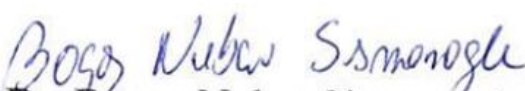


Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão**

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLIETILENO DE ALTA  
DENSIDADE VIA MICROJATOS DE PLASMA OPERANDO  
EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

  
Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu  
Orientador

  
Prof. Dr. Marcelo Pêgo Gomes  
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2017

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Aragão, Eduardo Cezar Barbosa de Barros

Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosférica / Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão.

São José dos Campos, 2017.

129f.

Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu; coorientador: Prof. Dr. Marcelo Pêgo Gomez.

1. Jatos de plasma. 2. Pressão atmosférica. 3. Espectroscopia óptica. I. Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ciências Fundamentais. II. Título.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ARAGÃO, Eduardo Cezar Barbosa de Barros. **Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosférica**. 2017. 129f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão

TÍTULO DO TRABALHO: Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosférica.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão  
Rua Manoel Ricardo Júnior, 78. Apto 61  
CEP: 12245-061, São José dos Campos - SP

# **MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE VIA MICROJETOS DE PLASMA OPERANDO EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

**Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Marcelo Pêgo Gomes	Coorientador	- ITA
Prof. Dr. Mario Ueda	Membro Interno	- INPE
Prof. Dr. Lúcia Vieira Santos	Membro Externo	- UNIVAP
Prof. Dr. João Paulo Barros Machado	Membro Externo	- INPE

**ITA**

Dedico este trabalho a todos que conheci e contribuíram  
para meu crescimento, ninguém vence só.

## Agradecimentos

Obatalá guia

Às três estrelas guia de minha vida, as três Marias, que de tudo fizeram para eu me tornar uma pessoa digna.

Ao meu irmão, pai e filho Gabriel Barros, pela parceria de vida e força compartilhada nos mais difíceis momentos. À Vó Ofélia, Angélica, Tachylla e Thais, pelo amor e apoio.

Todos os irmãos que fiz na vida, e que me ajudaram a balançar a terra que batia em minhas costas, Lorena, João “Nariz”, Ismera, Zúlia, Fênix, Ubrays, Kallyne, Xuxa, Aline, Vanessa, Culas, Marcella, Julinha, Titão, Pitisco, Xanda, Matheus “kra de gato”, Janaína, Suzana, Carlos Alexandre Pangaré, Dinara, Mirella, Cláudia, Cíntia, Saymon o “abiguinho”, William, Joaquim Cecéi, Fernando Luna, Zolacir, Renata, Mirian, Portuga e muito mais gente. As diversas famílias musicais criadas aqui em São José, das famílias musicais com a turma do problema grave com o Samuca, Luiz Rosa, Narita, Alex Oliveira, Fábio, Ulisses, Zé Ricardo, Thiago do Espírito Santo, família Coletivo Estoril, com Gabriel Salve, Luiz Paparotti, Chicão Alcântara, Saulo de Pádua, Diego Prado PdV, Marcela, Chiquinho, família Yermandê com Lígia, Pessoto e Delavéquia, família Gamboa com o Duda Prod, Sielawa e Vini.

Um agradecimento mais que especial para Maxson, Raonei, Tiago Franca, Tiago de Jésus, Celso, Michel, Lucas Brito, Felipe, Gabí e Elisa, seres dotados do mais alto grau de paciência, com as quais eu convivi intensamente nessa trajetória, e fizeram de mim uma pessoa melhor.

Todos vocês salvaram minha vida, lhes agradecerei sempre.

Ao destino, por ter me apresentado para a especial pessoa Viviana Aparecida.

Aos orientadores Bogos e Marcelo, por irem além dos ensinamentos acadêmicos, agradeço toda força e compreensão dadas. Ao Carlinhos por toda ajuda prestada nesse trabalho. Ao querido colega Tiago Moreira no auxílio da caracterização de FTIR. À Celso novamente e ao sábio professor Walter, pelo auxílio e ensinamentos nas caracterizações de AFM e ao Pascal Bargiela pelo especial auxílio com o XPS. Agradeço também ao professor Petraconi pela solidariedade e o empréstimo do sistema elétrico. Um agradecimento especial ao professor Manuel Malheiros, pelas essenciais conversas e apoio prestados.

Agradeço também ao ITA pela oportunidade e à CAPES pelo apoio financeiro ao longo do doutorado.

*"...Não vai mudar, toda mãe é assim*

*Mãe é o nome do amor!..."*

(Djavan)

## Resumo

O presente trabalho consiste na confecção, caracterização e aplicação de microjatos de plasma operando em pressão atmosférica. Confeccionou-se microjatos tanto em geometria espiral quanto em geometria coaxial, utilizando para isso folhas de cobre, tubos de aço cirúrgico, bem como tubos de alumina com alto grau de pureza e terminais elétricos. A espectroscopia óptica foi usada para caracterizar as temperaturas rotacionais vibracionais e de excitação dos microjatos, onde conseguimos observar no primeiro dispositivo que a temperatura do gás He variou de 320 a 370K para a potência elétrica da descarga variando de 3 a 10W. Para os demais gases; Argônio, Nitrogênio, ar atmosférico e misturas,  $T_g$  variou de 370 a 520K. A temperatura de excitação eletrônica foi estimada através das linhas excitadas de Ar, as descargas que não operaram com Argônio como gás de trabalho eram alimentadas com pequenas frações desse gás menos de 10% em volume, resultando 0,85eV para esta faixa de potência, aplicou-se esse dispositivo na modificação superficial do PEAD, no entanto eram necessários tempos de tratamento, ao compararmos com a literatura, muito elevados para se obter modificações consideráveis da molhabilidade de sua superfície, fez-se então um segundo dispositivo, no qual a temperatura vibracional em um intervalo de 1800K a 2700K e a temperatura rotacional indo de 320K a 430K, para os microjatos de hélio, e uma temperatura de excitação eletrônica num intervalo de 1000K a 1800K e rotacional indo de 800K a 2000K, para os microjatos utilizando o argônio como gás de trabalho. Em função desses resultados, determinou-se que os microjatos utilizando hélio como gás de trabalho seriam aplicados na modificação superficial do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), para tal foram usados três pontos diferentes do jato obtido com vazão de 3slm, pontos 2, 3 e 4, observou-se modificações tanto químicas quanto físicas já nos primeiros 5 segundos de tratamento além de uma evolução dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH à medida que o tempo de tratamento avança, foi possível observar também que o ponto 3 apresentou uma significativa diferença tanto na molhabilidade quanto na incorporação de grupos funcionais em sua superfície, evidenciando que há regiões onde o tratamento exercido pela pluma de plasma apresenta uma eficiência maior que outras.

## Abstract

The present work consists in the confection, characterization and application of plasma microjets operating at atmospheric pressure. Microjets were made in both spiral geometry and coaxial geometry, using copper sheets, surgical steel tubes, as well as high purity alumina tubes and electrical terminals. Optical spectroscopy was used to characterize rotational vibrational and excitation temperatures of microjets, where we can observe in the first device that the temperature of the He gas ranged from 320 to 370K for the electric discharge power ranging from 3 to 10W. For other gases; Argon, Nitrogen, Air and mixtures,  $T_g$  ranged from 370 to 520K. The electronic excitation temperature was estimated through the excited lines of Ar, the discharges that did not operate with Argon as working gas were fed with small fractions of that gas less than 10% by volume, resulting in 0.85eV for this power range, this device was applied in the surface modification of the HDPE, however, treatment times, when compared with the literature, were very high in order to obtain considerable modifications of the wettability of its surface, a second device was made, in which the vibrational temperature in a range of 1800K to 2700K and the rotational temperature ranging from 320K to 430K for the helium microjets, and an electronic excitation temperature in a range of 1000K to 1800K and rotational ranging from 800K to 2000K, for microjets using argon as working gas. Due to these results, it was determined that the microjetos using helium as working gas would be applied in the superficial modification of the High Density Polyethylene (HDPE), for which three different points of the jet obtained with flow of 3 slm, points 2, 3 and 4 were used, chemical changes were observed as well as physical changes in the first 5 seconds of treatment besides evolution of functional groups C = O, CO and COOH as the treatment time progressed, it was also possible to observe that point 3 presented a significant difference both in the wettability and in the incorporation of functional groups on its surface, evidencing that there are regions where the treatment carried out by the plasma plume presents an efficiency greater than others.



## Lista de Figuras

Figura 2.1 – Blindagem de potencial dentro de um plasma por uma esfera de Debye.....	19
Figura 2.2 – Tipo de plasma em função da temperatura e densidade eletrônica.....	21
Figura 2.3 – Variação das temperaturas eletrônica e do gás em função da pressão.....	22
Figura 2.4 – Aparato experimental para geração de descargas elétricas em corrente contínua .....	23
Figura 2.5 – Relação tensão-corrente para uma descarga elétrica em corrente contínua.....	24
Figura 2.6 – Seção de choque de ionização campo-intensificado $\alpha/n_g$ em função do campo elétrico reduzido.....	28
Figura 2.7 – Curvas de Paschen para diversos gases de trabalho.....	29
Figura 2.8 – Configurações típicas de microdescargas.....	30
Figura 2.9 – Exemplos de configurações de jatos de plasma.....	31
Figura 2.10 – Evolução temporal da publicação de artigos utilizando as palavras-chave “plasma jet” e “atmospheric pressure”.....	32
Figura 2.11 – Representação de uma molécula diatômica.....	35
Figura 2.12 – Diagrama de níveis ro-vibracionais.....	38
Figura 2.13 – Molécula (monômero) de propileno, cadeia polimérica formada por monômeros de propileno e por fim materias obtidos a partir do mesmo polímero.....	43
Figura 2.14 – Representação esquemática dos polímeros: a) linear, b) ramificado, c) ligações cruzadas, d) rede.....	45
Figura 2.15 – Exemplos ilustrativos de homopolímero e copolímero, onde cada monômero é representado pelas diferentes cores das circunferências acima.....	46
Figura 2.16 – Visão geral dos agentes responsáveis pela interação plasma/superfície.....	52
Figura 3.1 – Representação esquemática do jato de microplasma e representação esquemática do circuito elétrico (o gás usado para a produção do microplasma neste caso foi o ar).....	55
Figura 3.2 – Materiais usados na confecção do dispositivo para gerar o microjato de plasma.....	56
Figura 3.3 – Dispositivo em ação gerando um microjato de hélio.....	57
Figura 3.4 – Ilustração do aparato experimental utilizado para obtenção do microjato de plasma.....	58
Figura 3.5 – Pontos de observação escolhidos para a caracterização óptica do microjato de plasma. Esse foi obtido utilizando o argônio como gás de trabalho.....	58
Figura 3.6 – Representação esquemática da coleta e separação da luz pela lente, fibra ótica e monocromador.....	59

Figura 3.7 – Determinação da temperatura de excitação eletrônica pelo método de Boltzmann.....	60
Figura 3.8 – Espectro de emissão do OH ( ${}^2\Sigma^+, v=0 \rightarrow {}^2\Pi, v=0$ ).....	61
Figura 3.9 – Espectro rotacional da molécula de OH emitido por uma das descargas do presente trabalho.....	62
Figura 3.10 – Determinação da temperatura rotacional pelo método de Boltzmann. Esse gráfico corresponde a um ponto de observação (Pt. 0) de um microjato de plasma obtido com o argônio como gás de trabalho em um fluxo de $0,5slm$ .....	63
Figura 3.11 – Tela do programa LIFBASE onde é analisada emissão do primeiro sistema negativo.....	64
Figura 3.12 – Distribuição vibracional do segundo sistema positivo do N <sub>2</sub> em uma descarga a baixa pressão.....	65
Figura 3.13 – Bandas vibracionais observadas nos espectros do presente trabalho.....	66
Figura 3.14 – Diagrama esquemático das forças das interfaces, sólido-líquido, líquido-vapor, e superfície.....	68
Figura 3.15 – Princípio de funcionamento do interferômetro de Michaelson.....	70
Figura 3.16 – Representação gráfica do funcionamento do FTIR-ATR.....	71
Figura 3.17 – Representação do funcionamento de um microscópio de força atômica.....	72
Figura 3.18 – Diagrama de um aparato experimental dedicado à espectrometria de fotoelétrons excitados por raio-X.....	73
Figura 4.1 – Formas de onda da tensão e corrente do jato de microplasma de Ar para $V_{rms} = 464V$ e $I_{rms} = 10,4mA$ e vazão do fluxo $6lmin^{-1}$ .....	75
Figura 4.2 – Fotografia de Schlieren da saída do MP de Ar com potência de entrada de $8W$ e $8lmin^{-1}$ para o fluxo de gás.....	75
Figura 4.3 – Medidas de EEO do MP para vários fluxos de gases.....	76
Figura 4.4 – N <sub>2</sub> <sup>+</sup> em $391nm$ para microjato de He e Ar em ar aberto.....	78
Figura 4.5 – N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( $B^2\Sigma_u^+, v = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0$ ; $380$ para $440nm$ ) para fluxo de Ar e He com igual consumo de energia, $4,8W$ .....	79
Figura 4.6 – Emissão das bandas de OH de $308$ para $312nm$ (Ramo $Q_1$ ) para o MP de Ar, com $I_{rms} = 10,4mA$ , $T_{rot} = (448 \pm 33)K$ e fluxo de $6lmin^{-1}$ .....	80
Figura 4.7 – Segundo sistema positivo N <sub>2</sub> de $300$ para $460nm$ .....	81
Figura 4.8 – Espectro rotacional de N <sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u, v = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0$ ) transição (ramo R).....	82
Figura 4.9 – Boltzmann Plot de N <sub>2</sub> (0-0) ( $C^3\Pi_u, v = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0$ ) (ramo R) transição rotacional.....	82
Figura 4.10 – Temperatura do gás em função da energia de entrada da descarga (fluxo do gás $6lmin^{-1}$ ).....	83

