ser descritas em termos de maior ou menor uniformidade, de regiões homogêneas contínuas ou separadas por interfaces cujas propriedades físicas e químicas mudam abruptamente. O crescimento de superfícies (seja na forma de deposição eletroquímica, erosão, corrosão, crescimento de filmes ou cristais) pode envolver diferentes formas, planas, facetadas, pontiagudas ou desordenadas; mas também desenvolver estrias, dendritos, espirais e outras estruturas complexas(MOTOJIMA; ITOH; IWANAGA, 1991).

O problema relacionado ao entendimento dos processos físicos que controlam estas morfologias, além dos aspectos cinéticos envolvidos, representa um grande desafio com implicações práticas importantes. Os conceitos de geometria fractal(MANDELBROT, 1983)e outras ferramentas associadas à física estatística, tais como as leis de escalas e a universalidade,tornaram-se objetos de estudos teóricos e experimentais.

Uma série de processos de considerável relevância ocorre em interfaces de relevo acidentado e desordenadas, no entanto, os modelos teóricos utilizam interfaces idealmente planares, superfícies lisas, contempladas pelas formas Euclidianas. O transporte de massa sobre as superfícies e interfaces irregulares tem importantes aplicações, por exemplo, em catálise heterogênea, eletroquímica e biologia (MEAKIN, 1998).

O tratamento de superfícies sólidas por plasma frio pode mudar suas características física e/ou químicas e é importante em diversas áreas tecnológicas como microfabricação, a promoção da adesão e processos de recobrimento pela deposição de filmes ativos ou protetivos e funcionalização química.

Os eventos colisionais que ocorrem entre as espécies geradas pelo plasma e sua interação com a superfície podem ocasionar variações de rugosidade intensas, entre 0,2  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  em filmes poliméricos, substratos inorgânicos etc. A pergunta é: como podemos classificar ou descrever a morfologia de uma superfície polimérica exposta ao plasma frio? É possível estabelecer um modelo cuja rugosidade foi gerada por plasma frio? E, ainda, é possível prever o desenvolvimento da rugosidade para determinados substratos poliméricos baseado somente no tempo de exposição ao plasma?

A evolução tecnológica dos equipamentos dedicados a observar superfícies sólidas nos tem permitido monitorar alterações nos perfis de rugosidade provocados pela erosão, principalmente em função do tempo de exposição ao ataque e da composição química e estrutural. Além disso, modelos estatísticos têm sido desenvolvidos no sentido de explicar matematicamente tais relações

O uso de leis de escalas para descrever a criação de superfícies, tem atraído interesse pela acessibilidade (FAITA et al., 2014; MUNIR et al., 2009; YADAV et al., 2014) e por auxiliar na compreensão da origem de vários perfis de rugosidade de superfícies (DOTTO, 2003). Os modelos que descrevem os sistemas de plasma (BOGAERTS; GIJBELS, 2003) e sua interação na interface (ABD JELIL et al., 2013; HRACH; NOVÁK; HRACHOVÁ, 2007; LISTER, 1994; WANG; HSU; HWANG, 2008; WANG et al., 2016; ZHAO et al., 2005) baseada no fluxo de gás, densidade das espécies ou processos de colisão, entre outros (DOTTO; KLEINKE, 2002) para aplicações variadas são largamente encontrados na literatura.

Durante o crescimento de superfícies, é possível estabelecer uma equação que relaciona os dados de rugosidade com o tempo de tratamento e com a área da amostra para padrões topográficos obtidos por diferentes processos. Os dados obtidos de tal análise matemática, aqueles que correlacionam essas variáveis, nos permitem definir o modelo de crescimento para determinado sistema e relacioná-lo a uma classe de universalidade. Para fins práticos, o domínio da ferramenta permite planejar melhor os tratamentos por plasma, prevendo os limites de tempo para obtenção dos perfis de rugosidade adequados.

Os estudos do crescimento de superfícies através de leis de escalas são relativamente recentes (ALLONGUE; KASPARIAN; ELWENSPOEK, 1997; DURAND et al., 1998; SANTRA; SAPOVAL, 1999) e a literatura é escassa, principalmente para o caso onde o agente de erosão é o plasma frio.

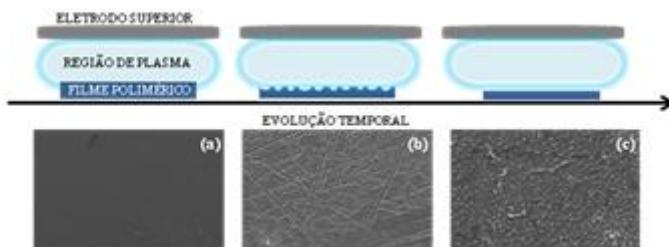
O objetivo deste capítulo, portanto, conforme mencionado no Capítulo 1, foi estabelecer um modelo de crescimento para explicar o processo de formação de superfícies por plasma frio, relacionando sua topografia gerada a um método estatístico baseado em leis de escalas.

#### **4.1.1 Crescimento de Superfícies por Plasma Frio-DBD**

No período imediatamente depois da descarga de plasma ter sido iniciada, o ataque das espécies reativas sobre o filme polimérico é máximo. Após algum tempo decorrido, que dependerá das condições de

pressão interna do reator e da potência da fonte de alimentação do plasma, é possível observar microscopicamente mudanças na morfologia. Exemplo da dependência morfológica em relação ao tempo pode ser visualizado na Figura 10, na qual são apresentados dados não reportados, obtidos pelo grupo.

Figura 10. Esquema demonstrativo da erosão provocada pelo plasma frio-DBD em poli (ácido lático-co-ácido glicólico) ou PLGA (a) puro, exposto ao plasma por (b) 20 min e (c) 30 min.



É possível verificar a ocorrência de uma erosão gradativa dessa superfície, sendo consequentemente eliminados, fragmentos voláteis e causando-se uma morfologia característica do material. A espessura da camada que sofrerá essa erosão pode variar de algumas centenas de nanômetros, a depender do tempo e das condições experimentais de aplicação do plasma. Dessa forma, o perfil topográfico resultante demonstrado acima (Figura 10, etapas a e c) é justificado pela distância entre o substrato e as espécies reativas e pela natureza do substrato. Conforme esses fragmentos são eliminados, a amostra tende a atingir novamente um padrão de rugosidade semelhante à amostra inicial sem aplicação de plasma.

A exposição de polímeros ao plasma é associada também ao efeito de *crosslinking*, ou reticulação, que ocorre simultaneamente a outros processos durante a erosão, como a depolimerização, a oxidação, a degradação e a formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A reticulação ocorre imediatamente na camada superficial, alcançando alguns micrômetros de espessura da superfície (FRIEDRICH; KUHN; GAHDE, 1979). O principal componente responsável por esta reticulação é a radiação UV, que é absorvida em diferentes intensidades de acordo com as propriedades do material (FRIDMAN, 2008).

A reticulação promove o entrecruzamento das cadeias, resultando em novas ligações como C-C ou C-O-O-C. Os novos grupos de interação geram o aumento da densidade nos segmentos de polímeros e, conseqüentemente, nova orientação, diminuindo as distâncias entre os segmentos de cadeias maiores. Por esse motivo, o uso da reticulação utilizando plasma com gases inertes tem sido empregado para conferir enrijecimento à superfície de polímeros, técnica conhecida como CASING (sigla do inglês: *Crosslinkingby Activated Species of Inert Gases*) desde 1967 (FRIEDRICH, 2012; HANSEN; SCHONHORNH, 1966).

Na prática, o fenômeno de reticulação, refletida também no aumento de massa molar, inicia-se logo aos primeiros segundos de aplicação de plasma a depender do material. Estudos com o poliestireno mostraram que, após 180 s de exposição ao plasma de O<sub>2</sub>, o *crosslinking* sofrido atingiu 80% da amostra original, elevando a distribuição de massa molar de 100.000 g/mol para mais de 110.000 g/mol. Além da elevação da massa molar, a densidade sofreu incremento em experimentos com o polietileno de baixa densidade de  $\rho=0,75 \text{ g/cm}^3$  para  $\rho=0,79 \text{ g/cm}^3$  (FRIEDRICH; KUHN; GAHDE, 1979).

Chalykh et al. (CHALYKH *et al.*, 1974) mostraram que o polipropileno, apesar de perder sua orientação biaxial nos primeiros segundos de exposição, com o tempo de tratamento, produziu uma orientação completamente diferente, resultado do entrecruzamento de suas cadeias. Esta nova conformação foi denominada “*chemi-crystallization*”, igualmente de maior densidade e conseqüente, de também maior resistência.

Diferentemente do que observamos na presença de plasma, a erosão causada por ataque ácido/básico sobre superfícies diversas (DOTTO; KLEINKE, 2002; GABRIELLI; BALDASSARRI; SAPOVAL, 2000), são relacionados ao decaimento da potência do ataque com a diminuição gradativa e temporal das espécies ativas na solução. No caso do plasma, as espécies são continuamente geradas e, portanto, podemos considerar sua concentração como constante durante o processo.

#### **4.1.2 Rugosidade e os Expoentes Críticos**

Superfícies e interfaces rugosas frequentemente podem ser descritas nos termos conceituais da geometria fractal. Objetos fractais que sofrem um aumento de escala (reescala) e se apresentam inalterados com relação à sua forma, são chamados fractais *auto-*

*similares*(crescimento isotrópico). Inversamente, superfícies que sofrem reescala seguido de alteração de sua forma, são chamadas fractais *auto-afins*(crescimento anisotrópico) (BARABASI; STANLEY, 1995).

Para quantificar superfícies que se desenvolvem desordenadamente, ou seja, cujo crescimento na altura vertical não apresenta variação na mesma escala na qual se dá o crescimento na horizontal (fractais auto-afins), é fundamental entender como a ampliação da altura varia com a largura da amostra ou em intervalos de tempo de exposição.

Para superfícies auto-afins as funções associadas a essas variáveis são análogas às relações de escala e nos fornecem informações na forma de expoentes auto-afins (DOTTO, 2003). Para descrever esse processo, duas funções são ora introduzidas: a largura da interface ( $W$ ) e a função de correlação altura-altura (HHC) (BARABASI; STANLEY, 1995). A variação estatística das alturas em uma superfície escala com a variação do comprimento conforme:

$$\Delta h \sim \Delta L^\alpha \left( \frac{h_n}{x_n^\alpha} \right) \text{(Equação 5)}$$

Onde  $x$  está relacionado ao tamanho da região a ser analisada,  $h$  é a altura naquela região e  $\alpha$  refere-se ao expoente de rugosidade. Na forma logarítmica, temos:

$$\log(\Delta h) \rightarrow \alpha \log(L) + \log\left(\frac{h_n}{x_n^\alpha}\right) \text{(Equação 6)}$$

Portanto, o coeficiente angular da curva, obtido pelo gráfico de  $\log(\Delta h)$  em função de  $\log(\Delta l)$ , nos permite estimar o valor de  $\alpha$ . O termo relacionado ao coeficiente linear relaciona-se às estruturas da superfície (DOTTO, 2003).

Os modelos que descrevem a formação de superfícies cujas partículas depositam-se aleatoriamente sob um substrato são os chamados modelos de deposição balística (DB). As partículas que se aproximam verticalmente do substrato ou de partículas vizinhas fixam-se, formando um novo perfil de geometria particular cujo comportamento evolui temporalmente.

O estudo das flutuações das alturas que formam estes perfis envolve análises de correlação entre elas. Portanto, as funções de correlação referem-se à forma com que a investigação estatística da variação das alturas é realizada. Neste trabalho utilizaremos uma função

baseada na largura da interface, que analisa a amostra na forma matricial.

A largura da interface ( $w$ ), então, definida como as flutuações de altura em matriz de tamanho  $L$ , é calculada por meio da Equação 7:

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \text{ (Equação 7)}$$

Onde  $h$  é a altura no ponto  $i$  e  $\bar{h}$  é a altura média para um tamanho  $L$ .

Analogamente à Equação 6, essa equação permite determinar o *expoente de rugosidade*, assumindo-se as similaridades:  $w(L) \sim \Delta h$  e  $L \sim \Delta l$ . Dessa forma:

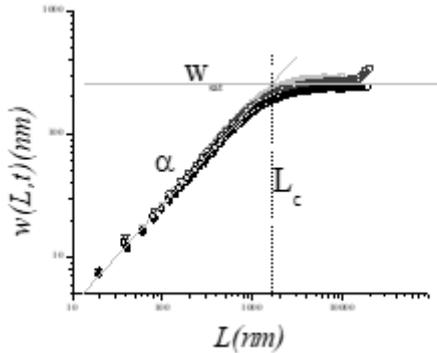
$$w(L) \sim L^\alpha \rightarrow \log w(L) \sim \alpha \log L \text{ (Equação 8)}$$

Em geral, valores do expoente de rugosidade (mencionado por alguns autores como expoente de Hurst, de sigla  $H$ ) próximos a  $\alpha \sim 1$  indicam superfícies mais “lisas” enquanto as mais rugosas giram em torno de  $\alpha \sim 0,5$ .

A Figura 11 apresenta um gráfico padrão obtido da largura da interface em função do comprimento lateral da matriz. A largura da interface aumenta gradativamente (região de inclinação), atingindo uma saturação da largura, ou valor de saturação ( $w_{sat}$ ). A interface entre as duas regiões, de inclinação e saturação (onde se pode definir esse platô de  $w_{sat}$ ), é definido o comprimento de correlação,  $L_c$ . A partir dessa distância, é possível dizer, metaforicamente, que as alturas “percebem-se” umas as outras, ou seja, estão correlacionadas.

O processo de evolução de rugosidade pode ser monitorado qualitativamente medindo-se a largura da interface como função do tempo onde se obtém o expoente de crescimento, através de inclinação.

Figura 11. Representações gráficas da largura da interface em função do comprimento<sup>1</sup>.



O expoente  $\beta$ , denominado *expoente de crescimento*, caracteriza a dependência temporal da dinâmica no processo de crescimento. Experimentalmente, esse expoente crítico é determinado avaliando-se a forma como os valores de saturação se alteram em função do tempo. Portanto:

$$w_{sat} \sim t^\beta \rightarrow \log w_{sat} \sim \beta \log t \quad (\text{Equação 9})$$

Segundo Dotto (2003), ao proceder a uma análise para diferentes larguras de sistemas, realizando procedimentos matemáticos conforme Barabasi e Stanley (1995) (BARABASI; STANLEY, 1995; DOTTO, 2003) o tempo de saturação irá escalar com o tamanho por um fator  $z$ , chamado de *expoente dinâmico*.

$$z = \frac{\alpha}{\beta} (\text{Equação 10})$$

Esse último termo mostra a relação entre os expoentes críticos  $\alpha$  e  $\beta$ , conforme Barabási e Stanley (1995), uma lei de escalas que relacione os três expoentes é válida para qualquer processo de crescimento que obedeça às relações de escalas.

---

<sup>1</sup> Na Figura 11 esquema da determinação do expoente de rugosidade ( $\alpha$ ), rugosidade de saturação ( $w_{sat}$ ) e comprimento de correlação ( $L_c$ ) de dados obtidos experimentalmente para imagens de tamanho lateral de  $10 \mu\text{m}$  da PA-6 exposta ao plasma por 100 min.

### 4.1.3 Modelos de Crescimento

Embora o “crescimento” de superfícies tenha recebido maior atenção da comunidade científica, processos como a corrosão, a erosão e a abrasão são igualmente importantes do ponto de vista industrial. Enquanto, no processo de deposição, a face do substrato mais exposta (ou mais alta) receberá maior fluxo de matéria acompanhado de crescimento mais rápido, no processo de erosão, essas alturas serão as primeiras a serem removidas e o serão de forma mais lenta.

Vários modelos de crescimento de superfícies são atualmente conhecidos, dos mais simples, baseados em deposição aleatória, até os mais complexos, como os modelos com direção preferencial ou modelos difusionais. Os modelos de deposição balística (DB) mais adequados aos processos de deposição simples, caso do Kardar-Parisi-Zhang (KPZ), é convertido a um modelo de erosão balística no qual o primeiro sítio preenchido encontrado pela partícula é aniquilado, sendo o modelo resultante pertence à classe de universalidade de Edwards-Wilkinson (EW)(MEAKIN, 1998).

Os modelos adaptados ao efeito de erosão e não ao efeito de deposição, devem considerar alguns fatores extras que descrevam de modo satisfatório o que se observa experimentalmente. O primeiro modelo surgido de experimentos com plasma, descrito por Petri et al. (1994) (PÉTRI et al., 1994) foi denominado de “*shadowing growth*”, traduzido como crescimento sombreado. O princípio básico proposto por esse modelo de crescimento seria de que a crista da superfície receberia um fluxo maior de radicais reativos se comparado aos vales, devido à sua altura e ao alcance em ângulo em relação ao plasma. No caso do crescimento por erosão, ocorre uma rápida supressão dos picos e, portanto, um alisamento da superfície. Nesse modelo, o parâmetro de crescimento estaria em torno de  $\beta=1$ . Mas a questão que emerge é: por que ocorre o novo aumento da rugosidade, mesmo após a superfície ter atingido uma relaxação?

Uma segunda abordagem foi então proposta por Zhao et al. (1999) (ZHAO et al., 1999), que modificou superfícies de silício (100) com plasma de  $CF_4$  obtendo expoentes de rugosidade em torno de  $\alpha=0,96\pm 0,06$  e de crescimento de  $\beta=0,91\pm 0,03$ , sugerindo um modelo de redistribuição do fluxo do gás reagente sobre a superfície devido às alterações morfológicas locais.

Nessa mesma linha, Drotar et al. (DROTAR et al., 2000) utilizou simulações de Monte Carlo para definir uma nova classe de universalidade na qual  $\alpha \approx \beta \approx z \approx 1$ . Segundo esse modelo, as

espécies de ataque possuem uma probabilidade de reação 0 (zero) quando colidem com a superfície pela primeira vez. Após esse primeiro contato, as espécies são ricocheteadas ou reemitidas, com maior probabilidade de reagirem sobre a superfície. O resultado é que as cristas, as alturas que recebem a maior parte das primeiras colisões, sofrerão menos do que as bases ou vales presentes na amostra. É o recebimento “tardio” de espécies em fluxo reemitido dos picos que faz com que a rugosidade permaneça em constante evolução.

Em estudo semelhante, Agarwal et al.(AGARWAL et al., 2001) expôs amostras de poliamida (Ultradel 912D) ao plasma de oxigênio com o intuito de verificar o comportamento de erosão em variações das condições de pressão, da potência da fonte de radiofrequência (RF) e do tempo de exposição. Em vez de avaliar o comportamento escalar da largura da interface ( $w(L)$ ) em função do comprimento lateral ( $L$ ), conforme a Equação 8, os autores avaliaram como o espectro de potência ( $P(k)$ ) escalava com um vetor de onda  $k$ . Segundo eles, existe um valor limite de rugosidade cujo perfil de crescimento ocorre de modo sublinear, irregular, onde  $\beta \sim 0,5$  podendo representar um comportamento randômico. Acima desse valor limite, em uma profundidade específica, no entanto, a rugosidade passa a obedecer a um curso linear, aumentando com o tempo e apresentando  $\beta=1$  (AGARWAL et al., 2001).

Recentemente, ao acompanhar a variação da rugosidade em paredes laterais, ocasionada por *etching* de um poliéster fluorado (FPE) usando plasma de oxigênio, Pani et al.(PANI *et al.*, 2006) mostraram que o aumento da pressão interna no reator de plasma resulta em um aumento do expoente de rugosidade ( $\alpha$ ). Igualmente, os autores afirmam que o crescimento pode estar baseado nos efeitos supracitados.

## 4.2.MATERIAIS E METODOLOGIA

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o polietileno de alta densidade (PEAD); o polipropileno (PP); a poliamida (PA6); e a poli(éter éter cetona) (PEEK); preparados na forma de filmes de (3 x 3cm), lavados com isopropanol e acondicionados em dessecador.

### 4.2.1 Tratamento por Plasma Frio DBD

As amostras foram fixadas em uma placa de vidro borossilicato de espessura de 1,2 mm (dielétrico) e centralizadas sobre o eletrodo inferior. A distância entre os eletrodos foi fixada em 4 mm. O Reator 2 –

UNL foi acionado com pressão interna de 5 mbar, alimentado por argônio. A potência de trabalho usada foi de 50 W. As amostras foram expostas ao plasma pelos períodos de 5, 10, 20, 30, 60, 80 e 100 minutos, sendo, em seguida, armazenadas em embalagens plásticas individuais.