Figura 4.11 – Temperatura de excitação versus a potência elétrica de entrada da descarga....	84
Figura 4.12 – Comprimento dos microjatos de plasma em função do fluxo do gás de trabalho.....	85
Figura 4.13 – Curvas de corrente e tensão típicas das descargas obtidas no presente trabalho.....	86
Figura 4.14 – Curva de potência de um dos microjatos.....	87
Figura 4.15 – Potência eficaz dos microjatos de plasma em função do fluxo de hélio.....	88
Figura 4.16 – Espectro típico das microdescargas de argônio estudadas no presente trabalho.....	89
Figura 4.17 – Emissões da hidroxila, observada em uma microdescarga de argônio estudadas no presente trabalho.....	90
Figura 4.18 – Bandas do Nitrogênio observadas de uma microdescarga de argônio estudadas no presente trabalho.....	90
Figura 4.19 – Espectro típico das microdescargas de hélio estudadas no presente trabalho...	91
Figura 4.20 – Bandas do Nitrogênio observadas de uma microdescarga de hélio estudadas no presente trabalho.....	91
Figura 4.21 – Temperatura rotacional do OH obtida para os microjatos de argônio.....	93
Figura 4.22 (a - b) – Temperatura rotacional em função do fluxo de hélio.....	94
Figura 4.23 (a - b) – Comportamento de temperatura vibracional ao longo do microjato de plasma em função do fluxo de hélio.....	96
Figura 4.24 – Detalhe do Boltzmann plot realizado com as emissões do argônio.....	98
Figura 4.25 – Temperatura de excitação eletrônica para as microdescargas de argônio.....	99
Figura 4.26 – Amostra de PEAD sendo tratada pelo microjato de plasma.....	100
Figura 4.27 – Imagens de AFM da amostra de referência. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm.....	101
Figura 4.28 – Imagens de AFM da amostra tratada por 5 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm..	102
Figura 4.29 – Imagens de AFM da amostra tratada por 15 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm.....	102
Figura 4.30 – Imagens de AFM da amostra tratada por 30 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm..	102
Figura 4.31 – Imagens de AFM da amostra tratada por 45 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm..	103
Figura 4.32 – Imagens de AFM da amostra tratada por 60 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões 10x10µm..	103

Figura 4.33 – Micrografias da superfícies da referência e das amostras tratadas, no ponto 2 da pluma de plasma, dimensões 2x2 $\mu$ m.....	104
Figura 4.34 – Rugosidade em função do tempo para tratamento realizado nos pontos 2, 3 e 4 da pluma de plasma.....	105
Figura 4.35 – Comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas na metade da pluma de plasma.....	107
Figura 4.36 – Comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma.....	108
Figura 4.37 – Picos assinatura do polietileno de alta densidade observados via FTIR-ATR. ....	110
Figura 4.38 – Comparação entre os espectros de FTIR-ATR da referência com amostras tratadas por 15 segundos nas três diferentes posições da pluma de plasma.....	111
Figura 4.39 – Curvas de XPS do PEAD para a amostra de referência e uma amostra tratada por 15 segundos, na metade do comprimento da pluma de plasma.....	113
Figura 4.40 – Curvas de alta resolução do pico C <sub>1s</sub> do PEAD para a amostra de referência e uma amostra tratada por 15 segundo, na metade do comprimento da pluma de plasma. a) espectro da amostra referência, b) amostra tratado por 15 segundos na metade do comprimento da pluma de plasma.....	115
Figura 4.41 – Percentual dos grupos funcionais, C-O, C=O e grupos carboxílicos(COOH), em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas no ponto 2 da pluma de plasma.....	116
Figura 4.42 – Percentual dos grupos funcionais, C-O, C=O e grupos carboxílicos(COOH), em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma.....	118
Figura 4.43 – Percentagem dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH, respectivamente, em função posição de tratamento na pluma de plasma.....	120

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros físicos relativos às transições rotacionais da molécula OH.....	63
Tabela 3.2 – Constantes vibracionais dos estados da molécula de nitrogênio.....	66
Tabela 4.1 – Características elétricas das descargas obtidas com cada uma das misturas de gases de trabalho no dispositivo 1.....	74
Tabela 4.2 – Picos/bandas do polietileno de alta densidade.(referencia e amostra tratada com plasma).....	109
Tabela 4.3 – Concentração atômica dos elementos químicos na superfície do PEAD tratado na metade da pluma de plasma.....	112

# Sumário

<b>1 Introdução.....</b>	<b>16</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>18</b>
2.1 Plasmas.....	18
2.1.1 Tipos de Plasmas.....	21
2.2 Descarga elétrica em gases e plasma.....	23
2.2.1 Descarga em corrente contínua.....	23
2.2.2 Modelo de Townsend e lei de Paschen.....	26
2.3 Microplasmas.....	30
2.4 Espectroscopia de Emissão Óptica.....	32
2.4.1 Espectros atômicos.....	33
2.4.2 Intensidade de linhas espectrais em emissões atômicas.....	34
2.4.3 Transições em moléculas diatômicas.....	34
• Espectros rotacionais.....	35
• Espectro ro-vibracional.....	36
• Espectros moleculares.....	38
• Intensidade de linhas espectrais em emissões moleculares.....	39
2.5 Equilíbrio termodinâmico.....	40
2.5.1 Balanço de Maxwell e Boltzmann.....	41
2.6-Polímeros .....	42
2.6.1 Classificação dos Polímeros.....	44
• Natural e Sintético.....	44
• Estrutura Polimérica.....	44
• Homopolímero ou Copolímero.....	46
• Fibras, Plásticos e Elastômeros.....	46
• Comportamento Térmico.....	47
• Aplicação.....	47
2.7 Modificação Superficial de Polímeros .....	48
2.7.1 Modificação de polímeros via plasma.....	48
<b>3 Material e Métodos.....</b>	<b>54</b>
3.1 Aparto experimental.....	54

3.2 Temperatura de excitação: método gráfico de Boltzmann.....	59
3.3 Temperatura rotacional: linhas da molécula de OH.....	61
3.4 Temperatura rotacional: Primeiro sistema negativo da molécula de nitrogênio.....	64
3.5 Temperatura vibracional.....	65
3.6 Polietileno.....	67
3.7 Caracterização De Superfícies.....	67
• Goniometria.....	68
• Espectroscopia por transformada de Fourier(FTIR).....	69
• Microscopia de força atômica(AFM).....	71
• Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x(XPS).....	72
<b>4 Resultados.....</b>	<b>74</b>
4.1 Dispositivo 1.....	74
4.2 Dispositivo 2.....	85
4.2.1 Caracterização das propriedades elétricas.....	86
4.2.2 Espectroscopia óptica de emissão.....	88
• Temperatura Rotacional Dos Microjatos.....	92
• Temperatura Vibracional.....	95
• Temperatura De Excitação.....	97
4.3 Caracterização Superficial do PEAD.....	99
• Microscopia de Força Atômica.....	101
• Ângulo de Contato e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	106
• Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS).....	112
<b>5 Conclusões.....</b>	<b>121</b>
<b>6 Trabalhos Futuros.....</b>	<b>122</b>
<b>Referências.....</b>	<b>123</b>

# 1 Introdução

É crescente o interesse da comunidade científica das áreas de plasmas, medicina e física aplicada em geral, nos estudos que envolvam aplicações de plasma em pressão atmosférica [1]. Uma das vantagens frente a sistemas que operam em baixa pressão é o baixo custo para a confecção/implementação de seu sistema, outra vantagem é a possibilidade de tratar superfícies complexas facilmente. Diversas técnicas como descarga corona, barreira dielétrica e microplasma, são empregadas na obtenção de plasmas em pressão atmosférica, onde as configurações dos eletrodos são as mais variadas possíveis, dando possibilidade à fabricação dos mais diversos dispositivos e sistemas experimentais [2;3].

Descargas elétricas operando em pressão atmosférica e ambiente aberto, chamam a atenção devido à produção de certos vetores de modificações superficiais. Entre esses vetores temos as espécies químicas que podem ser tanto átomos quanto moléculas, que por possuírem um alto grau de reatividade, apresentam grande importância nas aplicações que envolvem funcionalização de superfícies e esterilização *in vitro* e *in vivo* [2].

Nesse sentido, os estudos envolvendo microplasmas vêm crescendo devido à sua grande aplicabilidade, bem como fácil adequação à geração de plasma em pressão atmosférica. Microplasmas, em geral, são os plasmas gerados através de descargas elétricas nas quais a separação entre os eletrodos é menor que 1 milímetro. Há diversas formas de se gerar microplasmas, entre elas a, gerada por corrente contínua ou por corrente alternada, que possuem um intervalo de frequências que vai de poucos *kHz* a alguns *GHz*, e descargas com tensão pulsada, dentre outros métodos [3].

Polímeros apresentam uma alta demanda de aplicação tecnológica devido à sua versatilidade para aplicações, que vão desde a indústria de embalagens até o emprego em próteses cirúrgicas. No entanto a baixa energia superficial dificulta o seu emprego em aplicações onde a adesão entre o polímero e outro material seja necessária. Em função disso, vem se estudando intensamente uma forma de modificar as propriedades superficiais sem alterar as propriedades volumétricas dos mesmos [4].

Nesse contexto, a tecnologia de plasma frios vem sendo empregada para tal objetivo, uma vez que plasmas, possuem uma variedade de mecanismos de modificação superficial capazes de realizar mudanças superficiais, de alguns Angstroms, via ação de íons, moléculas



excitadas e ionizadas, fótons e outros, além de não produzir resíduos químicos agressivos à natureza [4;5].

Uma configuração de plasma em pressão atmosférica que vem chamando a atenção dos pesquisadores pela sua versatilidade são os microjatos de plasma. Eles são formados a partir de um fluxo de gás que é aplicado ao sistema, esse fluxo de gás arrasta o plasma que é formado nos eletrodos até a parte externa do dispositivo [3]. Em virtude de suas dimensões reduzidas, não é possível empregar técnicas usuais, como sondas de Langmuir, para a obtenção dos parâmetros da descarga elétrica. Sendo assim foi necessário o emprego da espectroscopia de emissão óptica, uma técnica mais sofisticada que não perturba o plasma a ser estudado, são empregados nela métodos com o objetivo de diagnosticar as propriedades do plasma como, temperatura eletrônica de excitação, temperatura vibracional e rotacional entre outras.

O objetivo geral da tese foi construir, realizar a caracterização elétrica e óptica, e aplicar os dispositivos capazes de gerar microjatos de plasma em pressão atmosférica e ambiente aberto na modificação superficial do Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Para tal, a tese está organizada da seguinte forma:

Capítulo 2: é apresentada a revisão bibliográfica, onde são mostrados os conceitos de plasma, espectroscopia ótica de emissão e equilíbrio termodinâmico, polímeros e modificações superficiais de polímeros via tecnologia de plasma.

Capítulo 3: são descritos os materiais e métodos empregados na fabricação do microplasma, caracterização elétrica e ótica do mesmo e modificação superficial do PEAD.

Capítulo 4: foram dispostos os resultados e discussão dos mesmos. No capítulo 5 são mostradas as conclusões, dando uma visão geral dos resultados obtidos e uma perspectiva do emprego do microplasma na modificação superficial do PEAD. Após isso sugestões de trabalhos futuros são mostradas no capítulo 6.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Plasma

O uso do termo plasma para um gás ionizado se originou em 1927 com Irving Langmuir, quando trabalhava na General Electric Co. No desenvolvimento de seus estudos relacionados com equipamentos eletrônicos baseados em gases ionizados, Langmuir relacionou o modo com que um fluido eletrificado carregava elétrons, íons e impurezas similar ao modo em que o plasma sanguíneo carregava glóbulos brancos e vermelhos e germes [6].

A matéria como se conhece atualmente é apresentada em pelo menos quatro estados, sendo eles o estado sólido, líquido, gasoso e por fim o estado de plasma. Sabe-se que tendo uma determinada substância no estado sólido pode-se aumentar sua temperatura até que esta mesma substância alcance seu ponto de fusão e passe para o estado líquido. Aumentando ainda mais sua temperatura chega-se então ao estado gasoso e, neste estado, os constituintes da tal substância se dissociam de tal modo que seu movimento é livre salvo por raras colisões entre as suas moléculas e/ou átomos constituintes. Aumentando ainda mais a temperatura, chega-se a um ponto em que as partículas do gás serão decompostas em partículas livres carregadas, elétrons e partículas positivas. A este estado da matéria é que atribuímos a palavra plasma [7].

A descrição anterior do que é o plasma é didática, no entanto é incompleta, pois nem todo gás ionizado é classificado como plasma. Então faz-se necessário apresentar os principais critérios usados para definir de modo completo o estado de plasma [8;9].

Em condições de equilíbrio, o plasma é macroscopicamente neutro, ou seja, mantendo a pressão e a temperatura constantes e sem ação de forças externas, o número de partículas positivas e negativas deverá ser igual [9, 10]. Para se manter eletricamente neutro, o plasma neutraliza os potenciais inseridos em seu interior, evitando assim o surgimento de campos elétricos. Essa neutralização ou blindagem é realizada por um conjunto de cargas distribuídas num volume de espessura  $\lambda_D$  denominada *comprimento de Debye*. Na região interior a esse volume, a condição de neutralidade do plasma não é satisfeita. Esse parâmetro, *comprimento de Debye*, foi obtido por Debye e Huckel em 1923 e é definido de acordo com a relação 2.1 apresentada a seguir:

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T_e$  a temperatura dos elétrons do plasma,  $e$  a carga elementar do elétron, e  $n_e$  é a densidade dos elétrons.