#### **4.2.2 Caracterização das Amostras (Microscopias MEV e AFM)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com algumas das amostras do conjunto exposto ao plasma frio. Dessa forma, as amostras expostas por 5, 20, 60 e 100 minutos foram adaptadas a suportes específicos e recobertas com uma fina camada de ouro pelo menos 20 horas antes da verificação por microscopia. O feixe de elétrons foi ajustado para 8 kV, com ampliação de 5.000 vezes com escala de 5  $\mu\text{m}$ . As imagens obtidas são apresentadas na Figura 12, abaixo.

Para realizar a análise de microscopia de força atômica, no entanto, foram utilizadas as amostras referentes a todos os intervalos de tempo citados no item 4.2.1 acima. As micrografias foram realizadas em três regiões distintas, sendo que, em cada região foram obtidas quatro imagens, com tamanho lateral de 95, 40, 20 e 10  $\mu\text{m}$ . O maior número de regiões garante confiabilidade quanto à representação da morfologia real e, ao aplicarmos tratamento estatístico, garante-se atingir a rugosidade de saturação e estabelecer o modelo correto para o crescimento das superfícies poliméricas.

Na primeira etapa, as imagens são tratadas através do *software* WSxM (HORCAS et al., 2007) e, em seguida, são submetidas a tratamento por leis de escalas. A etapa seguinte consiste na aquisição de gráficos e análises de coeficientes e, por fim, a determinação dos expoentes críticos.

### **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta primeira etapa de discussão cabem algumas considerações. Observando-se as imagens de MEV apresentadas pela Figura 12 juntamente de outras imagens obtidas pelo grupo e reportadas (FELIX et al., 2017), é possível perceber que as espécies geradas pelo plasma atuam diferentemente a depender do polímero analisado. Os autores mostraram que, quando expostos às mesmas condições de plasma frio, o polietileno tereftalato (PET) apresenta uma erosão mais pronunciada e em menos tempo quando comparado ao PEEK. Esses dados foram

complementados com as imagens obtidas por AFM, nas quais o máximo de rugosidade e seu decaimento puderam ser modelados (atingido a  $w_{sat}$ ) adequadamente somente para o PET.

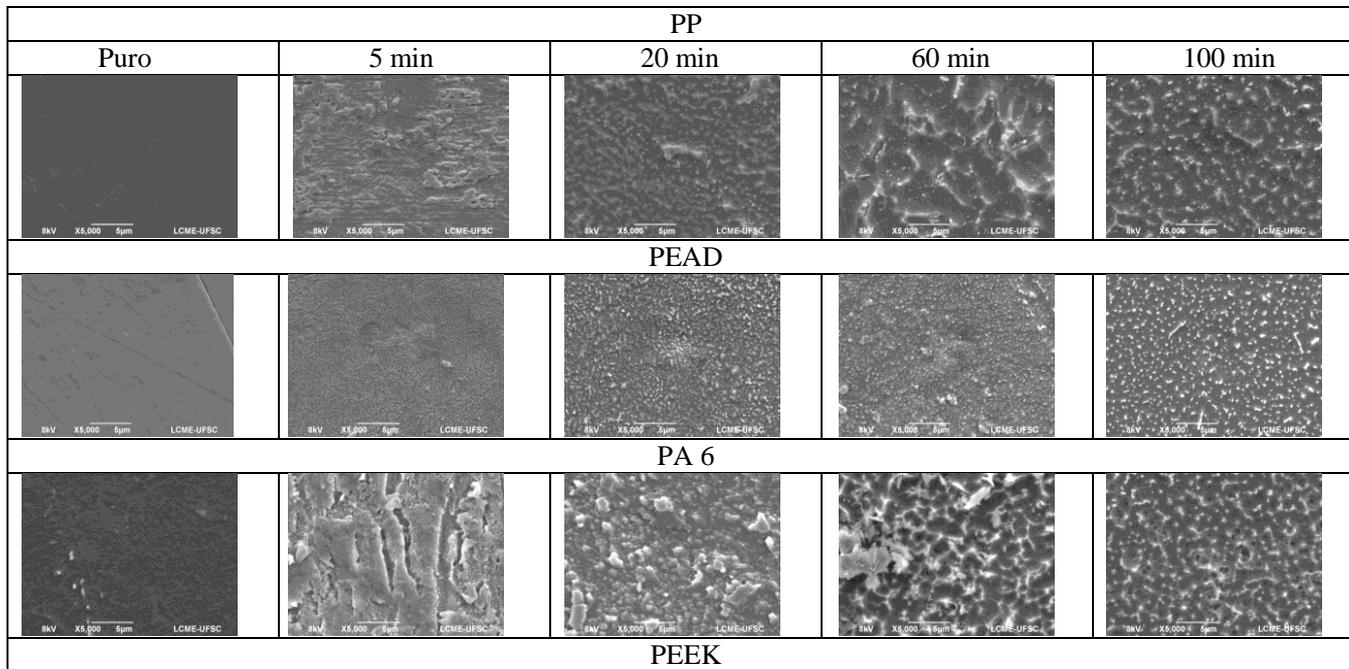
A taxa de degradação por *etching* em polímeros reflete a sensibilidade das unidades monoméricas quando expostas ao oxigênio e às outras espécies que colidem com a amostra. É importante lembrar, porém, que muitos polímeros apresentam reticulação de suas cadeias durante a exposição ao plasma, estabilizando, de certa forma, a superfície e prevenindo a erosão (FRIEDRICH; POHL; GAHDE, 1979).

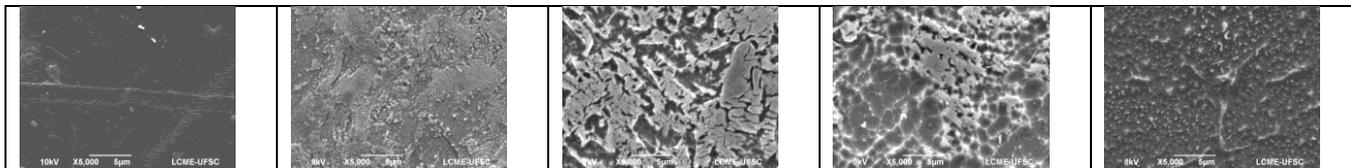
#### **4.3.1 Análises Microscópicas**

Imagens das amostras expostas ao plasma foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica.

Além da obtenção de perfis para análise estatística, o objetivo da obtenção de imagens por AFM foi auxiliar na dedução dos modelos de crescimento de forma confiável. Somente os dados de rugosidade não nos oferecem um panorama nítido acerca da evolução topográfica da amostra. Analogamente, as imagens de MEV complementam a elucidação dos eventos em escala microscópica.

Figura 12. Imagens de MEV para os polímeros tratados por plasma frio-DBD (65 W) (escala 5000x/5µm)





Uma primeira observação sobre as imagens de MEV, vistas na Figura 12, diz respeito às fragmentações sofridas por cada um dos materiais.

O PEAD apresenta erosão de forma mais sutil, em relação aos demais polímeros. Se observarmos os primeiros cinco minutos no PEAD, formam-se sobre sua superfície pequenos canais ou vales. A fragmentação da PA6 e do PEEK é mais grosseira, deixando grandes ilhas ou porções de material. Ao final dos 20 minutos, enquanto o PEAD e o PP apresentam sua superfície em relaxação, ou seja, mais homogênea, os outros polímeros ainda apresentam grandes picos em erosão.

A análise se limita em estimar a resistência à fragmentação, observando-se a persistência de ilhas e estruturas elevadas. Como exemplos bem distintos, o PEAD e o PEEK, cujo comportamento está relacionado intrinsecamente à natureza de suas ligações químicas e à consequente rigidez frente ao agente de ataque. Entre os materiais estudados, a resistência a nível visual pode ser ordenada como: PEAD<PP<PA6<PEEK.

Embora, pelas imagens de MEV, aparentemente o estágio de erosão sofrido seja único, a Figura 12 nos mostra que esse processo ocorre em estágios consecutivos. As imagens obtidas por AFM, apresentadas na Figura 13, e os gráficos da evolução da rugosidade, na Figura 14 (seção 4.3.2), corroboram o citado efeito. As imagens em 3D para o PP mostram como a topografia é alterada durante o período de exposição ao plasma, apresentando estágios de elevação (pontos claros) e relaxação (superfície escura) sucessivas.

O PP é um polímero que possui carbonos terciários ao longo de toda a cadeia da macromolécula. Ele apresenta um índice de cristalinidade elevado, de cerca 42,5%, conforme a Tabela 6. Observando as imagens em 3D na Figura 13 (a) e a Figura 14 (a) para as amostras em função do tempo, podemos fazer algumas observações sobre o crescimento de sua superfície:

- ✓ os pontos mais elevados da amostra original, pura, sofreriam maior ataque das espécies do plasma;
- ✓ a erosão ocorreria preferencialmente em pontos de menor organização ou não reticulados;
- ✓ a homogeneidade da superfície se dá num ponto máximo de reticulação ou ao atingir conformação de “*chemi-crystallization*” (após 10 minutos);
- ✓ as espécies continuam a atingir a superfície e a agressão se torna mais uniforme, pois a reticulação aumenta a organização

das cadeias e, conseqüentemente, a densidade. Importante notar a semelhança entre os picos e as distâncias da amostra em cinco min em comparação com aqueles das amostras de 20 minutos ou 60 minutos; e

- ✓ com aumento da densidade, maior é a resistência, portanto mais lento o processo de erosão. Nota-se na Fig. 14, que o segundo platô de rugosidade só foi atingido após 60 min de exposição.

Os vales entre os picos devem concentrar mais espécies reativas, conforme o modelo de reemissão proposto por Zhao (1999) e Drotar (2000). Como o plasma disponibiliza espécies reativas em caráter contínuo, sempre haverá profundidade sendo lapidada.

O PEAD é um polímero constituído basicamente de carbonos secundários, com um índice de cristalinidade de cerca de 49% (Tabela 6). Seguem algumas considerações sobre suas imagens em Fig.13(b) e perfil de rugosidade, conforme Figura 14 (b):

- ✓ A primeira etapa de degradação mais rápida, assim como para o PP, nos dá indícios de uma camada menos organizada, ou seja, de erosão mais “facilitada”. A formação desses picos pode estar acompanhando o relevo da amostra pura;
- ✓ a degradação após esta primeira fase parece mais homogênea, sem picos secundários de rugosidade. Entre 10 e 30 minutos, a rugosidade continua a crescer, mas de forma mais linear;
- ✓ a camada reticulada é, então, eliminada em cerca de 50 minutos, iniciando-se uma segunda fase de degradação; e
- ✓ a estrutura final obtida em 100 minutos constitui-se de regiões de aglomerados montanhosos, o que sugere maior rigidez.

As rugosidades para o PP e para o PEAD mostram que a organização ou orientação das cadeias de até cerca de 80 nm é diferente da organização em maior profundidade. Esse talvez seja o resultado da maior cristalinidade ou de porções mais constantes de polímeros organizados.

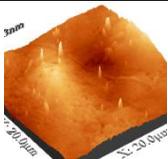
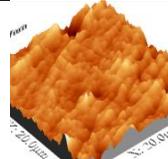
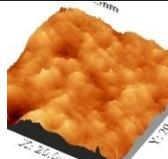
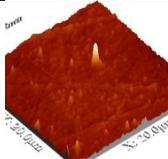
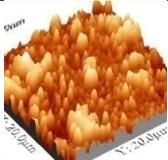
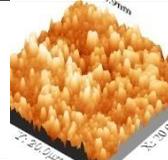
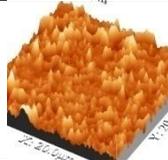
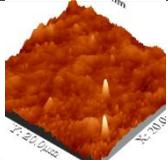
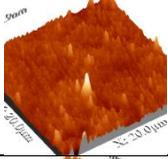
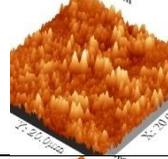
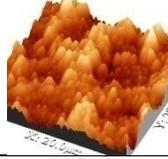
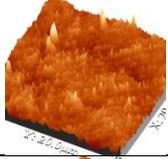
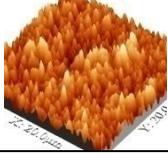
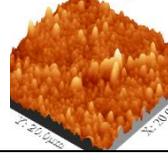
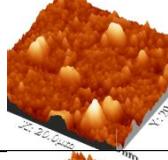
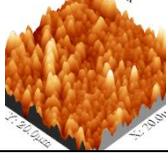
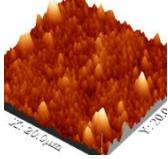
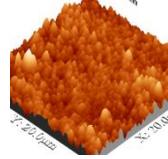
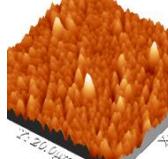
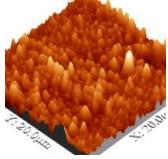
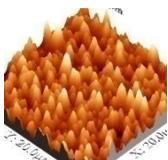
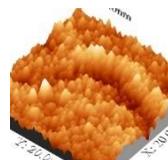
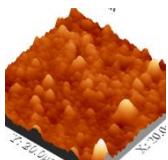
A unidade monomérica da poliamida possui um grupo amida seguido por uma cadeia alifática de cinco carbonos. A baixa cristalinidade (14,7%) (Tabela 6) favorece a erosão, confirmado pelo valor final de rugosidade de quase 270 nm, conforme a Figura 14(c). Conforme verificado para os demais polímeros, até os 20 e 30 minutos de exposição ao plasma, a primeira camada eliminada é aquela mais fragilizada, estruturalmente menos definida. Seguem algumas observações:

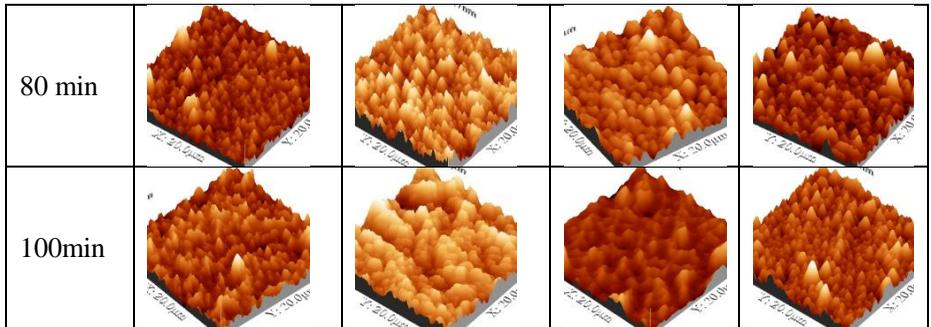
- ✓ aos primeiros cinco minutos percebe-se a diferença entre a densidade superior da PA6 em relação ao PP e à PEAD. Apenas alguns picos baixos são formados;
- ✓ o decréscimo da rugosidade se dá aos 20 minutos e, aos 30 minutos, é possível perceber que os picos mantêm um alinhamento incomum, mesmo após o processo de erosão. Portanto, não é possível correlacionar à nova possível reorientação, já que, neste ponto, a profundidade da erosão não supera algumas dezenas de nanômetros;
- ✓ aos 60 minutos nota-se, novamente, a semelhança entre os picos, sua homogeneidade de formatos e alturas, confirmando que existem diferenças entre a camada mais externa e o *bulk* da amostra.
- ✓ Aos 100 minutos, chega-se, novamente, a uma estabilização do crescimento, que atribuímos à estrutura reticulada alcançada. Interessante notar que, talvez devido à maior densidade do material se formam “bolsões” de espécies reativas, como se houvesse uma concentração bem localizada de íons e radicais oriundos do fluxo do plasma. Esse comportamento é melhor visualizado nas amostras a 60 e 100 minutos obtidas por MEV (conforme Figura 12). Nas amostras de MEV da PA6 a 100 minutos, ainda é possível observar a presença de bolhas de ar na superfície do filme.

A policetona apresenta a maior densidade de empacotamento e índice de cristalinidade na casa dos 30% (conforme tabela 6) e é considerada um dos materiais mais resistentes atualmente empregados na indústria. Sua unidade monomérica constitui-se de anéis aromáticos unidos por ligações com o oxigênio alternadas com grupos carbonila. De suas imagens e perfis de rugosidade, presentes nas Figuras 13 (d) e 14 (d), respectivamente, algumas observações:

- ✓ a primeira camada é eliminada com a erosão após somente cerca de 35 minutos e um segundo estágio próximo de 100 minutos de exposição, reflexo direto de resistência química e física superiores;
- ✓ Uma semelhança com a estrutura da PA6 é notada. A presença de pequenos bolsões, talvez concentração de espécies reativas, confirmando que a densidade do material não favorece a reatividade nem o fluxo destas espécies e conseqüentemente a erosão.

Figura 13. Imagens de AFM em 3D para os polímeros tratados por plasma frio-DBD (65 W).

	a) Polipropileno	(b) Polietileno alta densidade	(c) Poliamida-6	(d) Poli(éter éter cetona)
Puro				
5 min				
10 min				
20 min				
30 min				
60 min				



Uma característica de determinados polímeros é a possibilidade de se fragmentar em pequenas unidades, de baixa distribuição de massa molar. Após a erosão da camada mais externa, esta possibilidade parece fazer diferença na erosão quase linear em função do tempo, verificada para o PP, PEAD e para a PA6. Infelizmente, neste trabalho não foi possível avaliar a massa molar dos polímeros antes ou durante o tratamento.

A reticulação, fenômeno inevitável nos processos de erosão provocados por plasma, pode ser a responsável pelo efeito de blindagem das espécies reativas e da homogeneidade em baixos valores de rugosidade observados para todos os polímeros.

A partir do que se percebe nas imagens, é razoável a busca por alguma explicação baseada nas propriedades físicas dos materiais estudados. Por esse motivo, a Tabela 6 apresenta os valores de algumas das propriedades que, normalmente, são consultadas para justificar determinados efeitos em polímeros.

A cristalinidade dos materiais, uma medida da organização das macromoléculas, não parece ter relação com o que ocorre na interface com o plasma, pelo menos nos primeiros 30 minutos. No entanto, a densidade, uma propriedade intensiva e característica do empacotamento do material, parece acompanhar as modificações percebidas. Dentre os polímeros, o PEEK apresentou maior resistência com valor de densidade superior de  $1,26 \text{ g/cm}^3$ . Segundo Hattori e Ito (2011), a resistência à cavitação, abrasão e ao stress mecânico estão, de fato, relacionados à densidade dos materiais tanto metálicos quanto poliméricos.

Tabela 6. Dados coletados e/ou determinados para os polímeros.

	PEAD	PP	PS	PA 6	PEEK
Índice de cristalinidade (%)	49,5	42,5	47,1	<sup>a</sup> 50	33,5
<sup>a</sup> Dureza (escala R)	50-70	90	130	119	126
<sup>a</sup> Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,98	0,90	1,0	1,13	1,26
<sup>b</sup> Constante dielétrica	2,3-2,4	2,5	2,5	3,6	3,3
Temperatura de transição vítrea (Tg) (°C)	<sup>b</sup> -123	<sup>b</sup> 6,0	97,4	52	153,84

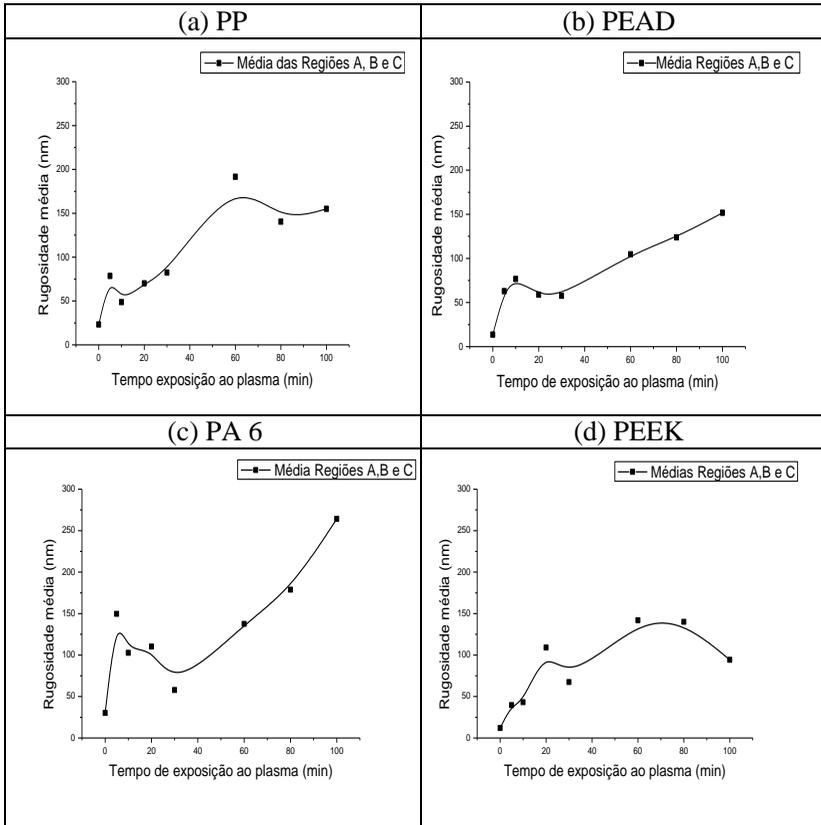
<sup>a</sup>Dados reportados em Polymer Data Handbook, 1999.