O segundo critério para definição de plasma está relacionado com suas dimensões ( $L_p$ ). Estas deverão ser muito maiores que o *comprimento de Debye*. Ou seja,

$$L_p \gg \lambda_d \quad (2.2)$$

Agora que o comprimento de Debye foi definido, pode-se considerar uma esfera dentro do plasma com comprimento  $\lambda_d$ , definida por *esfera de Debye*. Qualquer campo eletrostático, Figura 2.1, fora desta esfera é anulado pelas partículas carregadas, mantendo deste modo a neutralidade do plasma [5]. Faz-se necessária a existência de um grande número de partículas no interior da esfera de Debye, para que assim ocorra a blindagem de uma carga positiva. Desse modo chega-se a mais um dos critérios usados para definir o estado da matéria plasma, que é dado por:

$$n_e \lambda_d^3 \gg 1 \quad (2.3)$$

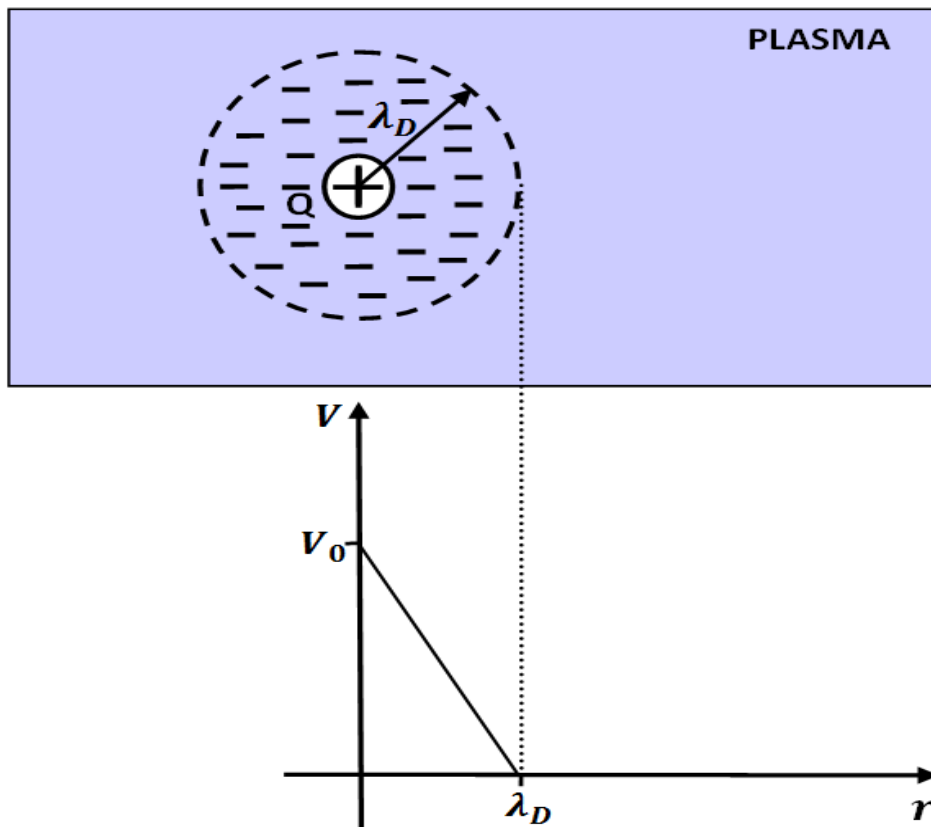


Figura 2.1 – Blindagem de potencial dentro de um plasma por uma esfera de Debye.

A relação 2.3 implica que a distância entre os elétrons deverá ser muito menor que  $\lambda_d$ . A partir disso pode-se definir o termo *parâmetro de plasma* ( $g$ ), que é interpretado como sendo o inverso do número de partículas carregadas de mesmo sinal dentro de uma esfera de Debye. Dá-se o nome de condição de plasma, quando  $g \ll 1$  e a energia potencial média das partículas é muito menor que a energia cinética das mesmas [10;11]. Sendo  $g$  dado por:

$$g = 1/n_e \lambda_d^3 \quad (2.4)$$

Ao sofrer ação de algum agente externo e por consequência disso sair do equilíbrio, ocorre uma movimentação das partículas presentes no plasma para “reestabelecer” tal condição de equilíbrio. Essa ação é um movimento oscilatório que ocorre em alta frequência. Os elétrons tem massa muito menor que os íons, e oscilam ao seu redor, com velocidades muito maiores. Esta frequência de oscilação dos elétrons em torno dos íons é denominada *Frequência de Plasma* ( $w_{pe}$ ) [7].

$$w_{pe} = (ne^2/m\epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

onde a frequência de oscilação dos elétrons é amortecida graças aos choques com partículas neutras presentes no plasma. Faz-se então necessário que a frequência desses choques ( $v_{en}$ ) seja menor que a frequência do plasma, nos levando assim ao quarto critério para o estado de plasma, isto é,

$$v_{pe} > v_{en} \quad (2.6)$$

com,

$$v_{pe} = w_{pe}/2\pi \quad (2.7)$$

Sendo que tal condição pode ser reescrita do seguinte modo:

$$w_{pe}\tau > 1 \quad (2.8)$$

em que,

$$\tau = 1/v_{en} \quad (2.9)$$

Levando em consideração tudo que foi dito anteriormente, pode-se chegar à definição de plasma como sendo uma coleção de partículas carregadas e neutras, que satisfazem as seguintes condições:

1.  $\lambda_d \ll L$ , condição de quase neutralidade, sendo  $L$  o comprimento característico do plasma.

2.  $g \ll 1$ , condição de comportamento coletivo, onde  $g = 1/n_e \lambda_d^3$ ;
3.  $w_{pe} \tau > 1$ , condição de baixas frequências de colisões.

### 2.1.1 Tipos de Plasmas

Dependendo do tipo de fonte de energia escolhida para a produção do plasma, bem como a quantidade de energia transferida ao plasma, têm-se diferentes tipos de plasma em termos de densidade e temperatura eletrônica. Esses dois parâmetros podem ser usados para obter uma classificação dos plasmas em diferentes categorias conforme mostra a Figura 2.2.

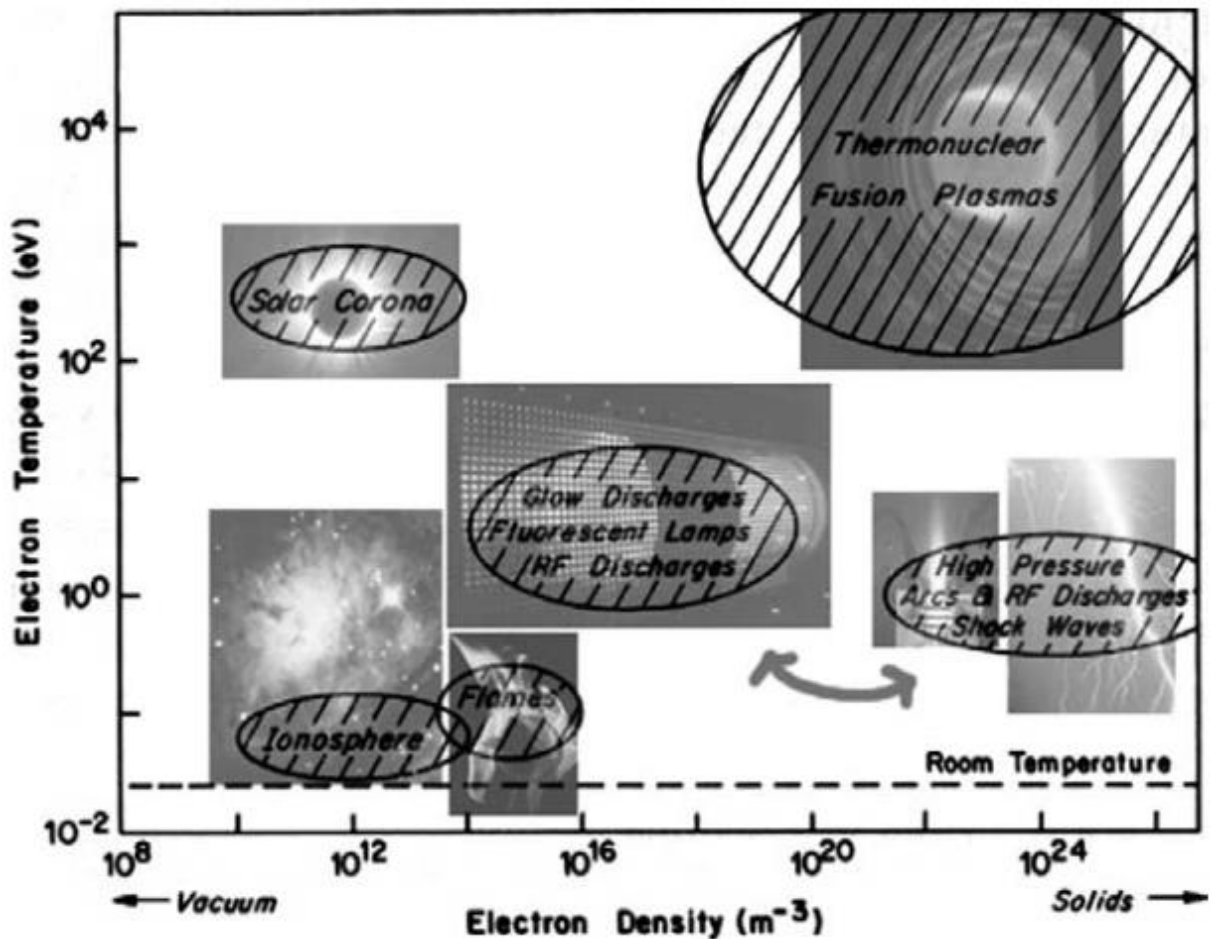


Figura 2.2 – Tipo de plasma em função da temperatura e densidade eletrônica, adaptada de [12].

Das Figuras 2.2 e 2.3 pode-se observar uma distinção entre os tipos de plasma, dada basicamente por:

- Plasmas quentes (totalmente ionizados): apresentam alta temperatura tanto para elétrons quanto para os íons.

- Plasmas frios (parcialmente ionizados): se subdividem em plasmas térmicos, comumente chamados de plasmas em Equilíbrio Termodinâmico Local (ETL), e plasmas não térmicos, que não estão em equilíbrio termodinâmico local. A Figura 2.3 mostra a condição de equilíbrio termodinâmico em função da pressão.

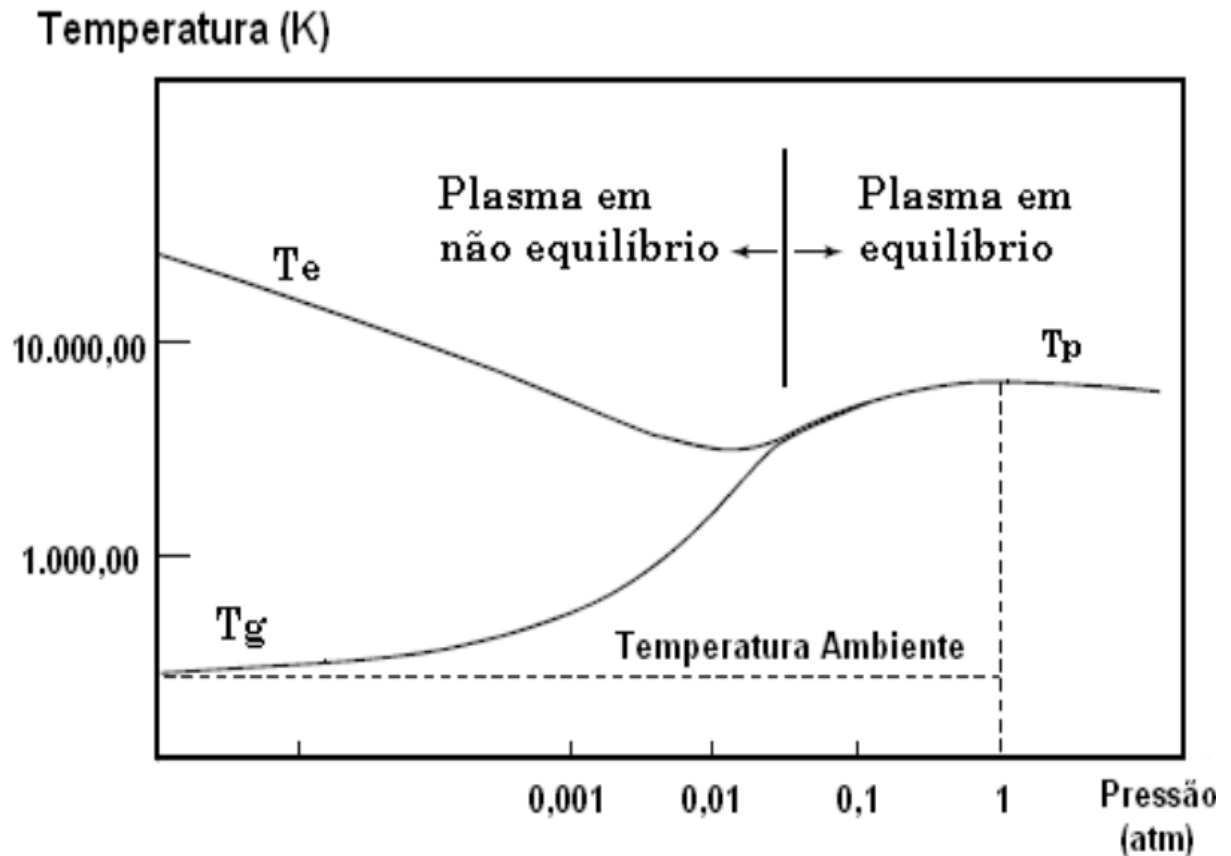


Figura 2.3 – Variação das temperaturas eletrônica e do gás em função da pressão [13].