<sup>b</sup>Dados obtidos de [www.professionalplastics.com](http://www.professionalplastics.com) – (Acesso em: 21 jun. 2016)

#### 4.3.2 Leis de Escalas

A primeira análise diz respeito a variação da rugosidade em função do tratamento por plasma frio. Os valores de rugosidade média foram identificados para cada uma das três regiões (A, B e C) com o auxílio do *software* *WSxM* descrito no item 4.2.2. A Figura 14 apresenta os gráficos de rugosidade (rms) em função do tempo da exposição ao plasma para cada polímero.

Figura 14. Gráficos de rugosidade (nm) em função do tempo (min) de exposição ao plasma em polímeros.



Os polímeros analisados se assemelham quanto ao perfil de rugosidade. Os perfis sugerem que a erosão causada pela exposição ao plasma ocorre em períodos, como se os fragmentos estivessem sendo eliminados em camadas. É possível identificar uma etapa, bem característica imediatamente após o início da exposição, aos primeiros 20-30 minutos para as poliolefinas, e acerca de 30-40 minutos para a PA6 e PEEK. Após, ocorre uma segunda etapa para o PPE para o PEEK. O PEAD e a PA6 parecem ter seu crescimento mais homogêneo, apresentando somente uma etapa de decréscimo de rugosidade.

De uma forma geral, a fração mais superficial do material que sofre erosão nos primeiros 20-30 minutos de exposição ao plasma

parece ser distinta do *bulk* da amostra polimérica. Essa pequena fração superficial parece apresentar menor resistência ao ataque, já que, logo aos primeiros minutos, apresenta acréscimo brusco da rugosidade, estimado pela inclinação da porção inicial da curva. Após essa primeira etapa, a rugosidade continua a aumentar para todas as amostras.

O crescimento da superfície, acompanhado pelas variações de rugosidade na Figura 14, não cessa após determinado período de exposição ao plasma. A hipótese mais razoável parece envolver a distância entre os eletrodos e, conseqüentemente, o alcance das espécies reativas produzidas e consumidas ininterruptamente.

A partir do tratamento estatístico baseado em leis de escalas, obtiveram-se os valores de saturação ( $w_{sat}$ ), comprimentos de correlação ( $L_c$ ) e expoentes de rugosidade ( $\alpha$ ). Esses dados são apresentados na Tabela 7. Os gráficos log-log da rugosidade em função do tempo, obedecendo à Equação 9 são apresentados na Figura 15.

Tabela 7. Valores de saturação ( $w_{sat}$ ), comprimento de correlação ( $L_c$ ) e expoente de rugosidade ( $\alpha$ ), e os respectivos valores de erro, para amostras de polímeros expostas ao plasma frio.

PP	$w_{sat}$ (erro)	$L_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$ (erro)
Puro	16 (8,4)	5,0	0,70 (0,005)
5 min	75,6 (13,5)	1,0	0,76 (0,005)
10 min	57,7 (15,46)	1,3	0,68 (0,008)
20 min	66,0 (5,05)	1,0	0,71 (0,008)
30 min	78 (7,55)	1,0	0,70 (0,009)
60 min	161,5 (17,6)	1,3	0,75 (0,006)
80 min	131,45 (17,1)	1,5	0,74 (0,008)
100 min	152,6 (15,65)	1,6	0,73 (0,008)
PEAD			
Puro	11,2 (3,0)	1,4	0,71 (0,006)
5 min	76,7 (19,0)	1,05	0,71 (0,007)
10 min	81,7 (15,15)	0,9	0,67 (0,01)
20 min	54,7 (8,75)	0,95	0,70 (0,008)
30 min	48 (11,5)	0,7	0,74 (0,007)
60 min	103,3 (12,2)	1,55	0,74 (0,005)
80 min	113 (16,96)	1,65	0,70 (0,004)
100 min	138,6 (20,8)	1,80	0,70 (0,004)
PA 6			
Puro	22,5 (4,45)	1,1	0,70 (0,004)

5 min	129 (1,4)	1,4	0,76 (0,007)
10 min	84,05 (2,16)	2,2	0,74 (0,006)
20 min	139,25 (1,3)	1,3	0,78 (0,005)
30 min	62 (1,1)	1,1	0,68 (0,012)
60 min	126 (1,2)	1,2	0,80 (0,004)
80 min	175,1 (1,66)	1,65	0,77 (0,003)
100 min	278 (1,65)	1,6	0,80 (0,006)
PEEK			
Puro	10,6 (2,2)	0,8	0,60 (0,01)
5 min	36 (8,2)	0,9	0,72 (0,008)
10 min	25,5 (8,8)	0,6	0,68 (0,008)
20 min	108 (17,6)	1,3	0,73 (0,009)
30 min	37 (6,0)	1,0	0,71 (0,006)
60 min	136,55 (20,15)	1,7	0,74 (0,007)
80 min	139 (9,95)	1,5	0,77 (0,006)
100 min	84 (1,0)	1,0	0,78 (0,005)

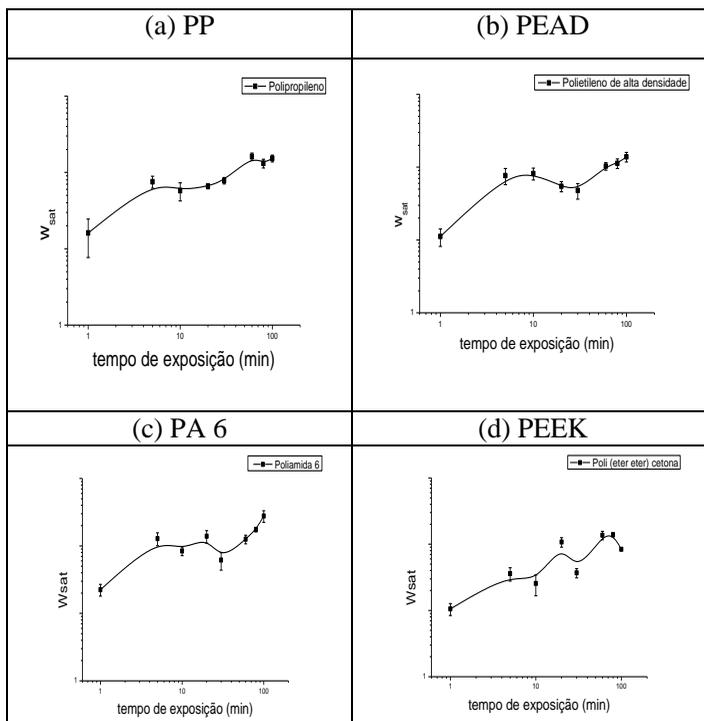
É possível perceber que para amostras puras, os valores de  $L_c$  em geral são altos devido ao caráter mais “soft” ou “liso” das amostras, resultado das maiores distâncias entre as alturas, destaque para a amostra de polipropileno, cujo comprimento de correlação inicial chega a 5  $\mu\text{m}$ . Porém, ao passar do tempo, com aumento do número destes picos, o  $L_c$  apresentou grande variações.

Os valores do expoente de rugosidade ( $\alpha$ ) apresentados na Tabela 7 estiveram, para todos os polímeros, em torno de  $0,70 < \alpha < 0,76$  considerando os erros associados.

Os valores de saturação ( $w_{\text{sat}}$ ) em função do tempo de exposição, assim como o comportamento da rugosidade, também apresentam crescimento refletido pelas inclinações sucessivas apesar de um comportamento dinâmico não linear, conforme mostra a Figura 14.

Os perfis nos mostram que o crescimento ocorre de forma correlacionada e que o processo de formação da superfície é uniforme e semelhante para as poliolefinas, conforme Figura 15, trechos (a) e (b), em contraste com a PA6 e o PEEK, vistos também na Figura 15, trechos (c) e (d).

Figura 15. Gráficos log-log de rugosidade de saturação ( $w_{sat}$ ) em função do tempo de exposição ao plasma (min) para os polímeros.



O PP e o PEAD apresentam uma pequena variação inicial do expoente de rugosidade, porém são praticamente constantes de forma geral. Em contraste, a PA6 e o PEEK apresentam esse valor levemente maior com o passar do tempo, chegando próximo de  $\alpha \sim 0,8$ . Comparativamente, representam superfícies mais “lisas” do que observado para o PP/PEAD. Portanto, quando a rugosidade de saturação evolui positivamente conforme o tempo de ataque, é possível estabelecer uma dinâmica e, conseqüentemente, um valor de  $\beta$ . O expoente de crescimento pode ser estimado analisando-se a rugosidade de saturação em função do tempo, considerando somente a inclinação da curva  $w_{sat}$  em função do tempo, em escala log, na Figura 15, conforme a Equação 9. A análise feita através desses perfis nos fornece valores de  $\beta$  entre  $0,84 < \beta < 1,2$ . A Tabela 8 lista os expoentes críticos obtidos pelo tratamento estatístico:

Tabela 8. Dados de expoente de rugosidade e crescimento para polímeros expostos ao plasma frio.

Substrato	$\alpha (H)$	$\beta$	$z$
PP	0,73	0,93	0,78
PEAD	0,71	1,2	0,60
PA 6	0,76	1,06	0,70
PEEK	0,72	0,85	0,85

Portanto, os valores médios determinados a partir dos dados experimentais foram:  $\alpha \sim 0,73$ ,  $\beta \sim 1,0$  e  $z \sim 0,75$ . Os dados estatísticos das superfícies das amostras de PP, PEAD, PA6 e PEEK aqui estudadas sugerem consistência com comportamento escalar auto-afim, porém a evolução do comprimento de correlação não pôde ser completamente elucidada utilizando-se os modelos atuais encontrados na literatura que sugerem que o termo referente ao comprimento de correlação ( $L_c$ ) se apresenta crescente durante todo o período de exposição.

Os parâmetros encontrados por Agarwal et al. (2001) foram  $\alpha \sim 0,6 \pm 0,1$  e  $\beta \sim 1,0$  para uma poliamida, portanto, são valores semelhantes aos resultados obtidos por nosso grupo nos ensaios com PP, PEAD e a PA6.

O comportamento sublinear da rugosidade ao início da exposição, verificado por Agarwal et al. (2001) também foi identificado neste trabalho. Os valores apresentados na Figura 14 mostram que, com exceção do PEEK, a partir de determinado valor de rugosidade (ou profundidade) a dinâmica de crescimento apresenta maior linearidade com o tempo.

Conforme mencionado previamente, há alguns candidatos a modelo, com resultados satisfatoriamente próximos aos obtidos, com relação ao expoente que avalia a dinâmica de crescimento,  $\beta$ .

De acordo com a Eq.10, este termo é conhecido como a razão entre os expoentes de rugosidade sobre expoente de crescimento, apresentado na Tabela 8. Os valores de expoente dinâmico,  $z$ , não são apresentados pelas referências utilizadas neste trabalho, portanto são somente indicados para trabalhos futuros.

Considerando-se o caráter aleatório do processo de erosão e a alimentação incessante de espécies reativas no processo característico do plasma frio, podemos concluir que há um efeito sinérgico entre os dois modelos previamente apresentados, “*shadowing growth*”, proposto por

Petri et al. (1994) e o de redistribuição de espécies reativas, proposto por Drotar et al. (2000).

Os resultados obtidos neste trabalho possuem fundamentação empírica sólida e confiável, justificando a necessidade da busca de modelos adequados e que representem satisfatoriamente os dados experimentais obtidos. A grande maioria dos modelos propostos considera a erosão de retículos cristalinos de natureza completamente diferente dos materiais formados por macromoléculas, sendo esperado, portanto que sejam modelos distintos.

Uma boa aproximação, porém, pode ser feita ao considerarmos os modelos de *shadowing* e o de redistribuição de espécies ativas devido às colisões entre as alturas e as diferenças morfológicas resultantes.

#### 4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS

O processo de erosão dos polímeros PP e PEAD, principalmente durante os primeiros minutos de plasma, mostraram-se mais sutis se comparado a PA6 e ao PEEK, cujos fragmentos parecem deixar a superfície em porções maiores, formando ilhas e aglomerados como resultado.

Analisando a erosão causada pelo plasma, por meio das imagens de MEV é possível estabelecer uma sequência de resistência ao plasma: PEAD < PP < PA < PEEK. Das propriedades investigadas, a densidade pode ser apontada como principal responsável pela rigidez observada. Os sítios mais “rígidos” exigem maior energia e não são removidos da superfície com facilidade, denominados em leis de escala como a *quenched noise* (BULDYREV et al., 1992).

Os valores dos expoentes de rugosidade e crescimento obtidos para os polímeros expostos ao plasma frio foram de  $\alpha \sim 0,73 \pm 0,2$  e  $\beta \sim 1,0 \pm 0,1$ . Apesar de apresentarem comportamento escalar auto-afim, atualmente não há um modelo que aborde os fatores particulares relativos a erosão produzida por plasma frio.

Trabalhos recentes conferem uma boa aproximação considerando os modelos de *shadowing* e o de redistribuição de espécies ativas, porém, ainda existem muitas considerações a serem feitas na busca de um modelo para o crescimento de superfícies promovido por plasma frio.



## 5 RESTAURAÇÃO HIDROFÓBICA (RH)

### 5.1 INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVO

Os polímeros são extremamente versáteis devido às suas propriedades mecânicas, porém, geralmente apresentam baixa reatividade química e energia de superfície. A técnica de plasma frio permite incrementar a componente polar de determinadas superfícies, um termo relacionado às interações polares e ligações hidrogênio e que contribui diretamente na estimativa de energia de superfície (FOWKES, 1964; OWENS; WENDT, 1969). O acréscimo da componente polar, no entanto, apresenta curta duração devido ao efeito de envelhecimento ou restauração hidrofóbica (RH) (EGITTO; MATIENZO, 1994; EVERAERT; VAN DER MEI; BUSSCHER, 1996; MORRA et al., 1990; NOVAK; POLLAK; CHODAK, 2006; VAN DER MEI et al., 1991) principalmente em polímeros. Este efeito se manifesta pela recuperação gradativa das propriedades de molhabilidade originais do material.

O acompanhamento da variação do ângulo de contato estático (Equação 1 do Capítulo 3) tem sido amplamente utilizado como ferramenta primária na demonstração do efeito de restauração em polímeros. Medidas de ângulo de contato realizadas imediatamente após a aplicação de plasma em amostras de polímero em geral mostram um decaimento brusco de até 80% do valor inicial (GARBASSI et al., 1989; WANKE et al., 2012), seguido de um acréscimo exponencial com o tempo, atingindo um novo patamar de estabilização que nem sempre coincide com o valor de ângulo de contato do material original (BORMASHENKO; CHANIEL; GRYNIOV, 2013; LI et al., 2012; MORENT et al., 2007; OCHIELLO et al., 1992). Além disso, alterações morfológicas promovidas pelo plasma têm sido objeto de estudos de vários grupos para diferentes matrizes poliméricas (BACHAROUCHE et al., 2013; CHEN; LINDNER, 2007; EDDINGTON; PUCCINELLI; BEEBE, 2006; KIM et al., 2001; PINTO et al., 2010).

O norte-americano Irving Langmuir (1938) (LANGMUIR, 1938) talvez tenha sido o primeiro pesquisador a perceber tal efeito e ter relacionado com a restauração hidrofóbica. Em seus ensaios com sais de ácido esteárico, ele verificou como grupos hidrofílicos (ou dipolos ou cargas iônicas) sofriam reorientação na superfície e causavam mudanças nas propriedades dos filmes. Dos experimentos de Langmuir, tem-se que moléculas de fases líquidas de diferentes polaridades tendem a sofrer reorientação para minimizar o contato entre si. No caso de materiais de

maior complexidade estrutural, Sharma e Yasuda (1981) realizaram estudos com polipropileno e observaram que, em hidrogéis mais “rígidos”, os grupos hidrofílicos não rotacionam tão rápido e que essa reorientação é dirigida pela forte interação entre a água e os grupos hidrofílicos da macromolécula.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura para os mais variados materiais poliméricos relacionam a RH à formação de fragmentos de baixa massa molar desses polímeros e, principalmente, à presença de grupos hidrofílicos oriundos da oxidação da superfície. Essas espécies teriam a capacidade de sofrer reorientação ou até mesmo deixar a superfície durante o envelhecimento.

Segundo Lawton et al. (2005), a taxa e a extensão da restauração hidrofóbica podem ser influenciadas por fatores como temperatura (OCHIELLO et al., 1992; PASCUAL et al., 2008), tempo de exposição ao plasma (BORCIA; PUNGA; BORCIA, 2014; BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004a); tipo de gás utilizado no tratamento (MORENT *et al.*, 2007), tensão utilizada na descarga (LIM et al., 2001) e atmosfera de armazenamento após a exposição (BACHAROUCHE et al., 2013). Vandencastele e Reniers (2010) mostraram, inclusive, que amostras de polietileno tereftalato (PET) expostas a plasma de CO<sub>2</sub> e envelhecidas em água apresentam alteração do ângulo de contato praticamente nula. Borcia et al. (2014) analisou a variação do ângulo de contato inicial ( $\Delta(\theta)$ ) imediatamente após o plasma, com a variação da quantidade de grupos contendo oxigênio ( $\Delta(O/C)$ ). Comparando uma polisulfona (PSU), que apresentou uma diferença de 31° devido a um incremento de  $\Delta(O/C)$  de 109% na quantidade de oxigênio, e o PET, com uma diferença de 32° devido a  $\Delta(O/C)$  de somente 13% de oxigênio, percebe-se que as duas grandezas nem sempre estão relacionadas.

Questiona-se, e então: será que esses pequenos acréscimos de grupos hidrofílicos na superfície são os principais responsáveis pelo aumento brusco da energia de superfície e a força motriz para o restauro da hidrofobicidade em macromoléculas tão complexas?

Há uma ampla área de estudos que analisa o comportamento de materiais que, segundo Faraday (1839) “retêm o momento dielétrico após a aplicação de um campo externo ter sido reduzido a zero”. Esses materiais são chamados *electrets*, corpos dotados de momentos elétricos permanentes ou dielétricos permanentemente eletrizados (FILHO, 2013). Observações iniciais na área utilizando materiais poliméricos datam de 1732 (GRAY, 1732), mas somente em 1892, Heaviside (HEAVISIDE, 1892) batizou esses materiais como *electrets*, tendo sido

estudados, posteriormente, por diversos pesquisadores. A eletrização do material ou a eletrificação superficial pode ser induzida de várias formas, incluindo-se a utilização de elétrons de alta energia (FOWLER, 1956; ZIARI; MALLEM; SAHLI, 2015); de descargas corona (DAS-GUPTA, 1989; GIACOMETTI; OLIVEIRA, 1992); e de aquecimento/refrigeração acompanhado de mudança de fases e contatos líquidos(CHUDLEIGH, 1972).

O estudo da restauração hidrofóbica em superfícies pode ser abordado em termos de resistividade ao se compreender que materiais podem interagir com a corrente elétrica de diferentes formas. A permissividade elétrica de um material pode ser estimada avaliando-se sua constante dielétrica. Esta propriedade mede a habilidade de um material isolante em sofrer polarização em resposta a uma corrente aplicada. Fisicamente, quanto maior a polarização sofrida pelo material maior será sua constante dielétrica (AHMAD, 2012), entretanto, materiais que possuem grupos polares como, por exemplo, o polimetil metacrilato (PMMA), o policloreto de vinila (PVC) e a poliamida (PA), tendem a apresentar menor resistência à passagem de corrente elétrica e, portanto, maiores valores de constante dielétrica. Analogamente, materiais que contêm majoritariamente grupos não polares como, por exemplo, o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e a maioria dos fluoropolímeros, conferem maior resistência à passagem de corrente (AHMAD, 2012).