O conceito de equilíbrio termodinâmico é de grande importância, principalmente neste trabalho, onde alguns dos parâmetros de plasma serão obtidos via espectroscopia de emissão. Os plasmas em equilíbrio termodinâmico local necessitam que as reações químicas sejam regidas por colisões e não por processos radiativos. Além disso, os processos colisionais devem ser reversíveis, ou seja, para cada colisão que acarrete um efeito como excitação, ionização, por exemplo, deverá ocorrer outra colisão que gere o efeito inverso, ou seja, desexcitação, recombinação, a fim de que o equilíbrio seja mantido na descarga elétrica. Além disso, para que o estado de equilíbrio seja alcançado e mantido, necessita-se que os gradientes locais (temperatura, densidade e etc.) sejam pequenos. Em um plasma com ETL as partículas pesadas possuem a mesma temperatura que os elétrons [13;14].

Já os plasmas fora do equilíbrio termodinâmico local podem ser descritos em termos de duas temperaturas: a Temperatura Eletrônica ( $T_e$ ) e a Temperatura das Partículas Pesadas ( $T_p$ ), o que ocorre em função da grande diferença de massa entre os elétrons e qualquer que sejam os átomos ou moléculas do gás usado na geração do plasma. Dessa forma temos alguns fenômenos não apresentarão o princípio da reversibilidade microscópica, uma vez que a transferência de energia entre os elétrons e as partículas pesadas não será muito eficiente devido à razão  $m_e/m_g$ , onde  $m_e$  e  $m_g$  são respectivamente a massa do elétron e a massa das espécies constituintes do gás de trabalho [15].

## 2.2 Descarga Elétrica em Gases e Plasma

Como foi dito anteriormente, um gás ionizado precisa atender certos critérios para ser considerado um plasma. Além disso, existem outras distinções relativas aos fenômenos responsáveis pela formação do plasma em si, como por exemplo, a geração do plasma por corrente contínua e por corrente alternada.

### 2.2.1 Descarga em Corrente Contínua

A Figura 2.4, apresentada a seguir, exemplifica um aparato experimental típico na geração de descargas elétricas em corrente contínua [16].

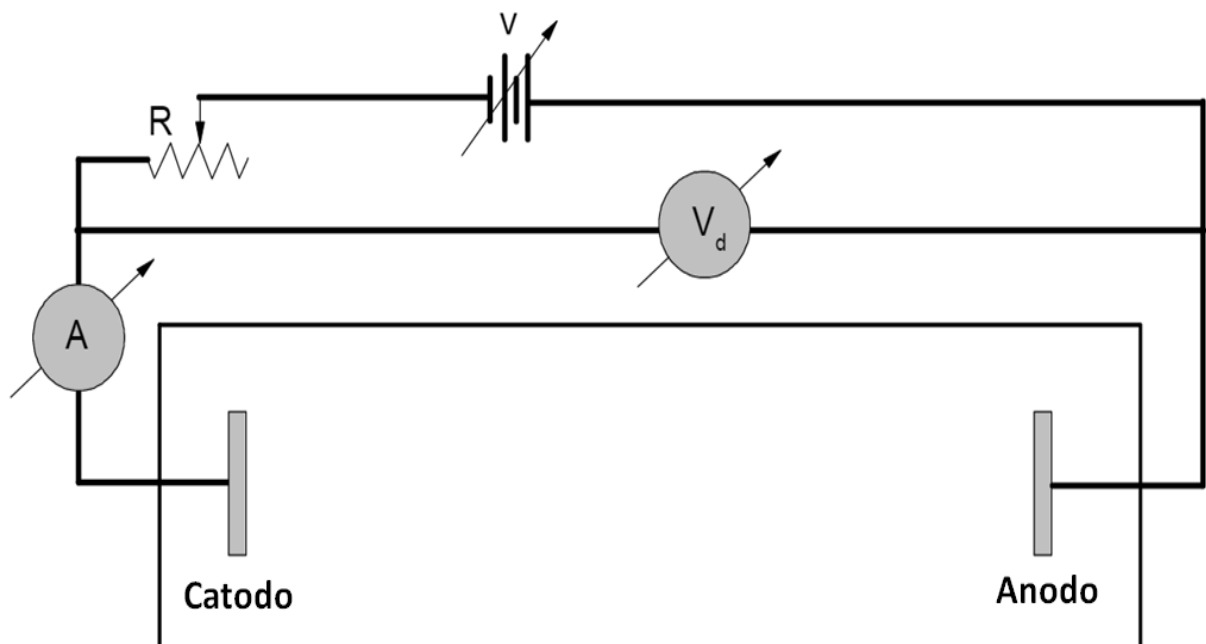


Figura 2.4 – Aparato experimental para geração de descargas elétricas em corrente contínua [11].

A Figura 2.5 apresenta uma típica curva característica tensão-corrente de uma descarga elétrica em corrente contínua e baixa pressão. Nela observa-se as mudanças que ocorrem, na descarga, através da relação entre a tensão aplicada e a corrente que circula através da descarga elétrica.

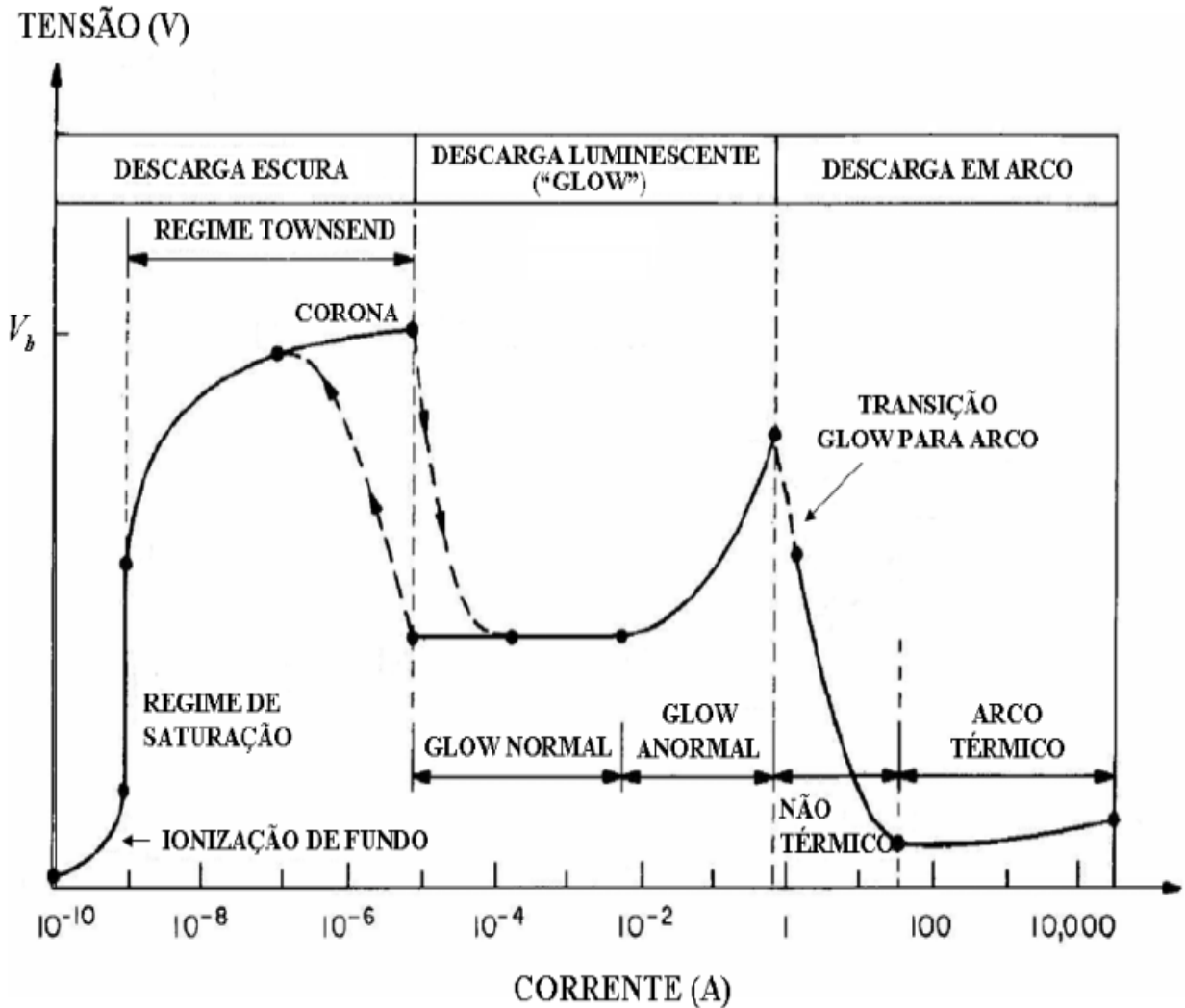


Figura 2.5 – Relação tensão-corrente para uma descarga elétrica em corrente contínua [16;18].

Quando a tensão elétrica aplicada entre os eletrodos é relativamente baixa, o campo elétrico é suficiente apenas para alinhar os elétrons em sua direção de movimento. Tais partículas são provenientes da ionização dos átomos do gás pela radiação de fundo (fotoionização, raios-X, raios cósmicos, radiação nuclear etc.), cuja população produz uma corrente elétrica da ordem de aproximadamente  $10^{-10}$  A. Como o campo elétrico é baixo, as colisões entre os elétrons e átomos presentes no tubo não são capazes de causar a excitação, muito menos a ionização dos mesmos.



À medida que o campo elétrico aumenta há também um aumento da corrente elétrica até um patamar de saturação. Este regime é conhecido como regime da ionização de fundo ou como regime de Geiger, pois a corrente sofre variações em função de radiação incidente. Quando a intensidade do campo elétrico é o suficiente para que todos os elétrons cheguem ao catodo ocorre o regime de saturação, cuja corrente elétrica permanece constante para uma larga faixa de variação de tensão.

Após o regime de saturação, obtêm-se o regime de Townsend, onde o aumento do campo elétrico fornece energia suficiente para os elétrons livres realizarem ionizações por colisões inelásticas, conseqüentemente, ocorrendo um aumento substancial da corrente elétrica devido ao crescimento exponencial de elétrons na descarga, cujo efeito é conhecido como "avalanche de elétrons". Neste regime inicia-se o processo de emissão de elétrons secundários pelo bombardeamento de Íons positivos no catodo. Assim, os processos de geração e perda de elétrons atingem o equilíbrio e a tensão da descarga atinge o valor de  $V_b$  (tensão de ruptura, do inglês *breakdown voltage*). Neste regime ocorre um sensível aumento da condutividade e a corrente elétrica passa a ser da ordem de  $10^{-5}A$ .

Ao atingir a tensão de ruptura, a tensão da descarga cai sensivelmente devido à alta produção de elétrons e esse passa a ser um regime altamente instável. Até esse ponto a descarga era ainda não autossustentada, mas agora a corrente passa a ser independente de fontes de ionizações externas e é dita autossustentada. Além disso, se o sistema for composto por um campo elétrico completamente não uniforme, poderá acarretar a existência de descargas tipo corona.

Depois do regime luminescente subnormal, a descarga entra no regime de luminescência normal (do inglês, *normal glow discharge*), de modo que a tensão se mantém praticamente estável para uma longa faixa de variação de corrente, onde as colisões inelásticas produzem, além de Íons, átomos excitados que ao retomarem para o seu estado fundamental emitem fótons com os comprimentos de onda característicos do tipo do gás. A descarga passa a ser luminescente e apresenta uma corrente da ordem de dezenas até centenas de  $mA$ .

Entretanto, se um conseqüente aumento na corrente levar a um aumento na tensão da descarga, então o regime é considerado luminescente anormal (do inglês, *abnormal glow discharge*). Neste regime as correntes são elevadas, mas a tensão da descarga também aumenta e o catodo apresenta aquecimento devido à alta densidade de corrente e a descarga

entra em fase de transição para o regime de arco. Além do regime luminescente normal, esse regime também é muito estudado, devido a sua aplicabilidade nos setores industriais e em pesquisa [18].

### 2.2.2 Modelo de Townsend e Lei de Paschen

O modelo de Townsend descreve o aumento observado na corrente da descarga elétrica durante a ruptura. Mesmo de modo simplificado, esse modelo nos permite ter uma boa noção do fenômeno abordado e, além disso, possui uma excelente concordância com os experimentos. O modelo parte de que toda energia adquirida por um elétron submetido a um campo elétrico, é transferida à outra partícula no momento da colisão [6, 9, 10]. Se essa energia for maior que a energia de ionização dos átomos ou moléculas que compõem o gás de trabalho, poderemos alcançar o estado de plasma.

O número de elétrons ( $dn$ ) criados em uma distância  $dx$  entre os eletrodos é proporcional ao número inicial de elétrons  $n$  e à distância percorrida  $dx$ . Logo,

$$dn = \alpha n dx \quad (2.10)$$

onde a constante de proporcionalidade  $\alpha$  é o número de ionizações por unidade de distância. Integrando ambos os lados da relação 2.10, chega-se no seguinte resultado:

$$n = n_0 \exp(\alpha x) \quad (2.11)$$

Desta relação, pode-se concluir que, cada elétron na descarga, com energia suficiente para ionizar um átomo do gás poderá gerar  $\exp(\alpha x)$  elétrons. Observa-se então, que quando a tensão entre os eletrodos atinge a chamada tensão de ruptura a corrente entre os eletrodos aumenta exponencialmente.