MacDonald e Fallone (MACDONALD; FALLONE, 1993) analisaram os efeitos dos raios X em amostras de PET e PTFE e observaram que, ao final de 50 dias, o PET restaurou cerca de 40% do potencial de superfície original, enquanto o PTFE restaurou somente 15%. Eles relacionaram essas diferenças à maior hidrofobicidade do PTFE e à menor capacidade de perda da carga acumulada, ou seja, materiais que apresentam maior resistividade interna (maior rigidez dielétrica) funcionariam como “armazenadores” de cargas a longo prazo. Constataram que, de fato, polímeros de maior resistividade – de caráter mais isolante – conservam mais o potencial na superfície. A capacidade de sofrer *essequencing* tem relação com o caráter condutor/isolante do material e com a magnitude da corrente ou tensão aplicada. Dessa forma, a corrente induzida no material e como ela é administrada internamente, depende da natureza química do material isolante e também se reflete no potencial observado na superfície.

O decaimento dessa condutividade ou o “descarregamento” pode ser estimado analisando-se o potencial ou a carga na superfície, através de Microscopia de Força de Prova por Kelvin, ou *Kelvin Probe Force*

*Microscopy*, KPFMou até mesmo através de medidas de ângulo de contato.

Ou seja, em resumo, é possível descrever alguns possíveis fatores responsáveis pelo retorno da hidrofobicidade em polímeros (FRIEDRICH et al., 2008; OWEN et al., 1988), são eles: (i) resistividade do material; (ii) reorientação e neutralização dos grupos hidrofílicos da superfície; (iii) alterações na topografia da superfície; e (iv) decaimento do potencial (tempo de relaxação) acumulado no material.

Então durante o restauro da hidrofobicidade, teríamos um efeito sinérgico entre o decaimento do potencial na superfície e a mobilidade/neutralização dos fragmentos extras na superfície resultado da oxidação.

Algumas relações matemáticas descrevem de forma satisfatória a curva cinética do processo de restauração observado para os polímeros. Bacharouche et al.(BACHAROUCHE *et al.*, 2013) definiram uma função exponencial para o comportamento do polidimetilsiloxano (PDMS) (Equação 11), onde  $\theta_0$  é o ângulo de contato inicial em  $t_0$ ,  $\theta_\infty$  é o valor do ângulo no platô da restauração e  $\tau$  é o tempo característico do processo. Mais tarde, Bormashenko et al.(BORMASHENKO et al., 2015) propôs uma relação semelhante (vista na Equação 12) para o processo, usando polietileno de baixa densidade (LDPE) imerso em líquidos com diferentes polaridades, sendo os parâmetros  $\tilde{\theta}$ ,  $\tau$  e  $\theta_{sat}$  obtidos do tratamento gráfico dos dados. Neste caso,  $\theta_{sat}$  é o ângulo no platô da curva exponencial, valor similar ao  $\theta_\infty$ .

$$\theta(t) = \pi(\theta_0 - \theta_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \theta_\infty \text{ (Equação 11)}$$

$$\theta(t) = \tilde{\theta} - \tilde{\theta} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \theta_0 \text{ (Equação 12)}$$

$$\theta_{sat} = \tilde{\theta} + \theta_0 \text{ (Equação 13)}$$

Mortazavi e Nosonovsky (MORTAZAVI; NOSONOVSKY, 2012) propuseram uma relação simples (Equação 14) que nos permite obter rapidamente  $R$ , o grau de restauro final, a partir dos termos  $\theta_u$  e  $\theta_L$ , ângulo da superfície não tratada e no platô da restauração, respectivamente.

$$R = \frac{(\theta_u - \theta_L)}{(\theta_u - \theta_0)} \times 100 \text{ (Equação 14)}$$

O objetivo deste capítulo, conforme mencionado no Capítulo

1, foi avaliar o comportamento de restauro da hidrofobicidade de diferentes polímeros após o tratamento por plasma, acompanhando o ângulo de contato estático com o tempo e com a temperatura de envelhecimento definindo os parâmetros que regulam o fenômeno. Além disso, trata-se de analisar a composição química na superfície pós restauração hidrofóbica.

## 5.2 MATERIAIS E METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram o polietileno de alta densidade (PEAD); o poliestireno (PS); apoliâmida 6 (PA6); e a poli (éter éter cetona) (PEEK). Os filmes foram cortados em peças de 30mm x30mm, com espessura final entre 200 e 250 $\mu$ m. Após, foram lavados com água destilada e isopropanol e acondicionados em dessecador.

### 5.2.1 Tratamento por Plasma Frio-DBD

Os filmes foram fixados sobre a placa de petri e centralizados entre os eletrodos. Após, procedeu-se a despressurização do reator por cerca de uma hora e meia. Atingida a pressão desejada, de aproximadamente 0,02 mbar, argônio foi inserido ao reator até a pressão de trabalho de 10mbar e mantido sob fluxo constante. O plasma frio gerado no modelo de Reator 2 (UNL, visto no Capítulo 3) operou ainda com a distância entre os eletrodos de 3 mm e potência de 100 W.

Para avaliar o efeito do tempo de exposição, um conjunto de amostras foi tratado durante 60 segundos e outro conjunto a 600 segundos, ambos mantidos em estufa de convecção a 25°C durante o período de 30 dias. Estes intervalos de tempo foram escolhidos para avaliar a restauração em amostras com baixa ou nenhuma erosão (60 s) e com razoável erosão (600 s). Adicionalmente, mais um conjunto foi exposto a 600 segundos e mantidos a 65°C em estufa durante o envelhecimento, para avaliar o efeito cinético da temperatura no fenômeno de restauração.

### 5.2.2 Análise de Ângulo de Contato Estático

O envelhecimento foi acompanhado através de análises de ângulo de contato, durante 30 dias. Cada amostra foi retirada da estufa cerca de 10 minutos antes das medidas para que não houvesse interferência no volume da gota.

A medida do ângulo de contato da amostra pura foi feita depositando-se cinco gotas de água ultrapura, de volume fixado em 10  $\mu\text{L}$ , ajustando-se manualmente a posição da ocular à linha base e observando-se o ângulo de acordo com o contorno da gota. Para as amostras tratadas, no entanto, foram depositadas três gotas de água ultrapura. A primeira medida da amostra exposta ao plasma foi realizada em até cinco minutos após a descarga. As medidas subsequentes foram realizadas a 24, 120, 240, 480 e 720 horas após a exposição ao plasma.

Com relação às medidas na superfície, utilizou-se um goniômetro Rame-Hart, modelo 10000-230, com micro seringa manual, em ambiente com temperatura controlada em 22°C. Já as análises da composição química na superfície foram realizadas com a amostra pós envelhecimento a 65°C utilizando um equipamento de espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Esses dois equipamentos estão localizados no CEFITEC, na Universidade Nova de Lisboa, em Portugal.

A fim de relacionar o comportamento observado na restauração hidrofóbica com as propriedades do material, análises de difração de raios X foram realizadas junto a Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, a técnica juntamente daquelas referentes à determinação do ângulo de contato e à análise da composição química na superfície foram descritas anteriormente no Capítulo 3.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

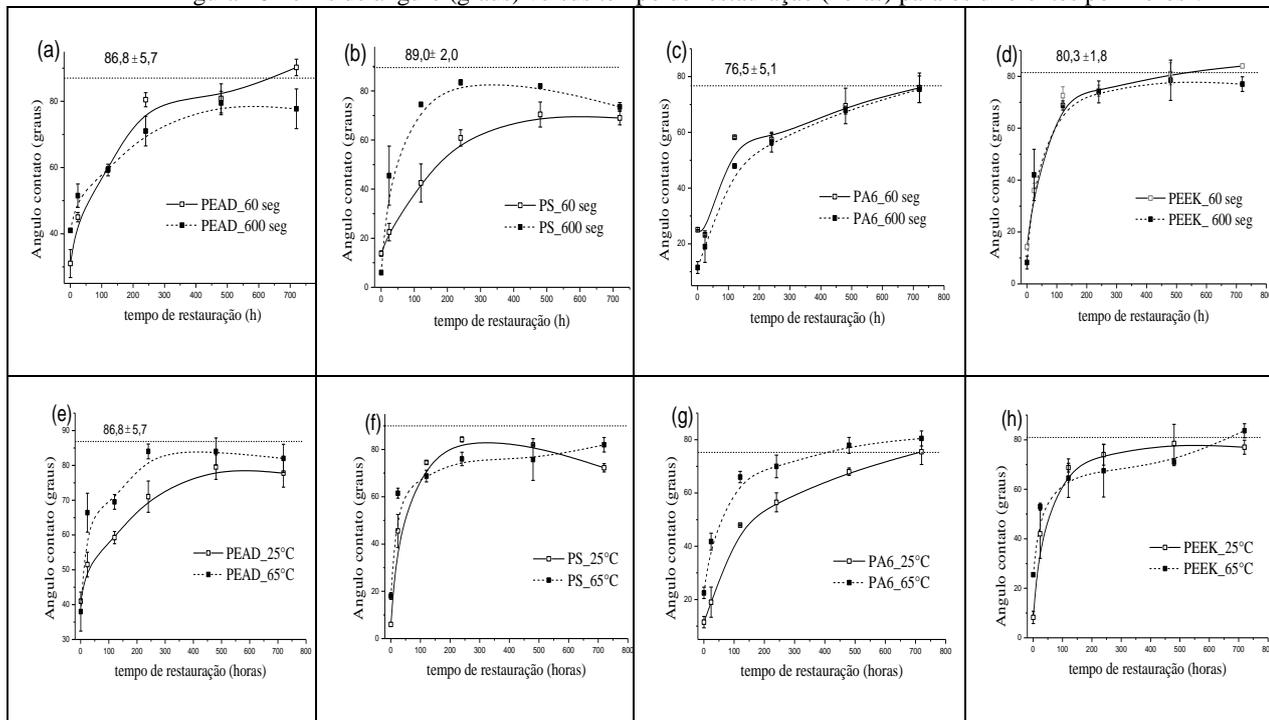
Os perfis gráficos característicos da restauração se assemelham àqueles estudados em cinética química, onde se acompanha o aumento da concentração do produto em função do tempo. No caso da restauração hidrofóbica, acompanha-se o ângulo de contato em função do tempo de repouso da amostra, até que o ângulo atinja o platô de estabilidade.

A restauração foi avaliada de acordo com o tempo de exposição ao plasma e a temperatura de envelhecimento. O tratamento gráfico dos dados de restauração hidrofóbica está representado na Figura 16. As figuras (entre a e d) mostram como o tempo de exposição afeta a restauração na superfície, comparando amostras expostas a 60 e a 600 s, sob os mesmos parâmetros de exposição ao plasma, e mantidas a 25°C em estufa de convecção.

Primeiramente, percebe-se que, para todos os polímeros estudados, imediatamente após o tratamento por plasma, a molhabilidade das superfícies com relação à água é significativamente alterada a valores de ângulo tão baixos quanto 6° como é o caso do PS.

Apesar do incremento súbito de molhabilidade, com o passar do tempo, o ângulo de contato volta a assumir valores maiores apresentando uma clara tendência exponencial geral de restauração hidrofóbica.

Figura 16 Perfis de ângulo (graus) versus tempo de restauração (horas) para os diferentes polímeros<sup>2</sup>.



<sup>2</sup> Efeito do tempo de exposição (a - d) e efeito da temperatura na restauração (e -h).

As superfícies dos filmes perdem seu caráter hidrofílico, adquirido pelo tratamento por plasma. Segundo Sessler (SESSLER, 1980), o rápido decaimento de potencial ou da hidrofilicidade da superfície das amostras que são armazenadas na ausência de vácuo, é atribuído à compensação de cargas por íons presente na própria atmosfera atraída pela amostra carregada. O processo de convecção continuamente abastece a superfície de íons vizinhos a amostra.

Analisando as Figuras 16 (de a a d), é possível notar que, nas primeiras 100 h, a inclinação das curvas expostas a 60 s e a 600 s é semelhante, com exceção do PS. Este comportamento pode nos indicar que o fenômeno de molhabilidade (ou aumento da energia de superfície) independe dos grupos hidrofílicos inseridos ou necessariamente da rugosidade conferida à superfície, ambas definidas pelo tempo de exposição. Ou seja, percebe-se que é possível obter o mesmo comportamento hidrofílico, “poupando” a superfície de desgastes desnecessários ocasionados pelo plasma.

Avançando percebe-se que a PA6 e o PEEK, por exemplo, diferem levemente na velocidade inicial de restauro, porém seguem semelhantes até seu valor de ângulo de contato original. Esses dois materiais apresentam os dois maiores valores na escala de densidade (Tabela 6 do Capítulo 4) e parecem não sofrer com maior tempo de exposição, como se mantivessem rígidas suas estruturas em relação à agressão física e química porventura ocasionadas por plasma. Em contraste, para polímeros de hidrocarbonetos PEAD e PS, conforme Figura 16 (trechos a e b), de menor densidade, não se observa restauração equivalente, sendo talvez a densidade uma possível explicação ao comportamento observado. O PEAD parece ter sofrido erosão e oxidação pós plasma mais pronunciados, o que comprometeria ainda mais o ângulo de contato medido ao final do período do experimento.

Os perfis da Figura 16 (trechos de e a h) apresentam o comportamento de amostras expostas ao plasma por 600s e acondicionadas em diferentes temperaturas. A primeira observação refere-se à taxa de restauro, a inclinação do segmento nas primeiras 100 h de controle. É possível constatar que, para a temperatura de 65°C, o ângulo é restaurado mais rapidamente indicando que o decaimento do potencial é mais pronunciado com o aumento da temperatura. Analisando a interação entre as cadeias poliméricas, conforme há um ganho de energia, as forças intermoleculares que as unem se tornam mais susceptíveis, causando uma agitação térmica local. Os grupos adquirem mais liberdade e permitem maior mobilização das cargas.

Portanto, tem-se momentaneamente um aumento da constante dielétrica com a temperatura, o que explicaria seu decaimento acelerado. Importante notar que o PEAD e a PA6 são bastante sensíveis à temperatura. Segundo a Tabela 6 do Capítulo 4, esses materiais possuem os menores valores de temperatura de transição vítrea, de  $-123^{\circ}\text{C}$  e  $52^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Porém, algumas inconsistências podem ser apontadas principalmente referentes às curvas obtidas a  $45^{\circ}\text{C}$  cujos perfis divergem nitidamente dos demais a  $25^{\circ}$  e a  $65^{\circ}\text{C}$ . Essa discrepância pode ser justificada pela alteração de algum parâmetro de tensão ou corrente; pela contaminação na superfície com água, por exemplo; ou também pela variação intensa na temperatura da estufa, já que era de uso compartilhado. Tais pontos extras podem ter definido a integridade dos dados obtidos.

Conforme apresentado na Tabela 9, as superfícies do PEAD e PS foram as que mais sofreram a incorporação de oxigênio, o que, em parte, justifica a diferença entre os valores finais de ângulo de contato. Torna-se, no entanto, uma tarefa difícil tentar avaliar o efeito da rugosidade nos ângulos de contato medidos, principalmente porque não possuímos análises perfilométricas ou microscopias de imagem para constatar efeito de erosão para os diferentes polímeros testados.

Os valores do ângulo de contato na saturação ( $\theta_{sat}$ ) apresentados na Tabela 10 são, em geral, menores se comparados ao ângulo das amostras puras  $\theta_0$ . Os valores finais de saturação aproximam-se mais dos valores originais quando acrescida a temperatura a  $65^{\circ}\text{C}$ , comportamento melhor visualizado pelos gráficos. Na citada temperatura, pelo que se pode observar experimentalmente, todos os polímeros são auxiliados energeticamente a retomarem sua hidrofobicidade.

Além do parâmetro de saturação, a Tabela 9 também nos mostra o comportamento do parâmetro  $\tau$ , período característico da restauração. O primeiro efeito relacionado à temperatura diz respeito à velocidade com que as espécies “deixam” a superfície, sofrem rearranjo ou oxidação ou aceleram seu decaimento de potencial. Assim, observamos diminuição do parâmetro  $\tau$  conforme o sistema apresenta mobilidade das cadeias pelo ganho de energia térmica. É possível observar, ainda, que essa tendência se dá na maioria dos polímeros estudados. A  $25^{\circ}\text{C}$ , porém, os polímeros considerados “alifáticos” PEAD/PA o valor do parâmetro foi muito superior aos que apresentam anéis aromáticos, PS/PEEK.

Conforme exposto, o coeficiente  $R$  é a porcentagem de recuperação (baseada nos valores de ângulo de contato original e final) e nos dá uma noção da estabilidade do material ou resistência a transformação de sua superfície. De forma geral, pequena diferença entre os valores de ângulo da amostra virgem e da amostra envelhecida (platô), portanto menor valor de  $R$ , pode nos informar que a fragmentação ou o dano causado á superfície foi menor. Da mesma forma, quanto maior a diferença de valores de ângulo entre o material puro e a amostra envelhecida, maior o valor de  $R$  e portanto, mais sensíveis a fragmentação. O PEAD e o PS apresentam menor resistência a transformações em contraste com a PA6 e o PEEK, segundo a Tabela 9. Conforme é possível observar, o acréscimo da temperatura para 65°C aumenta estes valores, já que o parâmetro considera os valores no platô do envelhecimento e estes são relativamente maiores.

Tabela 9. Parâmetros da restauração hidrofóbica (calculado de acordo com as equações 13,14 e 15, respectivamente).

Polímero	Amostra não tratada	$\tau$ (horas)		$\theta_{sat}$ (graus)		R (%)	
		25°C	65°C	25°C	65°C	25°C	65°C
PEAD	86,8±5,7	171,82	24,81	79,75	80,04	19,75	22,9
OS	89,02±2,0	31,14	16,94	78,70	75,49	16,25	17,80
PA6	76,5±5,0	161,3	76,98	73,5	77,26	1,53	7,4
PEEK	80,3±1,8	37,14	27,82	75,5	73,25	4,58	6,13

Tabela 10. Quantidade de O e N na superfície, expresso como O/C e N/C, respectivamente, antes do tratamento por plasma (P/M) e após a restauração (RH) a 65°C.

Polímero	O/C		N/C		<sup>b</sup> $\Delta$ (O/C)%	Outros (%)
	<sup>a</sup> P/M	Após RH	P/M*	Após RH		
PEAD	0,13/0,05	0,25			400	0,95 (Cl 2p)/1,3 (Ca 2p)
OS	0,13/0,02	0,19			850	1,11 (Si 2p)
PA6	0,22/0,19	0,30	0,06/0,04	0,09	57,9	3,78 (Si 2p)
PEEK	0,21/0,13	0,20			53,8	1,61 (Si 2p)

<sup>a</sup> P/M: Razão entre a quantidade das espécies na amostra prensada/ amostra moldada a quente.

<sup>b</sup>  $\Delta$ (O/C)%:  $[(O/C)_{pós\ RH} - (O/C)_{amostra\ M}] / (O/C)_{amostra\ M}] \times 100$ .

O tempo característico do restauro pode estar relacionado aos fragmentos formados por ambos e à sua composição química que, conforme veremos adiante, são diferentes.

Ainda através da Tabela 9, é possível verificar que os hidrocarbonetos PS e PEAD apresentam maior nível de restauro após exposição ao plasma tanto a 25° quanto a 65°C. E, novamente, os materiais que se destacam são PEEK/PA, que apresentam valores de R bastante inferiores em ambas as condições térmicas, constatando-se, portanto, sua resistência à modificação.

Claramente temos dois pares distintos de materiais, PEAD/PS e PA/PEEK, perceptíveis nos ensaios a 60 s/600 s e aqueles armazenadas em diferentes temperaturas. As propriedades comuns a esses polímeros limitam-se à densidade, à constante dielétrica e à transição vítrea. Conforme apresentado da Tabela 6 (Capítulo 4), os índices de cristalinidade foram determinados, porém os dados não parecem responder às modificações observadas pela exposição ao plasma, limitadas a superfície.

A Tabela 10 apresenta a composição na superfície da amostra antes do tratamento por plasma (P/M) e da amostra pós plasma (RH), envelhecida em estufa de convecção a 65°C.

O procedimento adotado para a produção de filmes, ou seja, a moldagem dos pelets a quente poderia prejudicar a amostra principalmente com relação à oxidação, porém percebeu-se que o efeito da temperatura auxiliou na volatilização de ácidos orgânicos e oxigênio molecular incrustado no material, como mostra a segunda coluna (P/M).

Tendo como referência amostras moldadas a quente, é possível constatar que os polímeros tiveram a concentração de grupos oxigenados incrementada após a exposição. Entretanto, polímeros derivados de hidrocarbonetos sofreram maior oxidação do que a poliamida e a policetona, como pode ser observado na coluna  $\Delta(O/C)$ . O PEAD apresentou um incremento na (O/C) de 400% com relação a quantidade de oxigênio inicial enquanto o PS atingiu 800%.

Tanto a poliamida quanto a policetona já apresentavam uma quantidade relativamente alta de oxigênio na superfície, devido à sua composição química natural. No entanto, após a exposição ao plasma, o acréscimo percentual desse grupo foi menor se comparado aos outros materiais, apresentando valor percentual máximo de 58% de oxigênio para a PA6.

A maior energia de ligação dos grupos no PEEK, como a C=O e O-C-O, auxiliada por sua resistência e, provavelmente resultado de sua

densidade, justificaria o menor nível de oxidação. Tal análise se estende à poliamida, notando-se que até mesmo a concentração percentual de nitrogênio sofreu um pequeno aumento após a exposição ao plasma.

A oxidação das superfícies dos filmes pode ocorrer durante o processo de moldagem a quente, durante a exposição ao plasma e, após a descarga, durante o envelhecimento. Em sua forma molecular, o oxigênio apresenta um par de elétrons não compartilhados, que atuam como um “diradical”, sendo esperado que ele reaja espontaneamente com radicais livres, para formar um radical peroxila. Além disso, a energia fornecida pelo plasma pode acelerar a produção tanto de oxigênio radicalar quanto de sítios radicalares na superfície do polímero.

A discussão relacionada à composição na superfície, determinada por XPS, inicia-se com a apresentação do *fitting* das curvas obtidas para as linhas de C 1s, O 1s e N 1s para os respectivos polímeros, conforme Figuras 17 e 18.

A curva com ruído é o espectro original e as linhas suavizadas são obtidas da sua deconvolução, ou análise detalhada. Os principais grupos formados são C-O-C e C=O (531,8 eV) para o PEAD, conforme item (a) da Figura 17. Essa primeira análise mostra que há maior susceptibilidade do PEAD para a formação de espécies de maior grau de oxidação se comparado ao PS (vide Figura 17, item b), devido, provavelmente, à facilidade com que ocorre a fragmentação do PEAD associada à rigidez estrutural dos anéis aromáticos do PS.

A PA6, vista na Figura 18(a), também apresenta o grupo C-O-C, demonstrado pelo sinal C 1s e confirmado pelo O 1s. No entanto, o grupo C=O (531,4 eV) apresenta deslocamento baixo se comparado aos demais grupos carbonila. Esse efeito para menores valores de energia de ligação se dá, provavelmente, devido à presença do grupo N(C=O), identificado pelo sinal do N 1s. Com o efeito eletronegativo adicional do nitrogênio, o elétron se encontra mais fortemente ligado e o sinal é deslocado para a direita.

Figura 17. Picos e componentes do ajuste gráfico de deconvolução obtidos para as linhas C 1s e O 1s para o (a) PEAD e para o (b) PS.

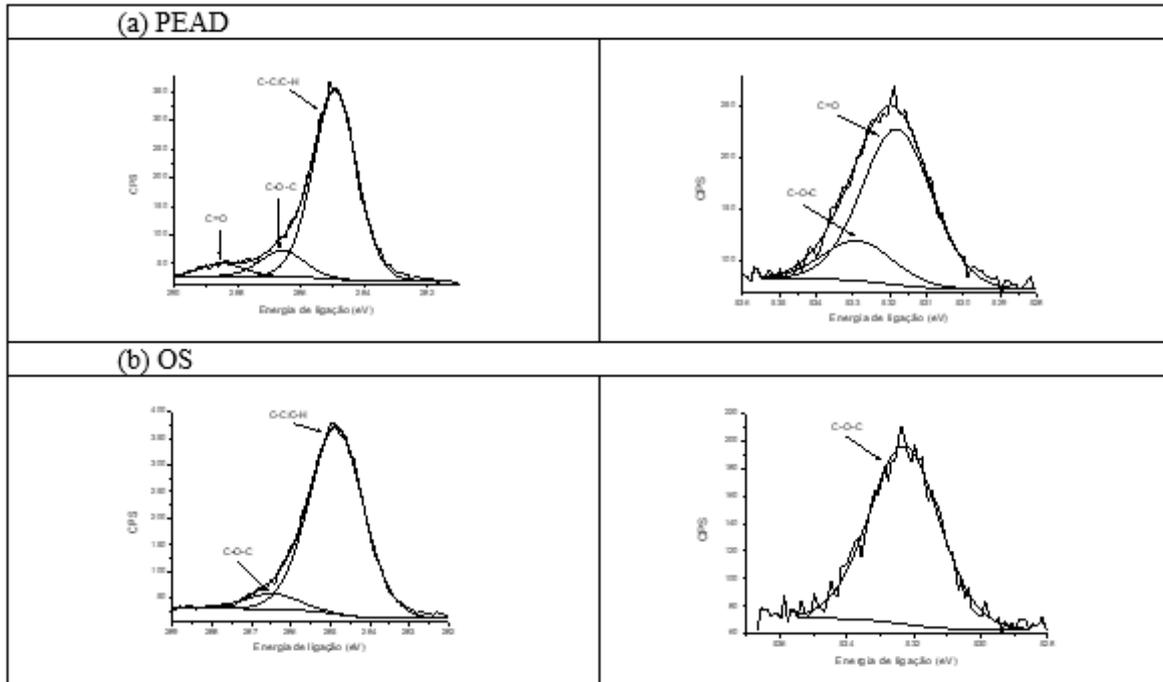
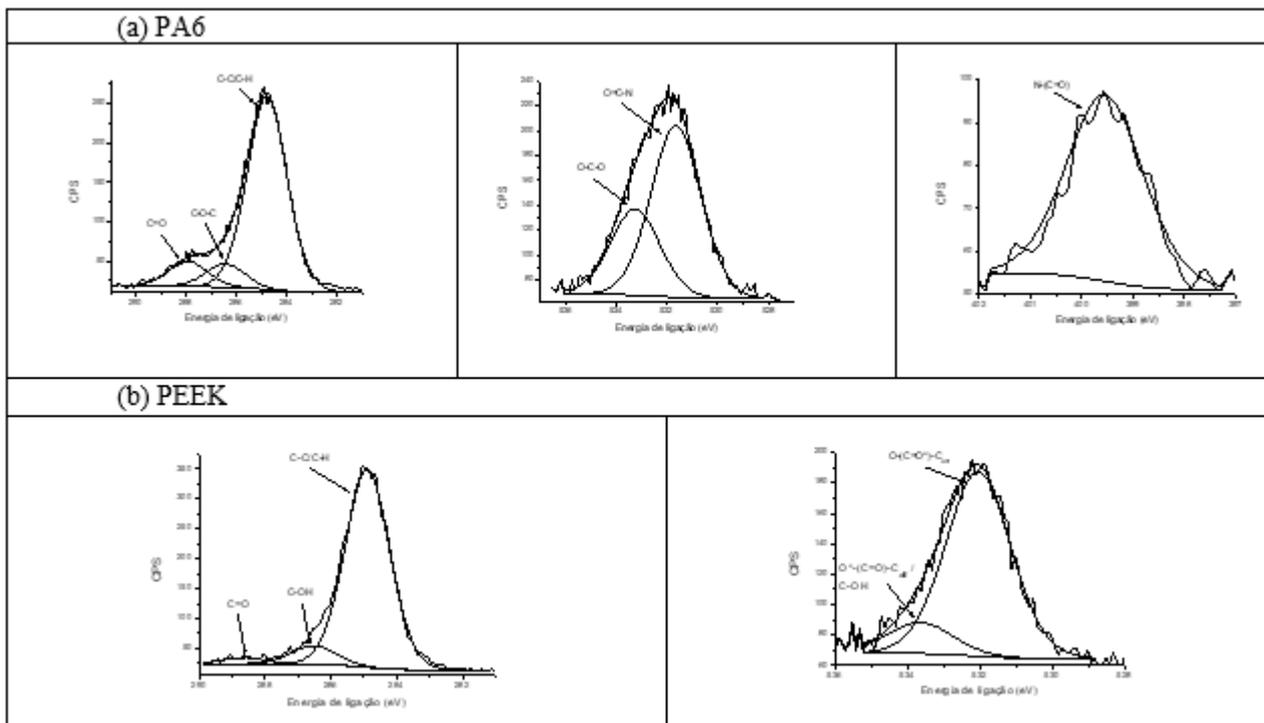


Figura 18. Picos e componentes do ajuste gráfico de obtidos para as linhas C 1s, O 1s e N 1s para a (a) PA6 e (b) PEEK



O PEEK, na Figura 18(b), aparentemente possui um grau de fragmentação menor, primeiro devido à menor intensidade ou contagens e segundo pelo padrão dos grupos identificados. O grupo C-O-C se sobrepõe ao C-OH identificado pelo sinal C1s, porém, não foi observado oxigênio referente a C-O-C, de aromático ou alifático em O 1s, levando-nos a crer que temos C-OH<sub>arom.</sub>, que se sobrepõe ao já identificado O<sup>\*</sup>-(C=O)-C (532,2 eV). Então, como a fragmentação do PEEK é dificultada, a exposição ao plasma produz majoritariamente a formação de O-(C=O)-C, seguido da provável oxidação dos C sp<sup>2</sup> do anel aromático.

É importante notar que a intensidade do sinal depende do material que está sendo analisado. Os polímeros em geral sofrem *charging* elevado e, por isso, tendem a fornecer baixas contagens de elétrons foto emitidos. Não foi detectada a presença de água (534,4 eV) nos espectros analisados.

Entre os hidrocarbonetos, o PS contendo um anel aromático se sobressai fortemente em relação à oxidação, efeito já observado por Borcia, Punga e Borcia, (2014). Os hidrocarbonetos são nitidamente mais susceptíveis à oxidação do que os polímeros com funções combinadas como carbonilas e grupos amida. A ordem observada quanto à resistência à oxidação seria: PEEK > PA6 > PEAD > PS.

Considerando-se que a concentração de espécies oxidantes é constante durante a descarga de plasma, podemos estabelecer uma relação quanto à susceptibilidade à oxidação. Para os hidrocarbonetos, basicamente formados por ligações C-C e C-H a oxidação foi extrema. O poliestireno possui basicamente ligações C=C (495,8±8,4 kJ/mol); C-C (365,3±2,9 kJ/mol); e C-H (415 kJ/mol); e a diferença entre o PEAD talvez esteja no excesso de sítios C=C, ricos em elétrons e alvo de espécies eletronegativas.

Se compararmos ao PEEK que possui em comum as ligações C=C, acrescido de N-CO (424,3±8,4 kJ/mol); C=O (362,3±10,5 kJ/mol); e C-O (358 kJ/mol) (LUO, 2003) verificamos que, apesar da presença de anéis aromáticos, a porção de sítios contendo oxigênio é maior do que no PS. Essa característica pode estar blindando o PEEK de oxidação extra assim como a PA, ambos contendo heteroátomos em suas unidades de repetição. Ora, hipoteticamente, se há um excesso de espécies oxidantes em contato com espécies já oxidadas na interface, somadas à maior resistência física, a quantidade de sítios disponíveis à oxidação deveria ser menor.

Cineticamente deve-se considerar que o processo ocorre através dos seguintes passos: impacto, adsorção, difusão e reação ou apenas

dessorção. As espécies que se aproximam da superfície precisam apresentar energia e reatividade suficientes para criar sítios de adsorção e reação ou simplesmente difundirem-se sobre a superfície promovendo erosão através da eliminação de fragmentos. Portanto, as colisões podem resultar ou não em novas ligações químicas. Dessa forma, a resistência química está atrelada à resistência ao impacto e às conclusões podem ser mais complexas.

#### 5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS

O tempo de restauro foi diferente para cada material e apesar de alguns polímeros não atingirem o ângulo de contato original constatou-se que, ao final, alguns polímeros estabilizam num platô de saturação, enquanto outros ultrapassam o valor inicial. A variação do tempo de exposição de materiais poliméricos ao plasma não parece determinante para o decréscimo brusco da hidrofobicidade bem como para o restauro da hidrofiliabilidade, apesar de observamos que a temperatura exerce papel fundamental na cinética do processo. Essa influência pode ser observada principalmente na porção inicial das curvas à esquerda, cuja inclinação é maior a elevadas temperaturas e também nos valores de ângulo de contato atingidos ao final do experimento, maiores para 65°C.

A hidrofiliabilidade alcançada durante a exposição ao plasma é o resultado da sinergia entre o acúmulo de cargas, a formação de fragmentos e os grupos hidrofílicos oxigenados na superfície. Com as análises de composição química, porém, notou-se que o perfil exponencial de restauro da hidrofobicidade não está diretamente relacionado ao desaparecimento dos grupos oxigenados inseridos durante a exposição ao plasma, contrariamente àquilo que é mencionado na grande maioria de trabalhos encontrados na literatura. Associamos esse efeito à propriedade dos grupos de possuírem momentos elétricos e sofrerem decaimento do potencial em longo prazo. É possível perceber nitidamente que o tempo de restauração foi diferente para polímeros com grupos polares.

Portanto, entre os materiais estudados, os mais resistentes às alterações de superfície – como resistência mecânica e química, incluindo susceptibilidade à oxidação – foram o PEEK e a PA6, contrariamente às poliolefinas PS e PEAD. Essas características podem ser relacionadas à propriedade de densidade, propriedades dielétricas e transição vítrea dos materiais.

## 6FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES

### 6.1INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO E OBJETIVO

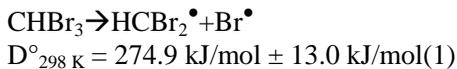
A possibilidade de agregar funcionalidades a polímeros simples como poliolefinas, por exemplo, geram novas possibilidades de utilização, reduzindo-se os custos e o impacto ambiental. Vários grupos de pesquisa têm apresentado polímeros funcionalizados com diferentes grupos, como sulfato (YANAGIHARA *et al.*, 1987); aminas para elevar sua biocompatibilidade e bioatividade (HOLLAHAN *et al.*, 1969; LUB; VAN VROONHOVEN, 1989); diferentes grupos halogenados (HOPKINS; BADYAL, 1995; PARK; INAGAKI, 2003; STROBEL; THOMAS; LYONS, 1987); e antibióticos, cargas e óxidos para prevenção de infecções bacterianas (JIN *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2006a).

Atualmente, diversos tipos de descargas de plasma são usadas para o tratamento de superfícies, como a pulverização seguida de deposição no substrato, a ionização por elétron-spray eo aerossol ou deposição química na fase vapor assistida por plasma. O tratamento de superfícies sensíveis, como polímeros, no entanto, é realizado com plasma frio-DBD devido à ausência de aquecimento da amostra, homogeneidade e possibilidade de trabalho em uma faixa ampla de pressão.

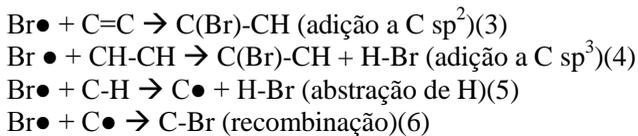
Uma forma de promover a incorporação de compostos mais complexos a uma superfície é, inicialmente, criar sítios de atividade, preferencialmente com grupos que sejam parcial ou completamente eliminados após a derivatização. A etapa é necessária, pois, geralmente, a reatividade de alguns polímeros ao ambiente químico é baixa.

Os compostos orgânicos halogenados normalmente são bons precursores para utilização em fase vapor, já que seu componente halogênio oferece boa reatividade com a superfície além de responder bem à substituição na etapa posterior. Entre os halogênios, os precursores bromados e iodados possuem menor energia de ionização comparada aos fluorados, o que permite reduzir a energia necessária para iniciar a dissociação das espécies na fase vapor, poupando a superfície de degradação e reticulação causadas pela exposição ao plasma (FRIEDRICH, 2012).

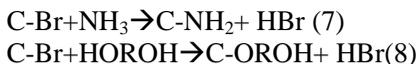
Somando-se as espécies normalmente geradas por plasma, como ozônio, peróxidos e dióxido de carbono, estão os fragmentos radiculares do precursor bromado, oriundos das sucessivas dissociações (LUO; KERR, 2007):



A bromação de superfícies poliméricas pode envolver diferentes mecanismos, como adição eletrofílica, substituição e reações em cadeia com os radicais disponíveis. No entanto, como há grande dificuldade em rastrear ou prever todas as espécies formadas e consumidas durante o plasma, é difícil afirmar qual desses processos é o responsável por formar ligações C-Br na superfície. Algumas sequências de reações foram propostas, no entanto, no caso de espécies bromadas interagindo com ligações duplas ou simples em hidrocarbonetos, cadeias alifáticas e até mesmo anéis aromáticos (FRIEDRICH, 2012).



Conforme mencionado, o halogênio da ligação C-Br pode ser substituído por outros grupos de interesse através de reações de substituição nucleofílica. No caso deste trabalho, as duas reações de substituição prováveis seriam:



Balamurugan et al. (BALAMURUGAN *et al.*, 2001) propuseram diferentes combinações de ligações C-Br pela bromação fotoquímica de superfícies de poliolefinas. Eles sugeriram que a adição, eliminação (dehidrobromação) e substituição do bromo em ligações C-C e C=C ocorrem simultaneamente, resultando na formação de grupos bromados. Wettmarhausen et al. (WETTMARSHAUSEN *et al.*, 2007) funcionalizaram superfícies de PP com sucesso usando plasma e vapores de bromofórmio, seguindo a derivatização com grupos -OH e -NH<sub>2</sub>.

Conforme apresentado anteriormente no Capítulo 3, a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X parece a mais adequada para investigarmos alterações na composição e estado das ligações químicas sobre a superfície. A identificação da ligação com bromo é normalmente

acompanhada pela linha Br  $3d_{5/2}$ , apesar das discrepâncias no valor de energia de ligação para o C-Br apresentada por diversos grupos de pesquisa, conforme a Tabela 11:

Tabela 11. Grupos contendo bromo e suas energias de ligação relacionado a linha Br  $3d_{5/2}$ .

Grupo	Energia de ligação (eV)	Referência
Brometos (incluindo HBr)	67,8 – 69,2	(PAPIRER et al., 1994)
CHBr	68,2	(CHANUNPANICH et al., 1999)
Cadeia orgânica -Br	70,2	(BALACHANDER; SUKENIK, 1990)
CBr (aromático)	70,5	(BEAMSON; BRIGGS, 1992)
CBr <sub>2</sub>	70,4 – 71	(ADAMKIEWICZ; O'HAGAN; HÄHNER, 2014; CHANUNPANICH et al., 1999)
Fuligem-Br	71,38	Felix, T. (dados não reportados)
CHBr <sub>3</sub> (líquido adsorvido no polímero)	72,1 – 72,6	(XIAO et al., 2009)
CHBr <sub>3</sub> (líquido)	72,7	(XIAO et al., 2009)
(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) e (BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	>72,6	(PAPIRER et al., 1994)
CHBr <sub>3</sub> (gasoso)	76,8	(SPOHR et al., 1970)

O objetivo deste capítulo, conforme mencionado no Capítulo 1, foi estudar a funcionalização de superfícies de polímeros usando a técnica de plasma frio-DBD sob atmosfera de argônio como indutor e vapor de bromofórmio como precursor da funcionalização química. Após a etapa inicial, as reações de substituição com soluções de amônia e etilenoglicol foram testadas sobre o polipropileno. A eficiência tanto da funcionalização quanto da derivatização foi checada por XPS ao comparar a composição química antes e após estes processos.

## 6.2 MATERIAIS E METODOLOGIA

Os polímeros utilizados neste trabalho foram: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polipropileno (PP); poliestireno (PS) poliamida (PA6); e poli(éter éter) cetona (PEEK); preparados conforme descrito no Capítulo 3. Os filmes foram cortados em peças de (20x20) mm, lavados com isopropanol e acondicionados.

Os reagentes usados nesta etapa foram o etilenoglicol, a amônia e o argônio, os três usados sem purificação, e o bromofórmio que, por sua vez, passou por procedimento para eliminação de parte do agente estabilizante.

### **6.2.1 Preparação da Solução de Bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ )**

Embora levemente corrosivo, o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) é frequentemente usado como fonte de íons bromo em descargas de plasma para modificação superficial. É uma solução de fácil manuseio e disponibiliza grande quantidade de radical bromo para o meio reacional (WETTMARSHAUSEN et al., 2007). Além disso, possui pressão de vapor suficiente para ser usada no plasma sobre diferentes condições de pressão.

A solução do reagente comercializada constitui-se de 95% de  $\text{CHBr}_3$  estabilizado por 5% de etanol. A fim de eliminar parte do agente estabilizante, procedeu-se a agitação de 15 mL da solução em banho de ultrassom por 30 minutos. A solução, inicialmente translúcida, ganhou um tom amarelado. A ausência do agente estabilizante diminuiu significativamente o teor de oxidação das amostras, constatados através de ensaios prévios de composição química.