A condição necessária para que entre uma colisão e outra o elétron adquira energia suficiente para ionizar qualquer que seja o gás de trabalho é dada por:

$$eE\lambda_i \geq eV_i \quad (2.12)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $E$  o campo elétrico,  $\lambda_i$  o livre caminho médio de ionização e  $V_i$  o potencial de ionização. Assumindo a condição de igualdade, a relação 2.12 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\lambda_i = \frac{V_i}{E} \quad (2.13)$$

O primeiro coeficiente de Townsend, para mais detalhes ver em [10], é dado por:

$$\alpha = \lambda^{-1} \exp(-\lambda_i/\lambda) \quad (2.14)$$

Como  $1/\lambda$  é proporcional à pressão, e utilizando a Equação (2.13), obtém-se para o primeiro coeficiente de Townsend. Ou seja,

$$\alpha = Ap(\exp(-ApV_i/E)) \quad (2.15)$$

$A$  é uma constante que depende da temperatura. Tendo  $B = AV_i$ , a relação 2.15 pode ser reescrita de uma maneira mais usual, isto é,

$$\alpha/p = A \exp(-B/Ep^{-1}) \quad (2.16)$$

A partir desta equação se conclui que o coeficiente de ionização depende da razão  $E/p$ . Alguns valores experimentais de  $\alpha/n_g$  em função de  $E/n_g$  estão apresentados na Figura 2.6, onde  $n_g$  é a densidade do gás [11].

Usando essa relação de proporcionalidade entre  $1/\lambda$  e  $p$  na Equação (2.13), chega-se em:

$$eE\lambda = \frac{eE}{Ap} \quad (2.17)$$

Desta relação, vê-se, que a razão  $E/p$  é diretamente proporcional à energia que um elétron ganha entre duas colisões.

É possível determinar outra característica importante do plasma, eficiência de ionização ( $\eta$ ), a partir do modelo de Townsend. Essa eficiência de ionização é o número de ionizações por unidade de campo elétrico. Ou seja:

$$\eta = \frac{\alpha}{E} = \frac{\alpha/p}{E/p} \quad (2.18)$$

Usando a Equação 2.16 na 2.18, chega-se na seguinte relação:

$$\eta = A(E/p)^{-1} \exp(-B/Ep^{-1}) \quad (2.19)$$

O modelo de Townsend descreve a multiplicação dos elétrons no processo de ruptura e nos fornece informações acerca da eficiência de ionização. Porém os parâmetros  $A$  e  $B$ , bem como a tensão de ruptura só podem ser obtidos experimentalmente. Também se chega à conclusão de que os elétrons produzidos no processo de ruptura não são suficientes para a manutenção da descarga elétrica, ou seja, é preciso uma outra fonte de elétrons. Esses elétrons vem de fontes como a fotoionização, emissão secundária de elétrons e colisão entre íons e átomos da descarga [9;11].

A denominada lei de Paschen é usada para descrever o comportamento da tensão de ruptura, diferença de potencial necessária para “ascender” o plasma, em função do produto da pressão do sistema com a distância entre os eletrodos ( $pd$ ) [9;11]. Assim como temos que a energia ganha pelos elétrons entre as colisões está relacionada com a razão  $E/p$ , o produto  $pd$  está relacionado ao número de colisões que os elétrons realizam no trajeto entre os eletrodos. Sabe-se que a pressão é inversamente proporcional ao livre caminho médio. Substituindo a equação 2.16 em 2.11 e usando  $x = d$  obtém-se o seguinte resultado:

$$n = n_0 \exp[Apd \exp(-B/Ep^{-1})] \quad (2.20)$$

Observa-se dessa forma que o processo de ruptura depende tanto da razão  $E/p$  quanto do produto  $pd$ . A Figura 2.7 apresenta algumas curvas de Paschen obtidas por meio de experimentos.

A tensão de ruptura e o produto  $pd$  são dados pelas relações abaixo:

$$pd = \frac{1}{\alpha/p} \ln \left[ 1 + \frac{1}{\gamma} \right] \quad (2.21)$$

$$V_r = Bpd \left[ \ln \left( Apd / \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \right) \right]^{-1} \quad (2.22)$$

Sendo  $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ .

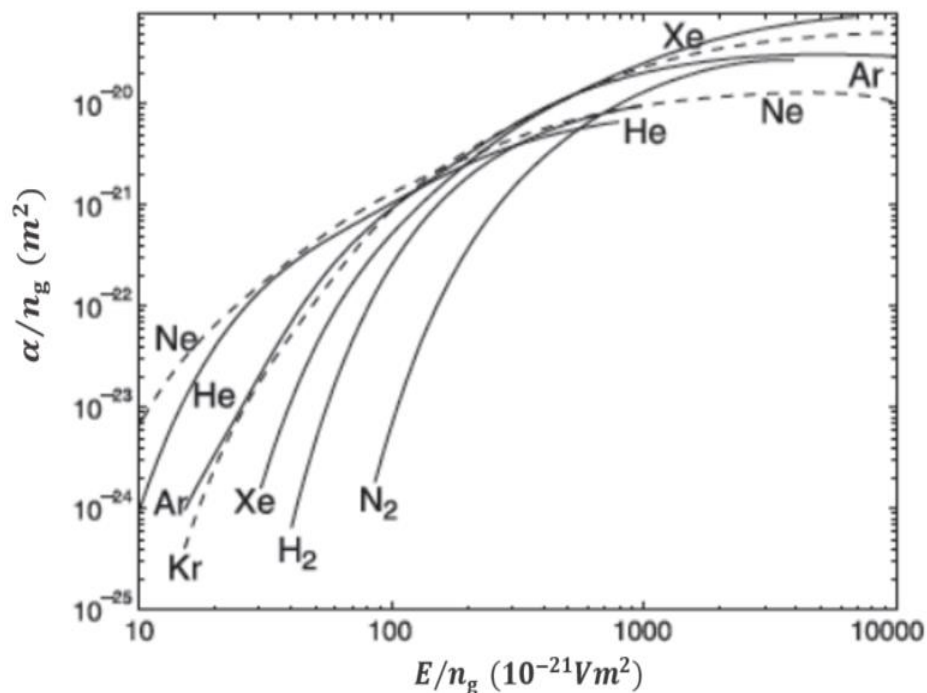


Figura 2.6 – Seção de choque de ionização campo-intensificada  $\alpha/n_g$  em função do campo elétrico reduzido  $E/n_g$  [11].

Como pode ser visto na Figura 2.7 a curva de Paschen apresenta um ponto de mínimo, no qual se vê a tensão mínima necessária para operar a descarga elétrica.

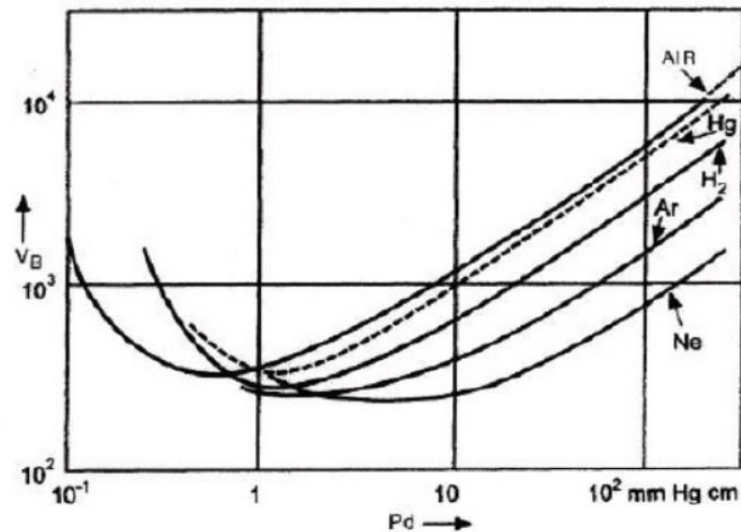


Figura 2.7 – Curvas de Paschen obtidas para alguns gases nobres [10].

Derivando as equações 2.21 e 2.22 e igualando a zero são obtidos os resultados apresentados a seguir,

$$pd_{\min} = \frac{e}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.23)$$

$$V_{r_{\min}} = e \frac{B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.24)$$

Analisando a Figura 2.7 tomando a curva do gás Neônio como exemplo, pode-se observar que o ramo direito em relação ao mínimo da curva aumenta proporcionalmente com o produto  $pd$ . Isto acontece, pois em valores altos de  $pd$  a probabilidade de colisão é muito alta, porém as mesmas acontecem com um nível de energia baixo, pois o livre caminho médio é pequeno, fazendo dessa forma que seja necessária a aplicação de tensões mais elevadas a fim de que haja uma ionização eficiente. No trecho esquerdo da curva, vê-se que também há um aumento da tensão de ruptura em relação ao ponto de mínimo. Tal fenômeno ocorre porque em baixos valores de  $pd$  a probabilidade de colisão com elétrons são muito pequenas para esses casos, pois o caminho livre médio é muito grande. Dessa forma para aumentar a probabilidade de colisão devemos aumentar a tensão.

Observando o caso em que se aumenta a pressão e mantém à distância entre os eletrodos fixa, nota-se que a diminuição da tensão de ruptura pode ser alcançada ao reduzir a

distância entre os eletrodos. Assim pode-se ver que para descargas em pressão atmosférica a distância entre os eletrodos deve ser igual ou inferior a  $1\text{mm}$ . Isso permite trabalhar o mais próximo possível da tensão mínima de ruptura.

### 2.3 Microplasmas

Microplasmas são uma classe de plasma onde a distância entre os eletrodos ou o diâmetro da cavidade que será o catodo da descarga elétrica varia entre  $1$  e  $1000\mu\text{m}$ , os primeiros experimentos implementando distância dessa ordem foram feitos nos anos 50 do século passado [19;22]. Pode-se operar os microplasmas de diversas formas corrente contínua (CC), corrente alternada (CA), em micro-ondas bem como rádio frequência (RF). Assim, os modos de operação supracitados, também há uma gama de configurações possíveis para a microdescargas. A Figura 2.8 mostra alguns exemplos destas configurações.

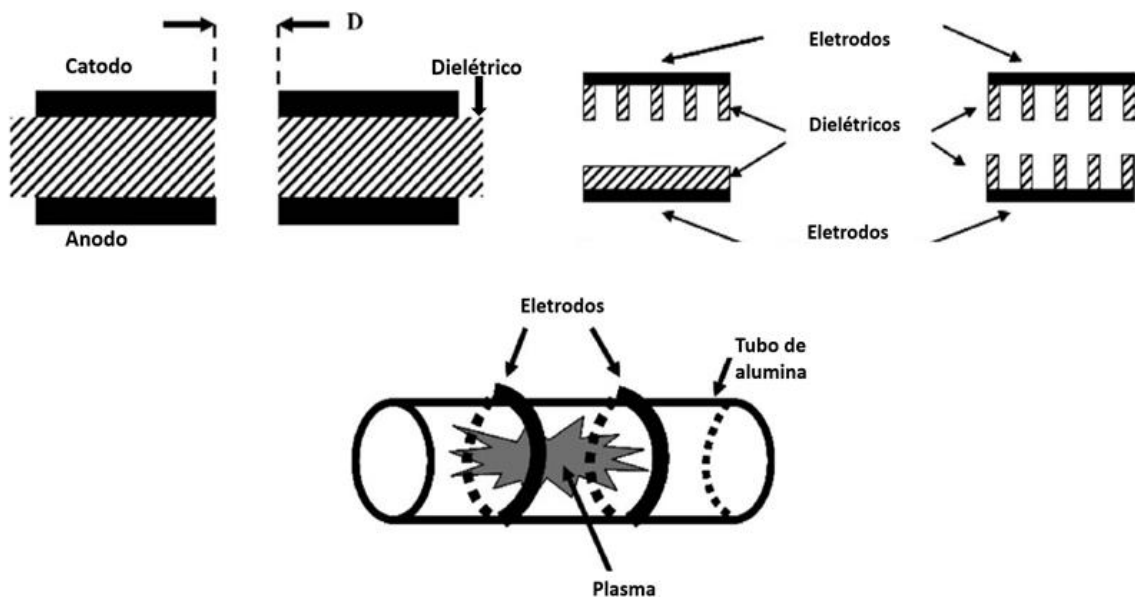


Figura 2.8 – Configurações típicas de microdescargas. Adaptado de [22].

As principais aplicações dos microplasmas são em altas pressões. Esforços recentes têm sido feito no sentido de validar a técnica como viável para aplicações em pressão atmosférica [24;29]. Dentro dessas possibilidades de aplicações uma classe que vem se destacando são os microjatos de plasma. Nesses dispositivos o plasma é gerado entre os eletrodos, que podem ter diversas configurações, um fluxo de gás é então aplicado no dispositivo e dessa forma o plasma é levado para fora do dispositivo formando assim o jato de

plasma. Pode-se observar na Figura 2.9 alguns exemplos de configurações de dispositivos utilizados para a geração de jatos de plasmas.

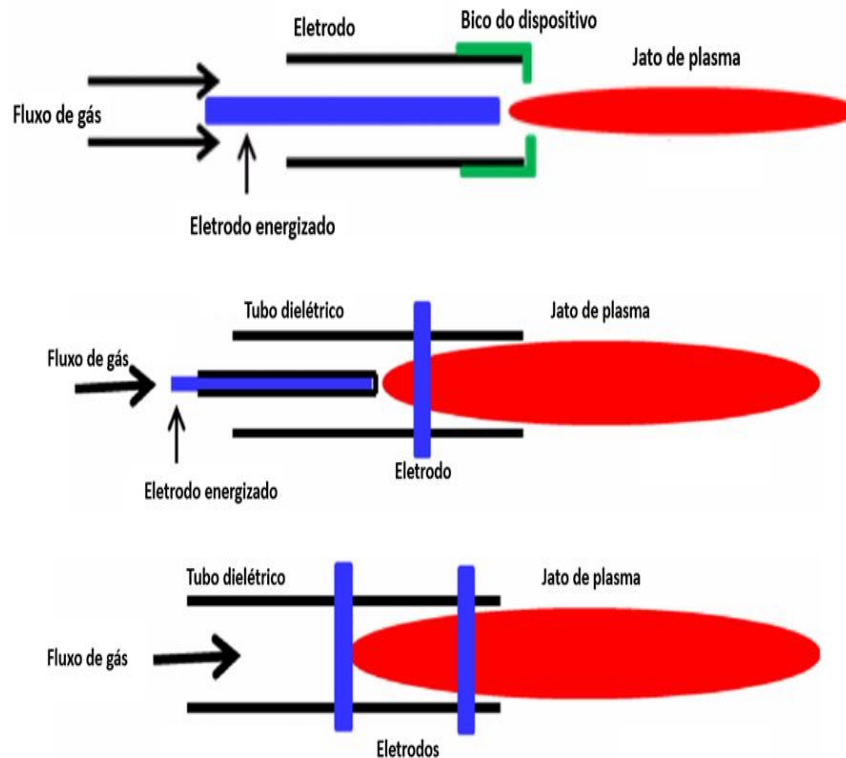


Figura 2.9 – Exemplos de configurações de jatos de plasma [29].

A Figura 2.10 mostra um gráfico onde é computada a quantidade de artigos envolvendo as palavras chave “jato de plasma” e “pressão atmosférica”, evoluiu ao longo do anos. Pode-se notar que houve um crescimento exponencial na quantidade de trabalhos sobre o assunto. Essa evolução possibilitou o surgimento de novas áreas de pesquisa como a medicina a plasma e a agricultura a plasma. Ambas se utilizam de plasma frios com o objetivo de realizar a melhoria de materiais usados por elas, esterilização a plasma, deposição de filmes biocompatíveis, aceleração na germinação de sementes entre diversas outras aplicações e dessa forma abranger novas áreas de pesquisa científica.

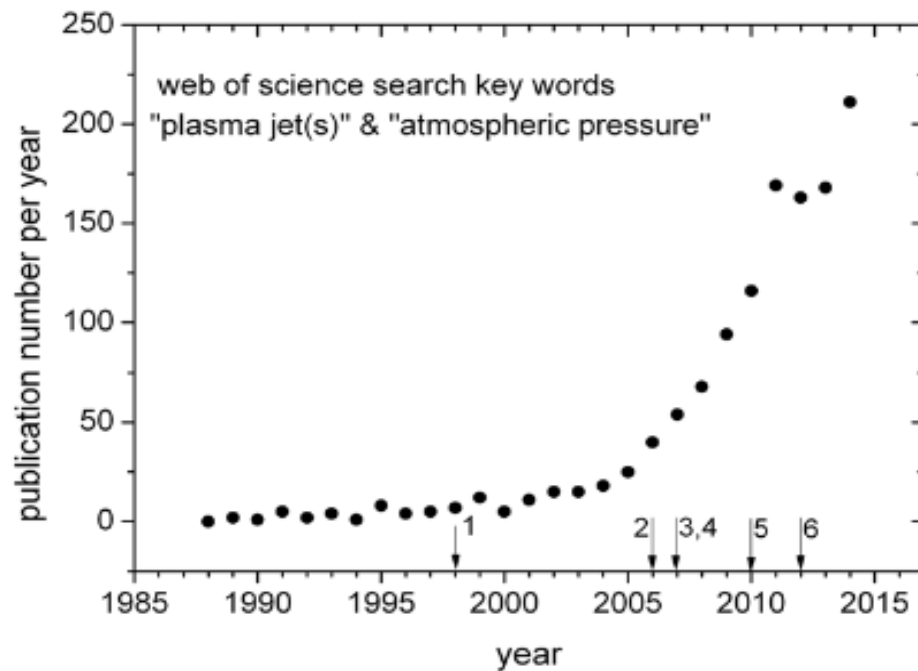


Figura 2.10 – Evolução temporal da publicação de artigos utilizando as palavras-chave “plasma jet” e “atmospheric pressure” [30].

Os métodos usuais de obtenção da temperatura de elétrons, e outros parâmetros são incompatíveis com os microplasma, uma vez que as dimensões dos microplasmas são da ordem da sonda de Langmuir, instrumento este, que é usado na obtenção dos parâmetros de plasma. Dessa forma a técnica mais apropriada para a obtenção dos parâmetros de plasma em microdescargas é a espectroscopia óptica de emissão, pois é uma técnica não perturbativa, ou seja, a técnica não exerce nenhum tipo de influência sobre os parâmetros de plasma da microdescarga.

## 2.4 Espectroscopia de Emissão Óptica

A espectroscopia óptica de emissão nos permite estudar um sistema físico através da radiação eletromagnética emitida pelo mesmo, de forma que não haja interferência sendo exercida no sistema. Os primeiros estudos envolvendo a espectroscopia de emissão óptica foram realizados por volta de 1886 por Bunsen e Kirchnoff. A partir daí vários modelos semi-empíricos foram tentados com o objetivo de elucidar os comportamentos das raias espectrais, chegando à Neils Bohr no meio do século XX que empregou a teoria de Planck e explicou de modo satisfatório o átomo de hidrogênio [31;33].



A espectroscopia óptica é uma importante ferramenta de trabalho para diversas áreas da ciência. Possui um importante papel na física básica, sendo que um exemplo é seu uso na área de física atômica e molecular, onde é usada nos experimentos que têm como objetivo a validação das teorias de estrutura atômica e molecular e diversos outros segmentos [31;34]. Há também as aplicações técnicas da espectroscopia, entre elas a determinação da composição química da atmosfera de planetas, composição química de soluções, determinação da temperatura de fornos entre outras [33].

### 2.4.1 Espectros Atômicos

Uma descrição completa do estado de energia de um elétron orbitando um núcleo atômico necessita do uso de cinco números quânticos. Onde cada um é representado por um símbolo e está relacionado a um estado que descreve o movimento do elétron.

As grandezas são:

- Número quântico principal ( $n = 1, 2, 3 \dots$ );
- Número quântico orbital, ou momento angular dos elétrons ( $l = 1, 2, 3, \dots, n - 1$ ).

Em espectroscopia usa-se a notação:  $l = s, p, d, f \dots$ ;

- Número quântico orbital magnético ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ );
- Número quântico spin eletrônico ( $s = \pm 1/2$ );
- Número quântico spin magnético ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Quando o número quântico principal é maior ou igual a 2 os níveis eletrônicos são divididos em subníveis, em que cada um deles está associado a um número quântico  $l$ . Os subníveis são descritos por  $nl$ , dessa forma teremos,  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, \dots, nl$ . Cada subcamada possui um número máximo de população de elétrons dado por  $2(2l + 1)$  [35;39].

Em transições eletrônicas em átomos com poucos elétrons há um acoplamento entre os momentos angulares orbitais dos elétrons, chegando assim no momento angular total  $\vec{L}$ . O mesmo fenômeno ocorre com os spins dos elétrons, gerando dessa forma o acoplamento  $\vec{S}$ . O acoplamento spin-órbita ( $LS$ ) fornece o momento angular orbital total  $\vec{J}$ , que é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \dots, [\vec{L} - \vec{S}] \quad (2.25)$$

Na notação espectroscópica;  $L = S, P, D, \dots$ , e como para cada valor de  $L$  existem  $2(S + 1)$  valores de  $J$ , o estado eletrônico de um átomo é dado por:  $2(S + 1)L_j$ .

As transições eletrônicas em átomos obedecem algumas regras, que são denominadas de regras de seleção de dipolo, e são enumeradas abaixo:

- $\Delta L = 0, \pm 1$ , (para qualquer  $\Delta n$ );
- $\Delta S = 0$ ;
- $\Delta J = 0, \pm 1$ .

#### 2.4.2 Intensidade de Linhas Espectrais em Emissões Atômicas

Numa descarga elétrica formada por gases atômicos e/ou moleculares parte da energia dos elétrons é transferida para o átomo e para moléculas constituintes do plasma por meio das colisões. Essa transferência de energia gera a excitação e ionização das partículas, átomos e/ou moléculas, presentes no plasma. Quando ocorre o processo de desexcitação, há chances de que esse processo venha acompanhado da emissão de um fóton com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) característicos. Sendo assim vemos que a radiação emitida em certo comprimento de onda é proporcional à quantidade de partículas excitadas em níveis de energia correspondentes a essa radiação.

Um átomo excitado em um nível de energia  $n$  decaindo para um nível de energia inferior  $n'$  emitirá um fóton de comprimento de onda  $\lambda$  e intensidade  $I$ . A intensidade da radiação emitida por essa transição energética é dada por [35;37].

$$I_{nm} = N_n A_{nn'} h \nu_{nn'} \quad (2.26)$$

onde,

$N_n$  – população de átomos no estado de energia superior  $n$ ;

$A_{nn'}$  – probabilidade de transição entre os níveis  $n$  e  $n'$ , (coeficiente de Einstein);

$h$  – constante de Planck;

$\nu_{nn'}$  – frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis  $n$  e  $n'$ .

#### 2.4.3 Transições em Moléculas Diatômicas

O espectro de emissão óptica de moléculas é resultado de transições entre níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. As transições são regidas por regras previstas pela mecânica quântica.

- **Espectros rotacionais**

Quando se têm espectros que possam ser interpretados através apenas dos níveis de energia rotacionais, eles serão definidos por espectros rotacionais puros [36]. Estes espectros são geralmente observados nas regiões correspondentes às micro-ondas e à rádio frequência do espectro eletromagnético. As moléculas diatômicas apresentam espectros de maior facilidade de interpretação. Um modelo usado para explicar de forma geral o espectro rotacional é baseado no tratamento da molécula como um rotor rígido [36].

Temos dois átomos de massa  $m_1$  e  $m_2$  ligados de forma a compor uma molécula diatômica (veja Figura 2.11). A distância entre os centros de massa dos átomos será dada por  $r$ , enquanto que a distância entre os átomos e o centro de massa do sistema será dada por  $r_1$  e  $r_2$  respectivamente. Dessa forma o momento de inércia do sistema é dado por:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (2.27)$$

Utilizando a massa reduzida, simplifica-se o problema de dois corpos a um sistema contendo apenas um corpo girando ao redor de um ponto fixo, logo:

$$I = \mu r^2 \quad (2.28)$$

onde,  $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ .

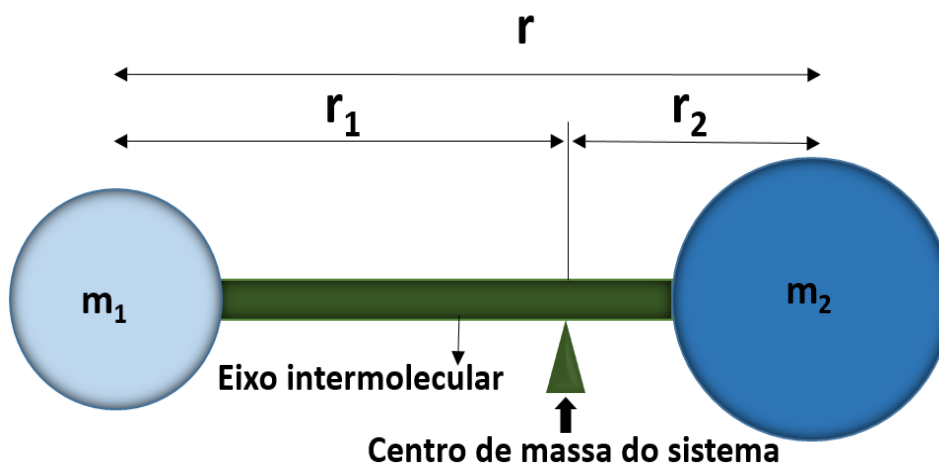


Figura 2.11 – Representação de uma molécula diatômica.

A energia de rotação de um sistema é dada por:

$$E = 2^{-1} I \omega^2 = M^2 / 2I \quad (2.29)$$

onde,  $\omega$  é a velocidade angular e  $M$  o momento de inércia total. Vê-se a partir da relação 2.29 que a energia rotacional se comporta de modo contínuo, ou seja, não há nenhum tipo de

restrição quanto aos valores que a energia rotacional pode alcançar. No entanto a mecânica quântica mostra que o momento angular é quantizado, logo há valores bem definidos na distribuição da energia rotacional. Essas energias são dadas por:

$$E = h^2 J(J + 1) / 8\mu\pi^2 r^2 = h^2 J(J + 1) / 8\mu I \quad (2.30)$$

com  $J$  sendo o número quântico rotacional, que assume os valores 0, 1, 2, 3, .... As equações acima são obtidas da solução do rotor rígido [33]. Combinando as Equações 2.29 e 2.30 chega-se a:

$$M = \hbar \sqrt{J(J + 1)} \quad (2.31)$$

Da Equação (3.31) pode-se calcular o momento angular total para qualquer valor de  $J$ . Chega-se então a:

$$F(J) = \hbar J(J + 1) / 2I \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.32)$$

Definindo  $B_v = \hbar^2 / 2I$ :

$$F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2 (J(J + 1))^2 \quad (2.33)$$

- **Espectro ro-vibracional**

Outro tipo de movimento que as moléculas diatômicas realizam, e de modo independente do movimento rotacional, é o movimento de vibração. Pode-se tratar esse tópico em termos do movimento de um oscilador harmônico simples, onde a frequência da oscilação é:

$$\nu_{osc} = (2\pi)^{-1} (\sqrt{k_{osc} / \mu}) \quad (2.34)$$

seno  $k_{osc}$  é a constante de força do oscilador. Pode-se tratar o sistema de dois corpos em questão como sendo um sistema onde temos apenas um corpo que vibra em relação a um ponto fixo com amplitude igual à variação da distância intermolecular no sistema dado.