### **6.2.2 Tratamento por Plasma Frio-DBD e Derivatização**

Filmes de (20 x 20) mm de polipropileno foram expostos ao plasma frio, utilizando-se o Reator 2 (UNL) descrito no Capítulo 3. Os parâmetros da fonte de alimentação utilizados foram os seguintes: frequência de 450 kHz; tensão de cerca de 700 V; potência de 65 W; e tempo de tratamento de 8 minutos. A razão de bromofórmio/argônio utilizada foi de 1:10, mantendo-se a pressão de 0,8 mbar durante os experimentos.

As amostras de (20 x 20) mm tratadas foram reduzidas a duas de 10 x 20 mm para a etapa de funcionalização. Elas foram imersas separadamente em uma solução de etilenoglicol e em solução de

amônia<sub>(aq)</sub>, nomeadas PP1 e PP2, respectivamente. Esta etapa foi conduzida com auxílio de agitador magnético, a 300 rpm por 24 horas e temperatura de 25°C.

### **6.2.3 Caracterização das Amostras (XPS)**

As amostras foram avaliadas quanto à sua composição química, antes e após a funcionalização por bromo e após a etapa de derivatização. Antes da introdução das amostras no sistema de vácuo, todas as amostras foram limpas usando o mesmo procedimento que o anterior ao tratamento por plasma, garantindo que as diferenças observadas nas análises de XPS refletissem somente a modificação por plasma. Após a introdução no sistema de alto vácuo por 24 horas, as amostras foram transferidas para a câmara de análise de XPS.

Ao todo, desde a etapa de otimização da potência e do tempo até a funcionalização por bromo a níveis desejáveis, realizaram-se cerca de 30 análises de espectroscopia.

O ajuste das linhas espectrais foi realizado considerando idênticas as larguras dos picos (FWHM) referentes a cada contribuição. No caso da linha do Br 3d, a divisão órbita-spin foi fixada em 1,05 eV, enquanto a razão de intensidade entre as linhas Br 3d<sub>5/2</sub> e Br 3d<sub>3/2</sub> foi fixada em 3:2.

## **6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.3.1 Otimização da Potência e do Tempo de Exposição**

Durante o procedimento de ajuste do plasma, os parâmetros mais importantes a serem ajustados para garantir a homogeneidade e funcionalização adequada foram a potência, a vazão dos integrantes da fase vapor e o tempo em que a amostra permanece exposta à descarga. Nesse sentido, diversas condições foram testadas, aplicando-se plasma frio sobre filmes de polipropileno nas dimensões supracitadas, mantendo-se fixas a frequência; a impedância; e a pressão interna a 0,8 mbar.

Foi realizada uma análise visual enquanto se procedia a varredura da potência e do fluxo, sempre mantidas as proporções dos reagentes. As condições de trabalho são importantes, pois, ao aumentar a potência do reator acima de 80-100 W, percebia-se a formação de fuligem devido à degradação de matéria orgânica em ausência de oxigênio. Por outro

lado, se a amostra fosse mantida sob o plasma em períodos superiores a 10 minutos, isso causaria uma erosão elevada e, conseqüentemente, a perda de fragmentos incluindo os de interesse.

Seguindo esta metodologia, cerca de 20 amostras de (20 x 20) mm, foram preparadas aplicando-se diferentes valores de potência e diferentes intervalos de tempo, respeitados os limites previamente identificados. As análises de XPS para essas amostras levaram-nos à conclusão de que a potência deveria estar em torno de 65 W em um tempo máximo de 8 minutos de exposição, a qual seria a melhor condição para obtermos a maior quantidade de ligações C-Br para uma amostra de PP.

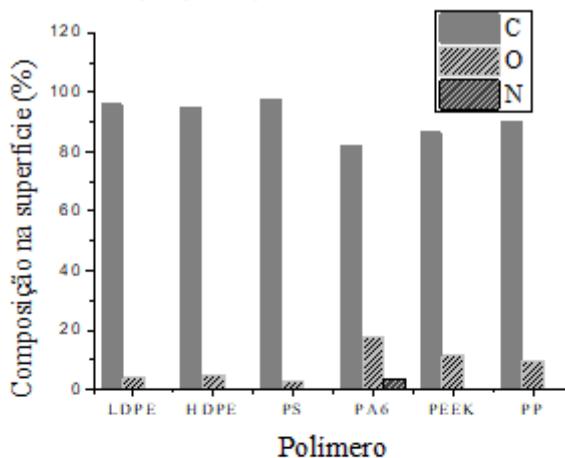
Para fins de controle, a amostra referente à fuligem foi depositada sobre uma placa de vidro borossilicato de 2 mm de espessura. A placa foi então cortada e ajustada ao porta-amostras do equipamento.

### **6.3.2 Funcionalização por Bromo**

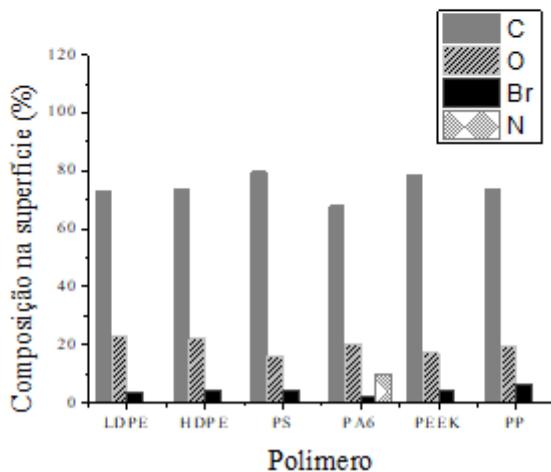
Inicialmente, as principais linhas fotoeletrônicas e de Auger (transição eletrônica que ocorre quando um átomo ejeta um elétron sem haver emissão de fótons) do carbono e do oxigênio puderam ser identificadas no espectro geral para todas as amostras anteriormente ao tratamento por plasma. A presença de oxigênio em todas as amostras, além daquelas onde sua presença é esperada (PA6 e PEEK), é uma evidência da contaminação durante a preparação da amostra.

A composição na superfície antes e após o tratamento por plasma é apresentada na Figura 19 (a) e (b). As concentrações relativas de cada elemento foram calculadas de acordo com a intensidade das linhas fotoeletrônicas para o C 1s, O 1s, N 1s e Br 3d.

Figura 19. Composição na superfície das amostras (a) antes e (b) após a exposição ao plasma (8 min, 65 W)



(a)



(b)

A quantidade de oxigênio observada nas amostras iniciais de poliolefinas não excedeu os 5% com exceção do PP (~10%). A incorporação do bromo foi detectada em todos os polímeros estudados, com concentração relativa maior obtida para o mesmo PP (entre 6-7%), enquanto que, para os demais, a concentração encontrada foi

relativamente menor, cerca de 2-4%. Considerando as mesmas condições do plasma frio, a melhor eficiência de incorporação de bromo observada para o PP em relação às demais poliolefinas pode ser justificada pela presença de um carbono terciário em sua unidade monomérica, que poderia estar favorecendo as reações de substituição.

Além da funcionalização com o halogênio, a exposição por plasma promove a oxidação devido à grande quantidade de espécies oxidantes geradas no ambiente da descarga, levando à degradação do polímero. Observou-se também uma clara diferença nas taxas de oxidação dos diferentes polímeros, desde baixas para a PA6; passando por razoáveis para o PP e PEEK; até altas para o PS, PEAD e PEBD. É possível relacionarmos as energias de ligação de grupos nos polímeros (DE PAOLI, 2008), como uma forma de previsão da sua resistência à oxidação após o tratamento por plasma. A PA6 possui grupos  $C=O_{\text{amida}}$  a 750 kJ/mol e o PEEK possui grupo  $C=O_{\text{cetona}}$  a 745 kJ/mol e  $C=C$  a 612 kJ/mol. Observa-se que os dois materiais sofreram menos com a oxidação pós plasma quando comparados às poliolefinas. Curiosamente, os dois polímeros já apresentavam inicialmente alta concentração de oxigênio, o que nos leva a pressupor que, talvez, esses grupos estejam atuando como protetores de oxidação adicional.

No caso do PS, provavelmente devido à presença de anéis aromáticos ( $C-H_{\text{aromático}}$  a 460 kJ/mol) o estresse oxidativo foi menor que o observado para os polímeros PEAD e PEBD ( $C-C$  a 347 kJ/mol e  $C-H_{\text{alifático}}$  a 431 kJ/mol). Entretanto, no caso do PP não é possível relacionar o dado somente à sua estrutura, já que a estabilidade dos carbonos terciários é conhecidamente menor do que em primários ou secundários (CAREY, 2007) e, neste caso, seria esperado que o estresse oxidativo fosse maior quando comparado aos polietilenos.

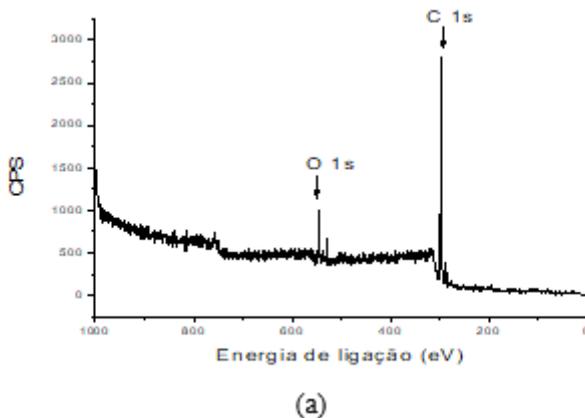
A natureza da ligação bromo foi avaliada na posição exata da linha Br 3d<sub>5/2</sub>. Embora as ligações C-Br possam ser identificadas na linha do C 1s, esta aproximação é muito menos confiável devido à presença de oxigênio em todas as amostras. De fato, as contribuições atribuídas às ligações C-Br se sobrepõem às atribuídas às ligações C-O, em 288,5 eV para o C-Br e C=O e 286,5 eV para grupos brometos e C-O, como demonstrado previamente (CHANUNPANICH et al., 1999).

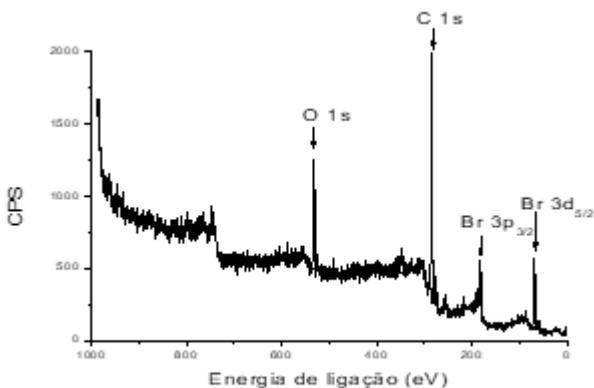
Foi possível observar na Figura 19 o acréscimo de grupos nitrogenados na superfície da PA6, de 3,6 a 9,9%. Se tal acréscimo estivesse relacionado à contaminação por ar atmosférico, era de se esperar encontrar estes grupos nos demais polímeros, o que não ocorreu. Podemos assumir, então, que provavelmente o aumento da degradação

e,consequentemente da rugosidade da superfície, pode estar contribuindo para a exposição destes grupos na superfície da PA6.

A Figura 20 apresenta um espectro *survey* ou geral obtido para a amostra de PP, antes (Fig.20(a)) e após (Fig.20(b)) a funcionalização. As linhas do Br 3d de todas as amostras são apresentadas na Figura 21 nos itens de (a) a (f). Duas contribuições podem ser identificadas: a linha Br 3d<sub>5/2</sub> em cerca de  $70,3 \pm 0,2$  eV e a  $68,6 \pm 0,2$  eV. De acordo com a literatura (Tabela 11) as contribuições observadas em superfícies poliméricas podem ser atribuídas ao grupo C-Br e ao brometo (Br<sup>-</sup>), respectivamente.

Figura 20. Espectro geral de XPS para a amostra de PP, (a) antes e (b) após a bromação, indicando as linhas O 1s, C 1s, Br 3d<sub>3/2</sub> e 5/2.





(b)

Os íons  $\text{Br}^-$  podem ser considerados subprodutos de todas as reações envolvendo, por exemplo,  $\text{Br}_2$  e  $\text{Br}\bullet$ . A sugestão de que o principal subproduto, indicado pela linha a 68,6 eV, seja referente ao HBr considera, além do excesso de íons  $\text{Br}^-$ , uma grande quantidade de átomos de hidrogênio que é continuamente abstraída da superfície. Finalmente, a ausência de qualquer outro elemento eletropositivo na superfície somando-se aos dados da literatura que indicam sua presença entre 67,8-69,2 eV (PAPIRER et al., 1994), suportam a conclusão de que esta contribuição corresponda mesmo a forma HBr.

Dessa forma, apesar de esperada as ligações C-Br, uma pequena quantidade de brometos é observada, provavelmente como HBr adsorvido. Entretanto, é importante notar que somente o bromo ligado a átomos de carbono é de interesse, principalmente para a etapa de derivatização.

Os resultados do ajuste dos picos, incluindo-se as intensidades relativas das duas contribuições e a exata posição do pico C-Br são apresentadas na Tabela 12.

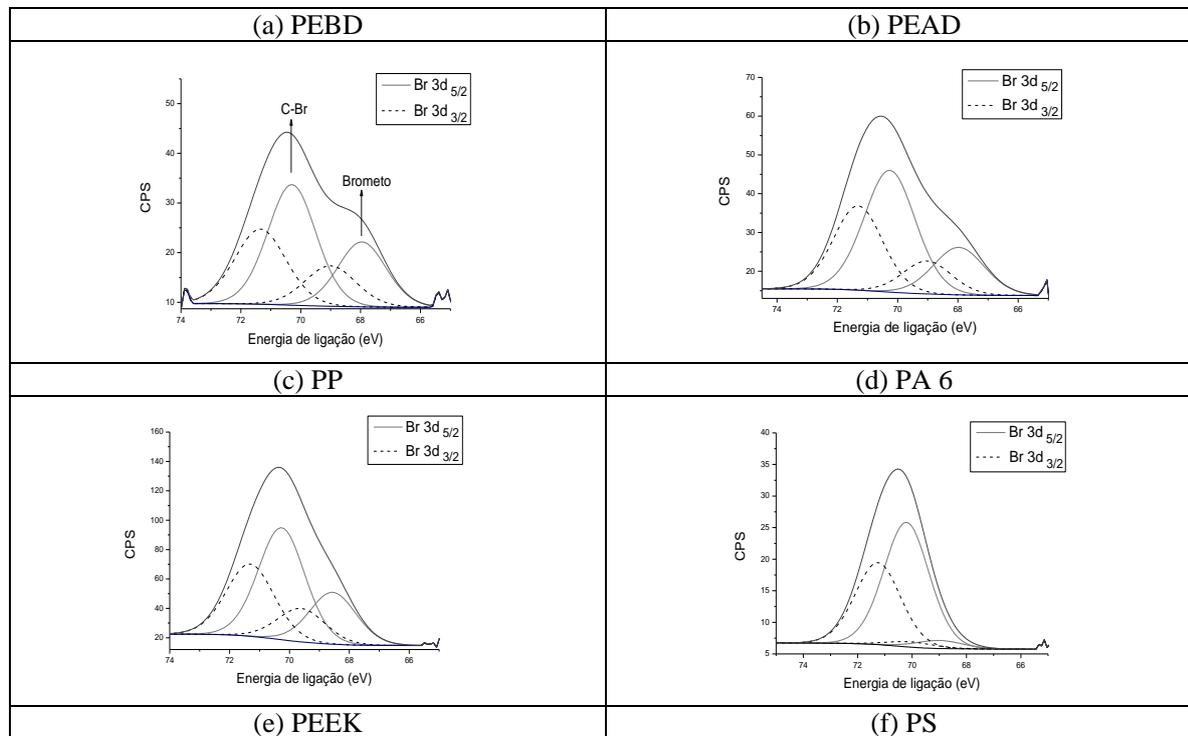
Tabela 12. Ajuste dos picos para a linha Br 3d obtida dos polímeros.

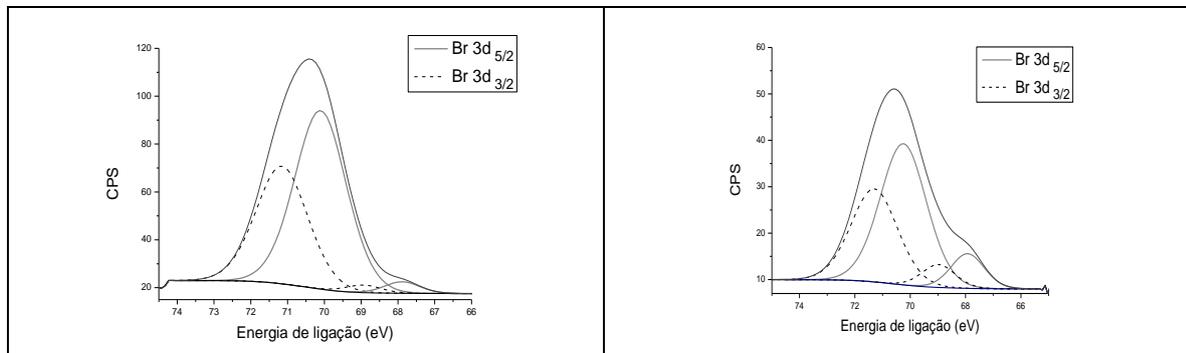
	Após a bromação por plasma (at %)					
	PEBD	PEAD	PP	PA6	PEEK	PS
Brometo %	34,9	28,0	31,7	8,6	4,2	21,7
C-Br %	65,1	72,0	68,3	91,4	95,8	78,3

Br <sub>total</sub>	2,8	2,7	3,4	1,9	4,0	3,3
C-Br (eV)	70,4	70,4	70,4	70,2	70,1	70,25

Como reportado por Briggs e Beamson (1992), polímeros que possuem cloro em sua estrutura apresentam as linhas referentes à ligação C-Cl em diferentes posições a depender da natureza dos grupos químicos em suas proximidades. Polímeros com C-Cl<sub>alifáticos</sub> apresentam um sinal a 200,8 eV, enquanto que C-Cl<sub>aromáticos</sub> apresentam sinal em 200,4 eV. Essa diferença para valores menores de energia também foi detectada em ligações C-Cl próximas a grupos C=O, em cerca de 200 eV, mostrando que, no geral, halogênios tendem a sofrer a influência de grupos funcionais e apresentar um deslocamento de sua linha no espectro. Para o caso do bromo, é possível perceber que, em estruturas alifáticas, na ausência de anéis aromáticos ou heteroátomos, os valores de energia são levemente maiores, como apresentado na Tabela 12, caso dos polietilenos e do polipropileno.

Figura 21. Espectros detalhados para a linha Br 3d.





De acordo com a quantidade de Br total é possível organizar os polímeros estudados conforme sua reatividade: PA6 < PEAD < PEBD < PS < PP < PEEK. Nesse sentido, C sp<sup>2</sup> e carbonos terciários parecem ter maior reatividade do que C sp<sup>3</sup> e carbonilas, frente à substituição de halogênios. Além disso, esses polímeros podem ser divididos em dois grupos com relação à quantidade de HBr adsorvido: os PEs, PS e PP apresentam cerca de 20-30%; porém, para a PA6 e para o PEEK, aparecem quase no limite de detecção. Assim, para além da análise da disponibilidade de átomos de hidrogênio, percebe-se que, para o grupo dos hidrocarbonetos simples, o HBr parece mais eficientemente adsorvido do que no segundo grupo, contendo heteroátomos. Se esse subproduto é formado na interface durante o plasma e, associado a isso, se percebe o incremento da rugosidade, mostrado por Felix et.al.(2017) é razoável pensar que uma maior quantidade de HBr ficará retido nos interstícios do material.

### 6.3.3 Derivatização do Polipropileno

Esta etapa do trabalho foi realizada utilizando as amostras de polipropileno cuja funcionalização por bromo pareceu ser mais eficiente. Duas amostras foram tratadas por plasma sob as mesmas condições e expostas a solução de etilenoglicol (PP1) e amônia (PP2). A composição na superfície obtida dos dados de XPS é apresentada na Tabela 13. As condições experimentais foram semelhantes à primeira etapa, porém, as quantidades relativas de bromo incorporado são consideravelmente diferentes, mostrando a necessidade de aperfeiçoar a reprodutibilidade do método aplicado

Tabela 13. Composição na superfície do PP puro e concentrações relativas de Br nas amostras PP1 e PP2 antes e após a derivatização.