A energia potencial de um oscilador harmônico clássico é dada por:

$$U = 2^{-1} k_{osc} x^2 \quad (2.35)$$

onde  $x = r - r_e$ . Nota-se novamente que do ponto de vista de mecânica clássica não há restrições impostas aos valores da energia potencial. Contudo isso não é observado na mecânica quântica, uma vez que a energia relacionada ao movimento oscilatório é:

$$E(\nu) = h\nu_{osc} (\nu + 2^{-1}) \quad (2.36)$$

onde  $\nu$  é o número quântico vibracional, o qual só pode assumir valores inteiros, como 0, 1, 2,..... Também pode-se representar a energia vibracional em termos do número de onda, chamado de termo vibracional,  $G(\nu)$ , dado por:

$$G(\nu) = w(\nu + 2^{-1}) \quad (2.37)$$

com  $w = \nu_{osc}/c$  sendo o número de onda.

Observando as Equações 2.36 e 2.37, nota-se que o menor estado de energia do sistema estudado ocorre quando  $\nu = 0$ , e tem como valor  $h\nu_{osc}/2$ , que é a energia do estado fundamental, ou ponto zero [34]. Através do que foi exposto acima pode-se concluir que em um oscilador harmônico quântico a energia não assume valores contínuos. Sendo que essa variação da energia é dada por:

$$\Delta E = h\nu_{osc} \quad (2.38)$$

A abordagem teórica apresentada até o momento já possui elementos que a tornam viável para o estudo da espectroscopia de moléculas diatômicas, porém seu alcance é restrito, pois não leva em consideração a força de repulsão entre os núcleos atômicos presentes na molécula. Essa repulsão causa um efeito anarmônico nos movimentos oscilatório [36]. Logo para se ter uma descrição satisfatória deve-se acrescentar os termos que representam os efeitos anarmônicos. Expandindo a energia potencial em séries de potências:

$$U(x) = 2^{-1}k_{osc}x^2 + 6^{-1}\gamma_3x^3 + 24^{-1}\gamma_4x^4 + 120^{-1}\gamma_5x^5 + \dots \quad (2.39)$$

Sendo que  $\gamma_i$  ( $i = 3, 4, 5, \dots$ ), é uma constante dos termos anarmônicos presentes na relação (2.39). Dessa forma, a equação do termo vibracional pode ser escrita na seguinte forma:

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + 2^{-1}) + \omega_e\gamma_e(\nu + 2^{-1})^2 + \omega_e z_e(\nu + 2^{-1})^3 + \dots \quad (2.40)$$

As constantes  $\gamma_e$  e  $z_e$  são denominadas de constantes de anarmonicidade e o sub-índice indica situação de equilíbrio.

Aqui o tratamento dos movimentos de rotação e vibração foram abordados separadamente. Onde se viu que em ambos os casos os níveis de energia são quantizados, ou seja, os valores da energia se distribuem de forma discreta. Mas na realidade, esses movimentos ocorrem simultaneamente, e a energia desses movimentos, energia ro-vibracional ( $E_{\nu J}$ ), é expressa pela simples soma dos termos rotacionais e vibracionais, dando:

$$E_{\nu J} = F(J) + G(\nu) = B_\nu J(J + 1) + \omega_e(\nu + 2^{-1}) \quad (2.41)$$

Como discutido anteriormente, as transições entre estados de energia seguem a certas regras previstas pela mecânica quântica. No caso dos espectros rovibracionais tais regras são dadas por:

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (2.42)$$

onde,  $J'$  é o número quântico rotacional superior e  $J''$  o número quântico rotacional inferior.

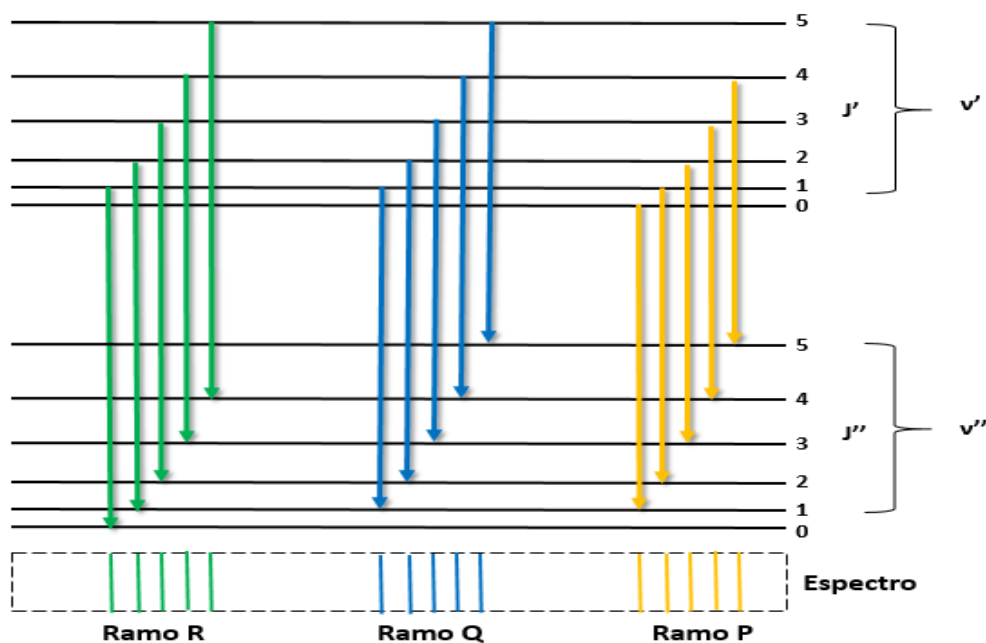


Figura 2.12 – Diagrama de níveis ro-vibracionais.

A Figura 2.12 representa os três conjuntos de linhas ro-vibracionais, denominados de ramos. Cada ramo está associado com um valor de  $\Delta J$ . E eles são:

- $\Delta J = -1 \rightarrow$  o conjunto recebe o nome de ramo P;
- $\Delta J = 0 \rightarrow$  o conjunto é denominado por ramo Q;
- $\Delta J = +1 \rightarrow$  este conjunto é denominado por ramo R.

#### • Espectros moleculares

As moléculas possuem seus estados eletrônicos descritos por curvas de potenciais. Essas curvas geralmente estão associadas com as energias potencial e cinética dos elétrons e o potencial combinado dos núcleos. Um estado eletrônico será considerado estável caso ele se encontrem em um mínimo da curva de potencial. A energia interna do sistema é dada pela soma das energias eletrônica, rotacional e vibracional; ou seja:

$$E_{interna} = E_{ele} + E_{rot} + E_{vibra} \quad (2.43)$$

Escrevendo a equação 2.43 em termos de número de onda:

$$T = T_e + G + F \quad (2.44)$$

onde  $T_e$  é o número de onda que está relacionado aos níveis de energia da molécula e  $F$  e  $G$  às energias rotacionais e vibracionais dadas pelas Equações 2.33 e 2.40, respectivamente.

Pode-se obter as posições das linhas espectrais usando:

$$\nu = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (2.45)$$

Chega-se então à uma regra de seleção mais geral para as transições rotacionais e vibracionais, sendo ela dada por:

- Ramo R( $J$ ):  $\nu = \nu_0 + F'_v(J + 1) - F''_v(J)$
- Ramo Q( $J$ ):  $\nu = \nu_0 + F'_v(J) - F''_v(J)$
- Ramo P( $J$ ):  $\nu = \nu_0 + F'_v(J - 1) - F''_v(J)$

em que  $\nu_0 = \nu_{ele} + \nu_{vibra}$

#### • Intensidade de linhas espectrais em emissões moleculares

Da mesma forma que foi descrito anteriormente para transições atômica, tem-se que as linhas de emissão molecular vindas das transições entre os estado  $n$  e  $m$  é dada por:

$$I_{nm} = N_n A_{nm} h \nu_{nm} \quad (2.46)$$

onde:

$N_n$  – população de moléculas no estado de energia superior  $n$ ;

$A_{nm}$  – probabilidade de transição entre os níveis  $n$  e  $m$  (coeficiente de Einstein);

$h$  – constante de Planck;

$\nu_{nm}$  – frequência da radiação emitida pela transição entre os níveis  $n$  e  $m$ .

Considerando que a população no estado superior rotacional pode ser descrita por uma função de Boltzmann; tem-se que:

$$N_n = N_0 \exp(-E_n/k_B T_g) \quad (2.47)$$

onde,  $N_0$  é uma constante,  $E_n$  é a energia do nível superior e  $T_g$  é a temperatura do gás.

Substituindo em 2.46, obteremos:

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} N_0 \exp(-E_n/k_B T_g) \quad (2.48)$$

## 2.5 Equilíbrio Termodinâmico

Considera-se um plasma em equilíbrio termodinâmico completo, aquele plasma cujas temperaturas associadas às partículas e à radiação são iguais. Descrever um plasma em equilíbrio termodinâmico é relativamente simples, pois o estado macroscópico é descrito de forma completa pela densidade de massa, temperatura e composição química. As velocidades das partículas são fornecidas pela Lei de Maxwell, já a distribuição dos estados excitados é dada pela lei de Boltzmann, a relação entre os estados iônicos pela Lei de Saha, e por fim, o gás de fótons obedece à lei de Planck.

Em um sistema que apresente equilíbrio termodinâmico, um processo microscópico qualquer é balanceado pelo processo inverso, o que é conhecido como princípio do balanço detalhado [31]. Logo há a necessidade de que cada reação tenha um correspondente antissimétrico, chegando dessa forma à necessidade de que haja a reversibilidade nas reações que balanceiam o equilíbrio do sistema e dessa forma garantam o estado de equilíbrio.

Há também a perda do estado de equilíbrio termodinâmico. Nesse tipo de situação é possível observar a densidade de um estado qualquer se manter constante, no entanto os processos de produção e destruição desse estado em questão, não inversos entre si [38;41].

Considerando o balanço de reações:



sabe-se que o número de reações entre  $A$  e  $B$  formando  $C$  e  $D$  por unidade de volume e tempo é igual ao produto  $n_A n_B k_{\rightarrow}$ , das densidades de partículas  $A$  e  $B$  e o coeficiente de taxa. Se há o equilíbrio, então,

$$n_A n_B k_{\rightarrow} = n_C n_D k_{\leftarrow} \quad (2.49)$$

Relacionando essas equações de balanço a estados quânticos relativos a níveis de energia, tem-se que:

$$A(\alpha) + B(\beta) \rightarrow C(\alpha') + D(\beta') \quad (2.50)$$

e

$$n_A(\alpha) n_B(\beta) = n_C(\alpha') n_D(\beta') \quad (2.51)$$

Observa-se nas Equações 2.50 e 2.51 que a constante de reação não é vista, isto está relacionado com o princípio da reversibilidade microscópica, onde é dito que a probabilidade



de uma partícula chegar a um estado quântico por uma via é igual a probabilidade da partícula retornar ao seu estado quântico inicial pela via contrária.