	PP puro	PP1/Etilenoglicol		PP2/Amônia	
		Antes	Após	Antes	Após
C, %	90,2	75,3	75,8	73,9	74,0
O, %	9,8	16,2	20,4	19,6	18,0
Br, %	-	8,5	3,7	6,5	1,4
N, %	-	-	-	-	6,0
C-Br	-	5,8	3,4	3,4	1,3
Brometo	-	2,7	0,3	3,1	0,1

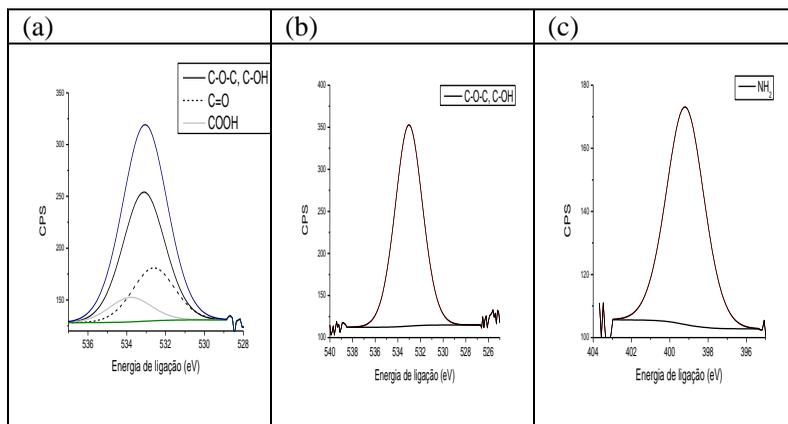
Após a derivatização, uma significativa queda na concentração de bromo foi acompanhada de um incremento de oxigênio para a amostra PP1 e nitrogênio para a amostra PP2, sugerindo a substituição de grupos  $-OH$  e  $-NH_2$ , respectivamente. Nas duas amostras a concentração de bromo cai aproximadamente 5%, enquanto que a quantidade de oxigênio na amostra PP1 e nitrogênio na amostra PP2 aumentam cerca de 4% e 6%, respectivamente. É importante, porém, notar que somente uma parte do  $Br_{total}$  está ligada ao carbono.

A concentração relativa de átomos de Br nesses dois grupos (C-Br e brometo) também é apresentada na Tabela 13. Após a derivatização, a contribuição C-Br decresce cerca de 2-2,5% em ambas as amostras, enquanto a concentração de brometo cai para o limite de detecção. Obviamente o decréscimo de C-Br sugere fortemente que o bromo pode estar sendo substituído durante a derivatização, enquanto que o rápido decréscimo de brometo indica que, em ambas as soluções, o HBr pode estar sendo retirado da superfície, confirmando a hipótese de que este grupo estaria adsorvido fisicamente a superfície.

Há, no entanto uma pequena discrepância entre o decréscimo na contribuição C-Br e um aumento nas concentrações totais de O e N nas amostras PP1 e PP2, respectivamente. Possíveis explicações podem estar relacionadas a problemas na quantificação (devido a não uniformidade da amostra, por exemplo) ou a outros mecanismos de derivatização de substituição do bromo.

Os espectros de XPS para a linha O 1s obtidos para a amostra PP1 após a bromação é mostrada na Figura 22 (trecho a), onde alguns fragmentos de grupamentos carbonila e hidroxila podem ser observados.

Figura 22. Espectros de XPS obtidos para picos O1s da amostra PP1 (a) antes e (b) tratada com etileno glicol; pico N 1s da amostra PP2 (c) tratada com solução de amônia.



Após a derivatização, vide Figura 22 (trecho b), somente um pico referente ao O 1s é identificado a 533 eV, atribuído à sobreposição das contribuições O-C-O e C-OH dos hidrocarbonetos alifáticos (CHANUNPANICH et al., 1999). Comparado ao espectro obtido da amostra PP1 antes da etapa de derivatização, essa contribuição aumentou cerca de 48,5%, enquanto a contribuição da ligação C=O, esperada em 532,4 eV não foi mais detectada após essa etapa. Tais contribuições podem estar relacionadas à formação de grupos éter com O-C-O na superfície (meio) e OH (fim da cadeia), característica da molécula de etilenoglicol. Considerando, no entanto, que a constante de dissociação ácida deste diol é baixa ( $K_a = 10^{-15}$ ) (LIDE, 2006), não se pode excluir a possibilidade de que seja apenas um aumento no nível de oxidação.

O espectro obtido para a linha N 1s da amostra PP2 após a derivatização é mostrada na Figura 22 (c). A posição dessa linha em 399,2 eV corresponde fielmente à contribuição do C-NH<sub>2</sub>, atestando a substituição pelo grupo amina.

#### 6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO – PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos por espectroscopia fotoeletrônica confirmaram um comportamento padrão em relação aos valores de energia para as poliolefinas e para polímeros de maior complexidade.

O pequeno desvio da ligação C-Br para menores valores, neste caso de 70,4 eV para 70,2 eV é comumente observado em polímeros que possuem em sua estrutura C sp<sup>2</sup> ou heteroátomos.

Esta mesma observação pode ser estendida à diferença na quantidade de brometo formado e retido na superfície, significativamente maior para polímeros de menor complexidade, contendo somente C sp<sup>3</sup>.

A etapa de derivatização mostrou que grupos C-Br foram substituídos com sucesso por grupos C-NH<sub>2</sub>, porém os experimentos com etileno glicol foram inconclusivos.

Os resultados de XPS comprovam que é possível, de fato, incorporar grupos halogenados sobre polímeros comuns utilizando plasma frio-DBD como agente provedor da funcionalização. No entanto, demonstrou-se que a eficiência dessa funcionalização pareceu depender da estrutura química do substrato em questão. Além disso, o detalhamento das linhas espectrais dos componentes relacionados ao O, N, C e Br nos fornecem valiosas informações sobre a natureza dos grupos químicos presentes.



## 7 CONCLUSÕES GERAIS

A funcionalização e o ataque de materiais poliméricos induzidos por plasma é preferida a erosão por via úmida ou irradiação UV para o design de morfologias, atividade químicas e energias de superfície. No entanto, a integridade desses materiais depende definitivamente do tipo de macromolécula ou unidades monoméricas presentes (homo ou copolímeros, alifático ou aromático), bem como a energia e o tipo de plasma que interage com os mesmos.

Neste trabalho mostrou-se que a natureza do polímero está diretamente relacionada à sua estabilidade frente às partículas que constituem o plasma, com relação à erosão e até mesmo a oxidação.

A taxa de degradação de polímeros alifáticos foi relativamente maior se comparada a polímeros aromáticos, resultado provavelmente de sua energia extra de estabilidade ( $\sim 36$  kcal/mol) provida pela aromaticidade dos anéis na cadeia polimérica.

Outra explicação provável que suportaria as diferentes taxas de degradação e oxidação seria a maior facilidade com que os polímeros alifáticos sofrem degradação para formar moléculas voláteis, uma vez que aromáticos formam geralmente fragmentos não voláteis e por consequência não são removidos facilmente da superfície (KORSHAK; SVETLANA, 1968).

O estudo do crescimento de superfícies nos mostrou que a degradação provocada pelo plasma produz padrões de altura que podem ser correlacionados com valores de saturação e expoentes críticos semelhantes e bem definidos. Uma análise temporal nos mostra que apesar dos materiais não apresentarem variações lineares no valor de expoente de rugosidade, todos se encontram em uma faixa em torno de  $\alpha = 0,74$ . Apesar de não haverem modelos teóricos que se encaixam com precisão aos que foram observados empiricamente, os expoentes críticos ( $\alpha$  e  $\beta$ ) nos informam que o crescimento pode estar seguindo um modelo de erosão de picos mais elevados, resultado do maior fluxo de radicais oriundos do plasma associado ao crescimento dos vales e, por consequência, da rugosidade, resultado das colisões tardias das espécies oriundas dos picos. Adicionalmente, neste trabalho propomos que a periodicidade dos baixos valores de rugosidade é o resultado de reticulação naturalmente ocasionada pela radiação UV gerada pelo plasma.

A densidade dos polímeros mostrou-se uma importante propriedade que dirige os eventos de erosão observados. As imagens de MEV e AFM, no estudo de leis de escalas, mostraram que os *quenched*

*noises*, identificados como os aglomerados e ilhas resistentes à degradação, foram majoritariamente percebidos nos polímeros mais densos, no caso, PA e PEEK.

A densidade associada à natureza química parecem igualmente determinantes nos estudos de restauração hidrofóbica e resistência à oxidação. Polímeros derivados de hidrocarbonetos e de caráter mais apolar, como PS e o PEAD, apresentaram menor resistência à oxidação e maior período para a restauração hidrofóbica, diferentemente de polímeros de caráter mais polar como a PA6 e o PEEK.

A hidrofiliidade e o potencial adquirido pela superfície após exposição ao plasma apresentam baixa dependência do tempo de exposição e dos grupos inseridos na superfície, conforme nos mostram análises de XPS. Aos materiais que mostram decaimento do potencial, resultado dos momentos elétricos de seus grupos, chamamos *electrets*. Esta nova abordagem considera o perfil do ângulo de contato em função do tempo, comum a todos os materiais estudados, apesar das diferenças químicas estruturais.

A temperatura, no entanto, interfere nitidamente na cinética do processo de restauração, observando-se as inclinações das curvas nos momentos iniciais acompanhados.

Por fim, ensaios de funcionalização química atestaram a eficiência da inserção de até 6% de bromo sobre as superfícies poliméricas, resultando em energias de ligação ou energia de cerca de 70,4 eV. Pequenas discrepâncias desse valor podem ser esperadas para polímeros que contenham grupos com  $C\ sp^2$ . A etapa final de derivatização substituiu com sucesso cerca de 4% do halogênio por grupos  $C-NH_2$ , validando a técnica de plasma frio para propósitos de funcionalização específica, ao menos preliminarmente.

As perspectivas futuras, com relação a morfologia e as Leis de Escalas, incluem: (i) avaliar uma série homóloga de distribuição de massa molar, para um único polímero a fim de verificar a contribuição desse parâmetro no crescimento de superfície; e (ii) realizar ensaios de determinação de teor de gel e quantificar o grau de reticulação ou *crosslinking* das amostras expostas ao plasma em períodos variados.

Com relação aos estudos de restauração hidrofóbica, as perspectivas de futuros trabalhos baseiam-se em acompanhar o decaimento do potencial na superfície através de Microscopia de Força por Sonda Kelvin (KPFM) e analisar polímeros com diferentes perfis de resistividade e, ainda, a influência do meio externo frente a restauração hidrofóbica.

Finalmente, as perspectivas relacionadas ao capítulo de funcionalização incluem: (i) a substituição dos sítios halogenados por novas moléculas de ação inibidora; e (ii) testes microbiológicos avaliando a eficiência das superfícies halogenadas e as superfícies posteriormente funcionalizadas.



## REFERÊNCIAS

ABDELMOULEH, M. *et al.* Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 24, n. 1, p. 43–54, 2004.

ADAMKIEWICZ, M.; O'HAGAN, D.; HÄHNER, G. Organic chemistry on surfaces: Direct cyclopropanation by dihalocarbene addition to vinyl terminated self-assembled monolayers (SAMs). *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 10, p. 2897–2902, 2014.

AGARWAL, N. *et al.* Roughness evolution in polyimide films during plasma etching. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 16, p. 2294–2296, 2001.

AHMAD, Z. Polymeric Dielectric Materials. *Dielectric Material*. [S.l: s.n.], 2012. .

ALLONGUE, P.; KASPARIAN, J.; ELWENSPOEK, M. Digital computation and in situ STM approach of silicon anisotropic etching. *Surface Science*, v. 388, n. 1–3, p. 50–62, 1997.

BACHAROUCHE, J. *et al.* Singularities in hydrophobic recovery of plasma treated polydimethylsiloxane surfaces under non-contaminant atmosphere. *Sensors and Actuators, A: Physical*, v. 197, p. 25–29, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.04.003>>.

BALACHANDER, N.; SUKENIK, C. N. Monolayer Transformation by Nucleophilic Substitution: Applications to the Creation of New Monolayer Assemblies. *Langmuir*, v. 6, n. 11, p. 1622–1627, 1990.

BALAMURUGAN, S. *et al.* Photochemical bromination of polyolefin surfaces. *Polymer*, v. 42, n. 6, p. 2501–2512, 2001.

BARABASI, A.-L. STANLEY, H. E. *Fractal Concepts in Surface Growth*. New York: Cambridge University Press, 1995.

BARTNIKAS, R. Note on AC discharges between metallic-dielectric electrodes in helium. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 4, p. 1974–1976, 1969.

BEAMSON, G.; BRIGGS, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers:: the Scienta ESCA300 Database*. [S.l: s.n.], 1992.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*, v. 12, n. 1–2, p. 41–75, 2005.

BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Numerical modelling of gas discharge plasmas for various applications. v. 69, p. 37–52, 2003.

BORCIA, C.; PUNGA, I. L.; BORCIA, G. Surface properties and

hydrophobic recovery of polymers treated by atmospheric-pressure plasma. *Applied Surface Science*, v. 317, p. 103–110, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.066>>.

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

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

BORGES A.M.G., BENETOLI L.O., LICÍNIO M.A., ZOLDAN V.C., SANTOS-SILVA M.C., ASSREUY J., PASA A.A., DEBACHER N.A., S. V. Poly(styrene)/poly(methyl methacrylate) films unmodified and modified by non thermal plasma as a new substrate for cell adhesion. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 3, p. 1315–1324, 2013.

BORMASHENKO, E. *et al.* Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 448, p. 175–179, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.025>>.

BORMASHENKO, E.; CHANIEL, G.; GRYNIOV, R. Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 549–553, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.078>>.

BULDYREV, S.V., BARABÁSI, A. -CASERTA, L. F., HAVLIN, S., STANLEY R. E., VICSEK, T. Anomalous interface roughening in porous media: Experiment and model. *Physical Review A*, v. 45, 1992.

C. LABAY, J.M. CANAL, C. C. Relevance of surface modification of polyamide 6.6 fibers by air plasma treatment on the release of caffeine. *Plasma Processes and Polymers*, v. 9, p. 165–173, 2012.

CAREY, F. A., S. R. J. *Advanced Organic Chemistry - Part A: 5th edition*. [S.l.: s.n.], 2007.

CHALYKH, A. E. *et al.* Gas-discharge etching as a method for structural investigations of crystalline polymers. *Polymer Science (Vysokomol Soyed. A)*, v. 16, n. 6, p. 1489–1498, 1974.

CHANUNPANICH, N. *et al.* Surface modification of polyethylene through bromination. *Langmuir*, v. 15, n. 6, p. 2089–2094, 1999.

CHEN, I.-J.; AND ERNÖ LINDNER\*. The Stability of Radio-Frequency Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces. *Langmuir*, v. 23, n. 6, p. 3118–3122, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la0627720>>.

CHENG, H.; CHEN, S. Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control: A critical review. *J. Envir.Eng.Manage*, v. 17, n. 6, p. 427–433, 2007. Disponível em: <[http://ser.cienve.org.tw/download/17-6/jeeam17-6\\_427-433.pdf](http://ser.cienve.org.tw/download/17-6/jeeam17-6_427-433.pdf)>.

CHUDLEIGH, P. W. Charging of polymer foils using liquid contacts. *Applied Physical Letters*, v. 21, p. 547, 1972.

DAS-GUPTA, D. K. Charge Decay on Polymer Surfaces. *Journal of Electrostatics*, v. 23, p. 331–340, 1989.

DE GEYTER, N.; MORENT, R. Nonthermal Plasma Sterilization of Living and Nonliving Surfaces. *Annual Review of Biomedical Engineering*, v. 14, p. 255–274, 2012.

DE PAOLI, M. *DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS*. [S.l: s.n.], 2008.

DOTTO, M. E. R. *UNIVERSALIDADE E LEIS DE ESCALAS EM AMOSTRAS DE SILICIO ATACADAS QUIMICAMENTE*. 2003. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

DOTTO, M.; KLEINKE, M. Scaling laws in etched Si surfaces. *Physical Review B*, v. 65, n. 24, p. 1–6, 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.245323>>.

DROTAR, J. *et al.* Mechanisms for plasma and reactive ion etch-front roughening. *Physical Review B*, v. 61, n. 4, p. 3012–3021, 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.3012>>.

DURAND, H.-A. *et al.* Dynamic behavior of carbon ultrathin film formation. v. 2591, 1998.

EDDINGTON, D. T.; PUCCINELLI, J. P.; BEEBE, D. J. Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 114, n. 1, p. 170–172, 2006.

EGITTO, F. D.; MATIENZO, L. J. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *IBM Journal of Research and Development*, v. 38, p. 423–439, 1994.

EINSTEIN, A. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light. *American Journal of Physics*, v. 33, n. 5, p. 367, 1965. Disponível em: <<http://skfiz.wdfiles.com/local--files/materialy/1905photon.pdf>>.

EVERAERT, E. P.; VAN DER MEI, H. C.; BUSSCHER, H. J. Hydrophobic recovery of repeatedly plasma-treated silicone rubber. Part

2. A comparison of the hydrophobic recovery in air, water, or liquid nitrogen. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 10, p. 351–359, 1996.

FAITA, F. L. *et al.* Characterization of natural rubber membranes using scaling laws analysis. *European Polymer Journal*, v. 50, n. C, p. 249–254, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713005454>>.

FARADAY, M. *Experimental Researches in Electricity*. London: Richard and John Taylor, 1839.

FELIX, T. *et al.* Morphological study of polymer surfaces exposed to non-thermal plasma based on contact angle and the use of scaling laws. *Applied Surface Science*, v. 403, p. 57–61, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217300363>>.

FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de Força Atômica. In: CANEVAROLO, S. V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007. p. 448.

FILHO, W. V. *Costa Ribeiro: ensino, pesquisa e desenvolvimento da física no Brasil*. [S.l.: s.n.], 2013.

FOWKES, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Advanced in Chemistry Series*, p. 43–99, 1964.

FOWLER, J. F. X-Ray Induced Conductivity in Insulating Materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 236, n. 1207, p. 464–480, 1956. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/236/1207/464.abstract>>.

FRICKE, K. *et al.* High rate etching of polymers by means of an atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Processes and Polymers*, v. 8, n. 1, p. 51–58, 2011.

FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008.

FRIEDRICH, J. .; KUHN, G.; GAHDE, J. Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil I: Strukturänderungen von Polymeren nach Plasmaätzung. *Acta Polymerica*, v. 30, n. 8, p. 470–477, 1979.

FRIEDRICH, J. F. *et al.* New plasma techniques for polymer surface modification with monotype functional groups. *Plasma Processes and Polymers*, v. 5, n. 5, p. 407–423, 2008.

FRIEDRICH, J. F. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

FRIEDRICH, J.; POHL, M.; GAHDE, J. Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil I: Strukturänderungen von Polymeren nach Plasmaätzung. *Acta Polymerica*, v. 30, n. 8, p. 470–477, 1979.

GABRIELLI, A.; BALDASSARRI, A.; SAPOVAL, B. Surface hardening and self-organized fractality through etching of random solids. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 62, n. 3 A, p. 3103–3115, 2000.

GARBASSI, F. *et al.* Dynamics of macromolecules: A challenge for surface analysis. *Surface and Interface Analysis*, v. 14, n. 10, p. 585–589, 1989.

GENNES, P.-G. DE; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. [S.l.]: Springer New York, 2004.

GIACOMETTI, J. A.; OLIVEIRA, O. N. Corona Charging of Polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, v. 27, n. 5, p. 924–943, 1992.

GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. Hoboken, New Jersey: Willey-Interscience, 2008.

GOLDBLATT, R. D. *et al.* Characterization of water vapor plasma-modified polyimide. *Applied Polymer Science*, v. 46, n. 12, p. 2189–2202, 1992.

GONÇALVES, M. C. Microscopia Eletrônica de Varredura. In: CANEVAROLO, S. V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007. p. 448.

GRAY, S. A Letter to Cromwell Mortimer, [...] containing several Experiments concerning Electricity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 37, p. 285, 1732.

GURUVENKET, S. *et al.* Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, v. 236, p. 278, 2004.

HAGIWARA, K.; HASEBE, T.; HOTTA, A. Surface & Coatings Technology Effects of plasma treatments on the controlled drug release from poly ( ethylene-co-vinyl acetate ). *Surface & Coatings Technology*, v. 216, p. 318–323, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.064>>.

HANSEN, R. H.; SCHONHORNH. A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, v. 4, n. 3, p. 203–209, 1966.

HASHIM, S. A. *et al.* Non-thermal plasma for air and water

remediation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 605, p. 34–40, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.abb.2016.03.032>>.

HATTORI, S.; ITOH, T. Cavitation erosion resistance of plastics. *Wear*, v. 271, n. 7–8, p. 1103–1108, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.05.012>>.

HEAVISIDE, O. *Electrical Papers*. Chelsea, New York: [s.n.], 1892.

HESS, M. *et al.* Glossary of class names of polymers based on chemical structure and molecular architecture. 2009.

HOLLAHAN, J. R. *et al.* Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 13, n. 4, p. 807–816, 1969.

HOPKINS, J.; BADYAL, J. P. S. Nonequilibrium Glow Discharge Fluorination of Polymer Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 12, p. 4261–4264, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100012a056>>.

HORCAS, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, v. 78, n. 1, 2007.

HRACH, R.; NOVÁK, S.; HRACHOVÁ, V. Computational study of plasma-solid interaction at low and medium pressures. *Vacuum*, v. 81, n. 6 SPEC. ISS., p. 774–776, 2007.

HUITRIC, J. *et al.* Solid-state morphology, structure, and tensile properties of polyethylene/polyamide/nanoclay blends: Effect of clay fraction. *Polymer Testing*, v. 58, p. 96–103, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.020>>.

JELIL, A. R. *et al.* Modeling plasma surface modification of textile fabrics using artificial neural networks. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, v. 26, n. 8, p. 1854–1864, 2013.

JIN, X. *et al.* Improvement of coating durability, interfacial adhesion and compressive strength of UHMWPE fiber/epoxy composites through plasma pre-treatment and polypyrrole coating. *Composites Science and Technology*, v. 128, p. 169–175, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.026>>.

JOHANSSON, G. *et al.* Calibration of electron spectra. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 2, n. 3, p. 295–317, 1973.

KAPLAN, S. L.; ROSE, P. W. Plasma surface treatment of plastics to enhance adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 11, n. 2, p. 109–113, 1991.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate

(clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>>.

KIM, J. *et al.* The Mechanisms of Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomers Exposed to Partial Electrical Discharges. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 244, n. 1, p. 200–207, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701979093>>.

KOLSKÁ, Z. *et al.* Plasma activated polymers grafted with cysteamine improving surfaces cytocompatibility. *Polymer Degradation and Stability*, v. 101, n. 1, p. 1–9, 2014.

KONG, P. C.; DETERING, B. A. *PLASMA REFORMING AND PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBON FUEL VAPOR TO PRODUCE SYNTHESIS GAS AND/OR HYDROGEN GAS.* . [S.l: s.n.] , 2003

KORSHAK, V. V.; SVETLANA, V. V. Dependence of thermal stability of polymers on their chemical structure. *Russ. Chem. Rev.*, v. 37, p. 885, 1968.

LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. *Proc. Natl. Acad.Sci.*, v. 14, p. 627–637, 1928.

LANGMUIR, I. Overturning and anchoring of monolayers. *Science*, v. 87, n. 2266, p. 493–500, 1938.

LAWTON, R. A. *et al.* Air plasma treatment of submicron thick PDMS polymer films: Effect of oxidation time and storage conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 253, n. 1–3, p. 213–215, 2005.

LI, Y. P. *et al.* Hydrophobic over-recovery during aging of polyethylene modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma: A new approach for stable superhydrophobic surface with high water adhesion. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 23, p. 4952–4958, 2012.

LIDE, D. R. *Hanbook of Chemistry and Physics-87th Edition.* [S.l: s.n.], 2006.

LIM, H. *et al.* Surface treatment and characterization of PMMA, PHEMA, and PHPMA. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 19, n. 4, p. 1490, 2001.

LISBÃO, A. S. *Estrutura e Propriedades dos Polímeros.* [S.l: s.n.], 2009.

LISTER, G. G. Plasma modelling for surface processing. *Vacuum*, v. 45, p. 525–534, 1994.

LUB J., VAN VROONHOVEN F.C.B.M., B. E. Interaction of nitrogen and ammonia plasmas with polystyrene and polycarbonate studied by X-ray photoelectron spectroscopy, neutron activation analysis and static secondary ion mass spectrometry. *Polymer*, v. 30, n. 1, p. 40–44, 1989.

LUO, Y.-R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. [S.l.: s.n.], 2003.

LUO, Y.; KERR, J. Bond dissociation energies. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, p. 65–98, 2007. Disponível em: <[http://f3.tiera.ru/3/Chemistry/References/Luo Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds \(CRC, 2002\)\(ISBN 0849315891\)\(362s\).pdf](http://f3.tiera.ru/3/Chemistry/References/Luo%20Y.-R.%20Handbook%20of%20Bond%20Dissociation%20Energies%20in%20Organic%20Compounds%20(CRC,%202002)(ISBN%200849315891)(362s).pdf)>.

MACDONALD, B. A.; FALLONE, B. G. Charge decay of electrets formed by ionizing radiation in air. *Journal of Electrostatics*, v. 31, n. 1, p. 27–33, 1993.

MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. . New York: W.H. Freeman and Company. , 1983

MEAKIN, P. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1998.

MEICHSNER, J. *et al. Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. [S.l.]: CRC Press, 2013.

MEYER, E. Atomic Force Microscopy. *Progress in Surface Science*, v. 41, p. 3–49, 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.930>>.

MORENT, R. *et al.* Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, p. 7847–7854, 2007.

MORRA, M. *et al.* On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 137, n. 1, p. 11–24, 1990.

MORTAZAVI, M.; NOSONOVSKY, M. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 18, p. 6876–6883, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.122>>.

MOTOJIMA, S.; ITOH, C.; IWANAGA, H. Crystal morphology of ternary compound(Cr,FE)5Si3 obtained by in situ chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science1*, v. 26, p. 1467–1472, 1991.

MUNIR, M. M. *et al.* Scaling law on particle-to-fiber formation during electrospinning. *Polymer*, v. 50, n. 20, p. 4935–4943, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.011>>.

NASCENTE, P. A. P. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. In: CANEVAROLO, S. V. (Org.). . *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007. p. 448.

NETO, R. B. Raios X. In: CANEVAROLO, S. V. (Org.). . *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2007. p. 448.

NOVAK, I.; POLLAK, V. L.; CHODAK, I. Study of Surface Properties of Polyolefins Modified by Corona Discharge Plasma. *Plasma Processes and Polymers*, v. 3, p. 355–364, 2006.

OCCHIELLO, E. *et al.* Hydrophobic recovery of oxygen-plasma-treated polystyrene. *Polymer*, v. 33, n. 14, p. 3007, 1992.

OCHIELLO, E. *et al.* Hydrophobic recovery of oxygen-plasma treated polystyrene. *Polymer*, v. 33, n. 14, p. 3007–3015, 1992.

OS, M. T. VAN. *Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility*. [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em: <<http://doc.utwente.nl/9575/1/t0000021.pdf>>.

OWEN, M. J. *et al.* DYNAMIC WETTABILITY OF HYDROPHOBIC POLYMERS. In: ANDRADE, J. D. (Org.). . *Polymer Surfaces Dynamics*. New York: Plenum Press, 1988. p. 186.

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

PAISOONSIN, S.; PORNSUNTHORNTAWEE, O.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of ZnO-deposited DBD plasma-treated PP packaging film with antibacterial activities. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 824–835, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.026>>.

PANI, S. K. *et al.* Evolution of sidewall roughness during reactive-ion etching of polymer waveguides. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 24, n. 1, p. 163–169, 2006.

PAPIRER, E. *et al.* XPS study of the halogenation of carbon black - Part 1. Bromination. *Carbon*, v. 32, n. 7, p. 1341–1358, 1994.

PARK, Y. W.; INAGAKI, N. Surface modification of poly ( vinylidene fluoride ) film by remote Ar , H 2 , and O 2 plasmas. *Polymer*, v. 44, p. 1569–1575, 2003.

PASCUAL, M. *et al.* Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 14, p. 4901–4909, 2008.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PEACOCK, A. J.; CALHOUN, A. *Polymer Chemistry-Properties and Applications*. [S.l: s.n.], 2006.

PENETRANTE, B. M. *et al.* Application of non-thermal plasmas to pollution control. 1993.

PETASCH, W. *et al.* Improvement of the adhesion of low-energy polymers by a short-time plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, v. 74–75, n. PART 2, p. 682–688, 1995.

PÉTRI, R. *et al.* Silicon roughness induced by plasma etching. *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 11, p. 7498–7506, 1994.

PINTO, S. *et al.* Poly(dimethyl siloxane) surface modification by low pressure plasma to improve its characteristics towards biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 81, n. 1, p. 20–26, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.014>>.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Crystallographica*, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 1961.

SA MIRMOHAMMADI, MT KHORASANI, H MIRZADEH, S. I. Investigation of plasma treatment on poly (3-hydroxybutyrate) film surface: characterization and invitro assay. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 51, n. 13, p. 1319–1326, 2012.

SANCHES, E. A. *Estudos de XRD e SAXS aplicados á Polianilina e á Poli(o-metoxianilina)*. 2011. 148 f. UFSCAR, 2011.

SANTRA, S. B.; SAPOVAL, B. Critical fluctuations and self-organized fractality in chemical reactions: spontaneous gradient percolation in the etching of random solids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 266, n. 1–4, p. 160–172, 1999.

SESSLER, G. M. Principles of Electrets. *Electrets*, n. x, p. 13–80, 1980.

SHAO, T. *et al.* Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 12, p. 3888–3894, 2010.

SHEARN, M. *et al.* Advanced Plasma Processing: Etching, Deposition, and Wafer Bonding Techniques for Semiconductor Applications. *Semiconductor Technologies*, p. 79–104, 2010.

SHIMOMURA T., HIRAKAWA M., MURASE I., S. M. E S. T. PREPARATION OF POLYACRYLONITRILE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE BY PLASMA TREATMENT. *Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, v. 38, p. 173–183, 1984.

SIEMENS, W. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. *Poggendorfs Ann. Phys.*

*Chem.*, v. 102, p. 66–122, 1857.

SILIPRANDI, R. A. *Atmospheric Pressure Plasmas for Surface Modifications*. 2007. 167 f. 2007.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SOUZA, I. A. *Descarga em Barreira Dielétrica: Construção de um reator DBD e caracterização mediante análises ópticas e elétricas do plasma produzido*. 2013. 80 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th Editio ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2006.

SPOHR, R. *et al.* Electron Spectroscopic Investigation of Auger Processes in Bromine Substituted Methanes and Some Hydrocarbons. *Physica Scripta*, v. 2, n. 1–2, p. 31, 1970. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/1402-4896/2/1-2/006>>.

STAUDINGER, H. Über Polymerisation. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, v. 53, p. 1073, 1920.

STROBEL, M.; THOMAS, P. A.; LYONS, C. S. Plasma fluorination of polystyrene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 3343–3348, 1987.

THURMOND, B. V. *Polymer Surface Modification With Plasma Reaction For Materials Integration*. 2002. 1–47 f. Virginia Tech., 2002.

TU, D. M.; ZHUANG, G. P.; KAO, K. C. Electrical conductivity of plasma-treated poly(p-phenylene sulfide) doped with iodine. *Applied Polymer Science*, v. 43, p. 1625–1632, 1991.

VAN DER MEI, H. C. *et al.* Aging effects of repeatedly glow-discharged polyethylene: influence on contact angle, infrared absorption, elemental surface composition, and surface topography. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 5, p. 757–769, 1991.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. *Properties of Polymers*. Oxford, UK: [s.n.], 2009.

VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 178–179, n. C, p. 394–408, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2009.12.003>>.

VANDER WIELEN, L. C.; RAGAUSKAS, A. J. Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*, v. 40, n. 3, p. 477–482, 2004.

WAGNER, J. M. (Org.). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. New York: Nova Science Publisher, 2011.

WANG, C.; HSU, C. H.; HWANG, I. H. Scaling laws and internal structure for characterizing electrospun poly[(R)-3-hydroxybutyrate] fibers. *Polymer*, v. 49, n. 19, p. 4188–4195, 2008.

WANG, R. *et al.* Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface. *Applied Surface Science*, v. 367, p. 401–406, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.199>>.

WANKE, C. H. *et al.* Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou plasma. *Polímeros*, v. 22, n. 2, p. 158–163, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000200010&lang=pt%5Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000200010&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200010&lang=pt%5Cnhttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200010&lng=pt&nrm=iso&tlng=en)>.

WETTMARSHAUSEN, S. *et al.* Plasmabromination - The selective way to monotype functionalized polymer surfaces. *Plasma Processes and Polymers*, v. 4, n. 9, p. 832–839, 2007.

WIEGEL T., SCHULZ E., MAKSCHIN W., ALBRECHT W., KLUG P., G. V. Plasmabehandlung asymmetrischer PAN-membranen. *Acta Polymerica*, v. 4, p. 174–177, 1988.

WOLF, F. G.; SANTOS, L. O. E.; PHILIPPI, P. C. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 2, 2006.

WREN, A. W. *et al.* X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY: STUDIES FROM INDUSTRIAL & BIOACTIVE GLASS TO BIOMATERIALS. In: WAGNER, J. M. (Org.). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. New York: Nova Science Publisher, 2011. p. 14–43.

XIAO, J. *et al.* Haloform adsorption on crystalline copolymer films of vinylidene fluoride with trifluoroethylene. *Surface Science*, v. 603, n. 3, p. 513–517, 2009.

YADAV, R. P. *et al.* On the scaling law analysis of nanodimensional LiF thin film surfaces. *Materials Letters*, v. 126, p. 123–125, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.046>>.

YANAGIHARA, K. *et al.* *PROCESS FOR PRODUCING PLASMA POLYMERIZED FILM*. . Tokyo, JP: [s.n.], 1987

YARAHMADI, R.; MORTAZAVI, S. B.; MORIDI, P. Development of Air Treatment Technology Using Plasma Method. v. 4, n. 1, p. 27–35, 2012. Disponível em: <<http://ijoh.tums.ac.ir/index.php/ijoh/article/viewFile/65/56>>.

YASUDA, H.; SHARMA, A. K.; YASUDA, T. Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 19, n. 9, p. 1285–1291, 1981. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1981.180190901>>.

YOUNG, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 95, p. 65–87, 1805.

ZHANG, W.; CHU, P. K.; JI, J.; ZHANG, Y.; FU, R. K. Y.; *et al.* Antibacterial properties of plasma-modified and triclosan or bronopol coated polyethylene. *Polymer*, v. 47, n. 3, p. 931–936, 2006.

ZHANG, W.; CHU, P. K.; JI, J.; ZHANG, Y.; LIU, X.; *et al.* Plasma surface modification of poly vinyl chloride for improvement of antibacterial properties. *Biomaterials*, v. 27, n. 1, p. 44–51, 2006.

ZHAO, J. *et al.* Study of the time evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films under solvent vapor. *Polymer*, v. 46, n. 17, p. 6513–6521, 2005.

ZHAO, Y. P. *et al.* Roughening in plasma etch fronts of Si(100). *Physical Review Letters*, v. 82, n. 100, p. 4882–4885, 1999.

ZIARI, Z.; MALLEM, H.; SAHLI, S. Influence of the temperature on the surface potential decay of polymer films charged negatively by corona discharge under light radiation. *Mediterranean Microwave Symposium*, v. 2015–April, 2015.



# APÊNDICE A – Publicação

Applied Surface Science 403 (2017) 57–61



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)



Short communication

## Morphological study of polymer surfaces exposed to non-thermal plasma based on contact angle and the use of scaling laws



T. Felix <sup>a,\*</sup>, F.A. Cassini <sup>a</sup>, L.O.B. Benetoli <sup>a</sup>, M.E.R. Dotto <sup>b</sup>, N.A. Debacher <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina, Campus Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

<sup>b</sup> Physics Department, Federal University of Santa Catarina, Campus Trindade, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 October 2016  
Received in revised form 9 December 2016  
Accepted 5 January 2017  
Available online 9 January 2017

#### Keywords:

Polymers  
Non-thermal plasma  
Scaling laws

### ABSTRACT

The experiments presented in this communication have the purpose to elaborate an explanation for the morphological evolution of the growth of polymeric surfaces provided by the treatment of non-thermal plasma. According to the roughness analysis and the model proposed by scaling laws it is possible relate to a predictable or merely random effect. Polyethylene terephthalate (PET) and poly(ether ether)ketone (PEEK) samples were exposed to a non-thermal plasma discharge and the resulting surfaces roughness were analyzed based on the measurements from contact angle, scanning electron microscopy and atomic force microscopy coupled with scaling laws analysis which can help to describe and understand the dynamic of formation of a wide variety of rough surfaces. The roughness,  $R_{RMS}$  (RMS- Root Mean Square) values for polymer surface range between 19.8 nm and 110.9 nm. The contact angle and the AFM (Atomic Force Microscopy) measurements as a function of the plasma exposure time were in agreement with both polar and dispersive components according to the surface roughness and also with the morphology evaluated described by Wolf-Villain model, with approximate values of  $\alpha$  between 0.91<sub>(PET)</sub> and 0.88<sub>(PEEK)</sub>,  $\beta = 0.25_{(PET)}$  and  $Z = 3.64_{(PET)}$ .

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

The nature of plasma treatment is well known and involves a series of reactive species, ionized or simply accelerated by an electric field generated between two electrodes [1]. Non equilibrium plasma can be produced under atmospheric or low pressure conditions depending on the desired result and operational capability. Many authors have studied plasma etching in the morphology of metallic and polymeric materials and their effects of cleaning [2,3], etching and wettability [4,5], surface energy [6] and energy adhesion [7,8]. Furthermore, the activation of these surfaces with specific reactants increases the antimicrobial activity or flame retardant capacity [9,10] among several other properties making the technique of extreme interest. Numerical models that describe plasma systems [11] and the solid-plasma interaction [12–17] based on gas flow, density of species, collisional process, etc. [18] are widely reported, and many of these have been used in the development of reactors and optimization processes. Among the methods used to describe the creation of surfaces, the use of the scaling laws has attracted interest [19–22] since it contributes to

better understanding the chemical structures and the origins of a wide variety of surface roughness profiles. Despite the importance of determining the morphological profiles of polymer surfaces treated by atmospheric non thermal plasmas (NTP) through the scaling laws in order to improve our understanding of how NTP discharge interacts with polymer surfaces, few studies have been published. The scaling properties of a surface roughness represent a very useful tool to investigating understand the growth dynamics of thin films and other deposits [18,23]. It is well known that a surface can be grown or created using distinct experimental techniques to add or remove materials from the surface, for instance, chemical vapor deposition, spin-casting, chemical etching and sputtering. The morphology generated is a result of the competition between different growth dynamics, and once created the surface can evolve in different ways which will be dependent of many factors, and these are the specific growth parameters. In practice, from plots of the surface width ( $W$ ) as a function of the matrix size ( $L$ ) it is possible to obtain the roughness exponent ( $\alpha$ ) and from plots of the saturation roughness ( $W_{sat}$ ) as a function of time  $t$  we can obtain the growth exponent ( $\beta$ ). Finally these values are related to some universality class of surface growth [16]. In our work, polyethylene terephthalate (PET) and poly(ether ether)ketone (PEEK) samples

\* Corresponding author.  
E-mail address: [tsfelix8@gmail.com](mailto:tsfelix8@gmail.com) (T. Felix).



## APÊNDICE B – Patente Submetida

AUTORES: FELIX, T., KUREK, A.P., BENETOLI, L.O.B., SELLIN, N.,  
DEBACHER, N.A., ARAUJO, P.H.H.

SOLICITAÇÃO DE DEPÓSITO DE PATENTE JUNTO AO DIT/UFSC: 08/06/15

### RELATÓRIO DESCRITIVO DE PATENTE DE INVENÇÃO

APLICAÇÃO DE PLASMA COMO ALTERNATIVA AO ATAQUE ÁCIDO EM PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA EM PEÇAS PLÁSTICAS PARA AUMENTO DA ENERGIA DE ADESÃO E RUGOSIDADE

#### RESUMO

CONSISTE EM UM PRÉ-TRATAMENTO AO PROCESSO DE GALVANOPLASTIA EM SUBSTITUIÇÃO AO TRATAMENTO CONVENCIONAL, POR ATAQUE ÁCIDO, EMPREGADO EM PEÇAS PLÁSTICAS, PARA O AUMENTO DA ENERGIA DE ADESÃO E RUGOSIDADE. A PEÇA A SER TRATADA É EXPOSTA A UMA DESCARGA DE PLASMA FRIO, PRODUZIDO PELA IONIZAÇÃO DOS GASES ARGÔNIO E AR ( $O_2/N_2$ ), ONDE ESTA ATMOSFERA IONIZANTE CONTÉM DE 20 A 60 POR CENTO DE ARGÔNIO, POR TEMPO E TENSÃO ELÉTRICA SUFICIENTES, COM O OBJETIVO DE MELHORAR A ADESÃO DE CAMADAS METÁLICAS DEPOSITADAS PARA FINS PROTETORES E ESTÉTICOS DAS PEÇAS.