### 2.5.1 Balanço de Maxwell e Boltzmann

Os balanços de Maxwell e Boltzmann estão basicamente relacionados à reações envolvendo colisões entre duas partículas, que diferem em um certo aspecto. No balanço de Maxwell temos que a colisão das partículas não altera o estado interno das mesmas, já no balanço de Boltzmann ocorre a excitação de pelo menos uma das partículas presentes na reação. De modo geral as reações relacionadas aos dois balanços mencionados podem ser expressas na forma [36;39]:

$$A_i(E_\alpha) + B_j(E_\beta) \leftrightarrow A_i(E'_\alpha) + B_j(E'_\beta) \quad (2.52)$$

onde os subíndices  $i$  e  $j$  se referem aos estados quânticos,  $E$  é a energia. Se o equilíbrio se faz presente no sistema tem-se:

$$\hat{n}_A(i, E_\alpha)\hat{n}_B(j, E_\beta) = \hat{n}_A(i, E'_\alpha)\hat{n}_B(j, E'_\beta) \quad (2.53)$$

Para o caso de não haver mudança na energia interna das partículas envolvidas na colisão a energia do sistema se comporta de modo que sua variação seja dada por:

$$\Delta E = E'_\alpha - E_\alpha = -(E'_\beta - E_\beta) \quad (2.54)$$

O que dá:

$$E'_\alpha = \Delta E + E_\alpha \quad \text{e} \quad E'_\beta = (E_\beta - \Delta E) \quad (2.55)$$

Desenvolvendo o balanço de Maxwell:

$$\frac{n_A(i, E_\alpha)}{n_A(i, E_\alpha + \Delta E)} = \frac{n_B(j, E_\beta - \Delta E)}{n_B(j, E_\beta)} = H(\Delta E) \quad (2.56)$$

A solução geral é:

$$n_A(i, E) = n_A(i, 0)\exp(-\theta_X E) \quad (2.57)$$

O mesmo tipo de solução é obtido para  $n_B$ , dessa forma obtemos:

$$\theta_A = \theta_B = \theta \quad (2.58)$$

O resultado é conhecido como o princípio do equilíbrio térmico, mostrando que mesmo que os constituintes da mistura gasosa que compõe o sistema sejam diferentes, eles terão uma propriedade em comum, que é a temperatura. E  $\theta$  é dado por:

$$\theta = 1/KT \quad (2.59)$$

o que dá para o balanço de Maxwell:

$$n_A(i, E) = n_A(i, 0)\exp(-E/KT) \quad (2.60)$$

Já no balanço de Boltzmann a energia interna das partículas constituintes do plasma varia, ou seja, ocorre o processo de excitação. Dessa forma o balanço de energia é:

$$\Delta E = (E_\alpha + E_\beta) - (E'_\alpha - E'_\beta) \quad (2.61)$$

Os balanço dos processos inelásticos sendo dados da mesma forma que 2.52.

$$A_i(E_\alpha) + B_j(E_\beta) \overset{\text{B}}{\leftrightarrow} A_i(E'_\alpha) + B_h(E'_\beta) \quad (2.62)$$

Com o detalhe de que agora são processos de excitação e desexcitação envolvidos na reação, onde os subíndices  $i$ ,  $j$  e  $h$  se referem aos estados quânticos. Aqui a reação para a direita descreve como uma partícula  $A_i$  excita um átomo  $B_j$  de um estado  $j$  para um estado superior  $h$ . a reação para esquerda representa o caminho inverso, o processo de desexcitação. A este balanço se dá o nome de balanço de Boltzmann. Se esse balanço está em equilíbrio temos como resultado da reversibilidade macroscópica:

$$\hat{n}_A(i, E_\alpha)\hat{n}_B(j, E_\beta) = \hat{n}_A(i, E'_\alpha)\hat{n}_B(h, E'_\beta) \quad (2.63)$$

para qualquer conjunto de energia  $E$  a lei de conservação impõe:

$$E_{jh} = (E_\alpha + E_\beta) - (E'_\alpha - E'_\beta) \quad (2.64)$$

Usando a Equação 2.57 em 2.63 nos dá:

$$n_A^B(j) = n_A^B(i)\exp(-E_{jh}/KT_e) \quad (2.65)$$

## 2.6 Polímeros

Os primeiros polímeros usados eram produtos naturais, em especial o algodão, e a lã. A partir do século 20 se deu início ao desenvolvimento de polímeros sintéticos, sendo o nylon e a borracha, que inicialmente mostraram uma grande possibilidade de aplicação dessa nova classe de materiais [42]. No entanto, os cientistas da época perceberam que não dispunham de conhecimento para entender corretamente as relações entre a estrutura química dos polímeros e suas propriedades.

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades menores chamadas monômeros. Este termo está relacionado às unidades básicas formadoras dos polímeros [43]. Abaixo, observa-se na Figura 2.13, uma imagem onde há a representação de um monômero, que quando ligado a tantas outras unidades iguais, formará um polímero. A Figura 2.13 mostra a molécula de polietileno (PE), ou um monômero de polietileno, uma sequência desses monômeros, formando o polímero e por fim artefatos de aplicação ortopédica de polietileno.

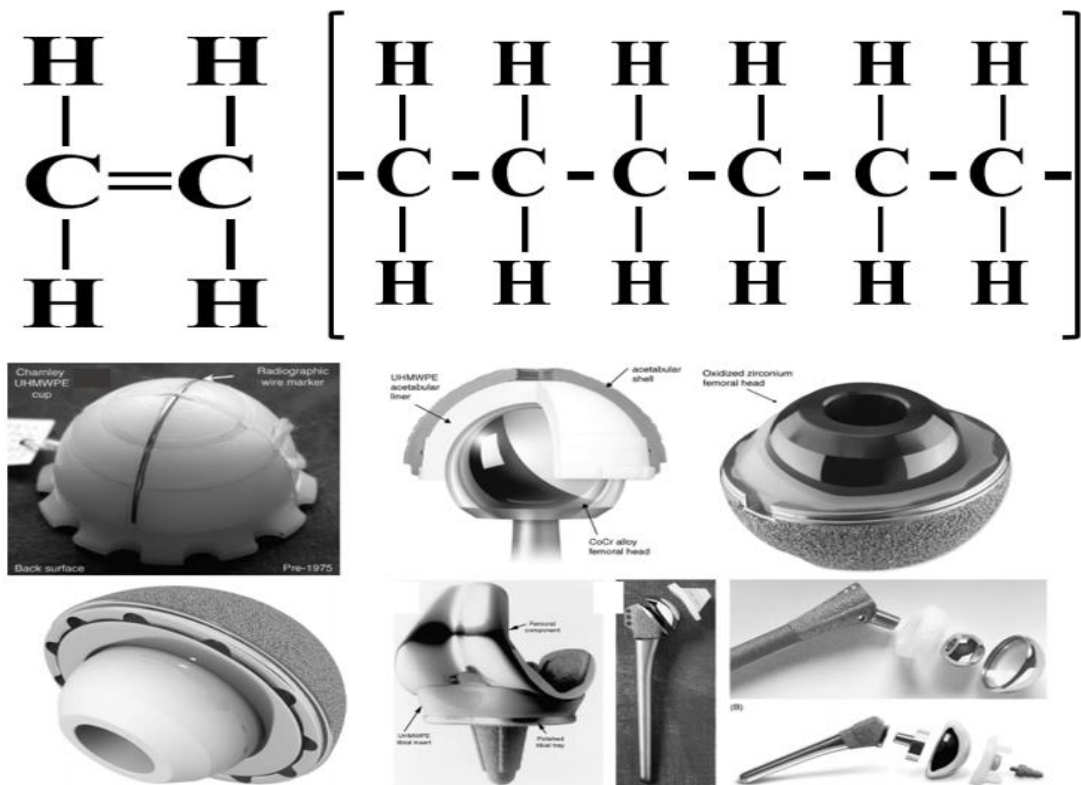


Figura 2.13 – Molécula (monômero) de polietileno, cadeia polimérica formada por monômeros de polietileno e por fim peças de polietileno de ultra alta densidade sendo aplicados na ortopedia [44].

A molécula (monômero) de polietileno apresenta duas moléculas de  $\text{CH}_2$ . Durante a sintetização do polietileno as ligações pendentes dessas moléculas se ligam à outras moléculas presentes no momento da síntese, gerando por fim uma grande cadeia composta por esses monômeros, dando assim a formação do polietileno.

Desde a segunda guerra mundial a indústria dos materiais poliméricos tem crescido muito rapidamente. Estima-se que um terço de todo o recurso investido na indústria química dos Estados Unidos é aplicado no estudo dos polímeros [43]. A necessidade no aumento de

eficiência nas indústrias automobilísticas e aeroespaciais, fomenta a crescente inserção dessa classe de materiais, devido à sua versatilidade de aplicações, bem como seu peso reduzido quando comparado com os materiais tradicionais [42;43].

### **2.6.1 Classificação dos Polímeros**

Há diversas formas de classificarmos os polímeros. A mais básica é a classificação quanto a sua origem; natural ou sintética. Outras formas de classificação envolvem a estrutura polimérica, mecanismos de preparação, comportamento térmico e etc. que são brevemente discutidas a seguir.

- **Natural e Sintético**

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, amido, celulose, e látex são exemplos de polímeros naturais. Há também um grande número de polímeros sintéticos, como o nylon, polietileno, silicone, polipropileno e tantos outros.

- **Estrutura Polimérica**

As características físicas dos polímeros dependem de diversos fatores, um de grande importância é a estrutura das cadeias poliméricas, ou seja, como os monômeros agrupados irão se ligar uns aos outros. Esse tipo de ligação é responsável por diversas características do polímero obtido. Polímeros formados por um mesmo monômero, mas com estrutura polimérica distintas entre si, irão apresentar diferentes propriedades, mecânicas, térmicas, elétricas entre outras, e por consequência disto, têm aplicações distintas. Em relação à estrutura polimérica teremos:

- a) **Polímeros Lineares**

São aqueles nos quais os monômeros estão unidos entre si de modo a formar uma cadeia simples. Essas cadeias são flexíveis e podem ser comparados a um *spaguetti*, como visto na Figura 2.13 onde cada círculo representa um monômero. Polímeros lineares apresentam uma grande quantidade de ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre as cadeias. Exemplos de polímeros com estrutura linear são o polietileno, poliestireno, nylon e o policloreto de vinila.

### b) Polímeros ramificados

São polímeros que quando sintetizados apresentam suas cadeias principais ligadas à cadeias de ramificações laterais, como podem ser vistos na Figura 2.14. Essas ramificações são resultado de reações paralelas ocorridas durante a síntese do polímero. Há uma redução na eficiência de compactação da cadeia ramificada, em função disso a densidade do polímero é reduzida.

### c) Polímeros com ligações cruzadas

Aqui tem-se que as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em diversas posições por meio de ligações covalentes. Essas ligações cruzadas são formadas, geralmente, de duas formas distintas. Pode-se obtê-las durante a síntese do polímero, ou através de reações não reversíveis que são tipicamente realizadas em altas temperaturas [42]. Grande parte dos materiais elásticos com características de borracha apresentam esse tipo de ligação.

### d) Polímeros em rede

Monômeros que tenham três ligações covalentes ativas formam redes tridimensionais, as quais são chamadas de polímeros em rede. De certa forma pode-se usar essa classificação para qualquer polímero que possua muitas ligações em rede.

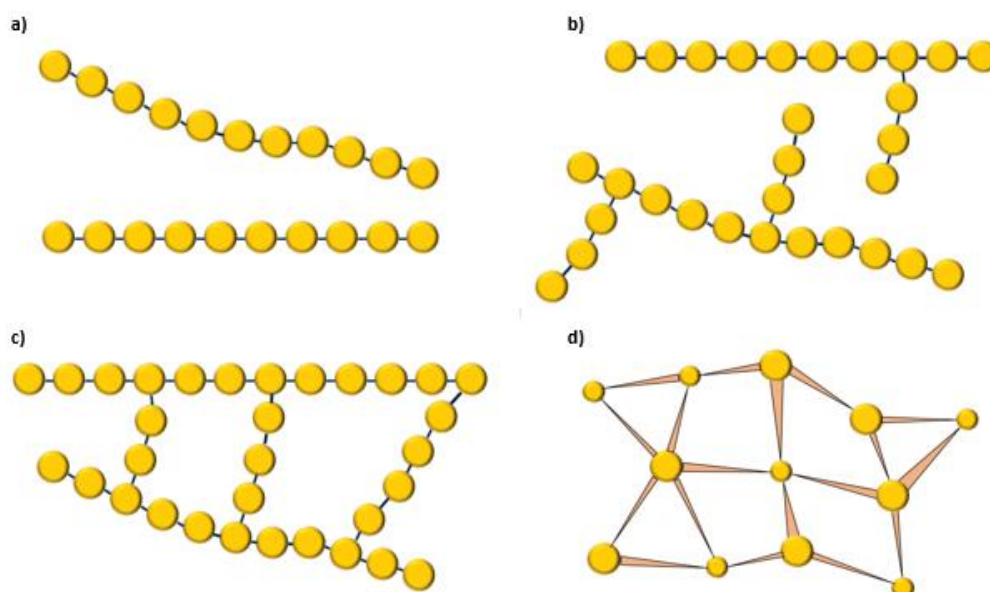


Figura 2.14 – Representação esquemática dos polímeros: a) linear, b) ramificado, c) ligações cruzadas, d) rede.

- **Homopolímero ou Copolímero**

Polímeros podem ser tanto homopolímeros ou copolímeros dependendo de sua composição. Polímeros formados a partir de monômeros apenas são definidos por homopolímeros. Já para polímeros cujas cadeias contenham mais de um monômero a denominação atribuída é de copolímeros [42]. Vê-se uma representação desse tipo de polímero na Figura 2.15.

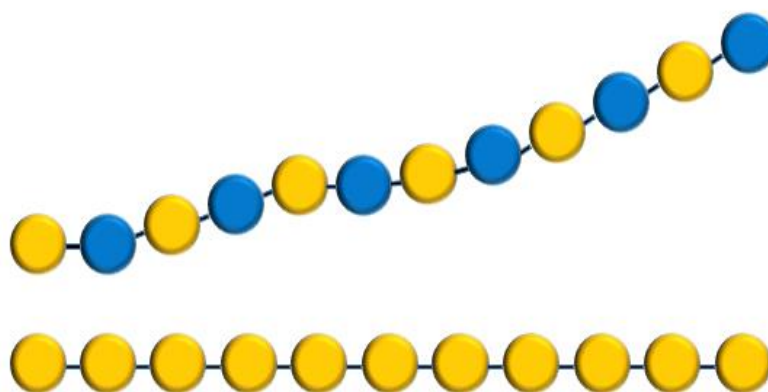


Figura 2.15 – Exemplos ilustrativos de homopolímero e copolímero, onde cada monômero é representado pelas diferentes cores das circunferências acima.

- **Fibras, Plásticos e Elastômeros**

Os polímeros são também classificados como fibras, plásticos ou elastômeros. Essa distinção entre os grupos emerge em como é o arranjo dos átomos presentes nas moléculas que formam os polímeros. O tipo de ligação entre as moléculas depende da configuração eletrônica dos átomos que constituem os monômeros, a depender de como for esse tipo de interação, essas ligações são classificadas como primárias e secundárias.

As ligações primárias envolvem os elétrons de valência, dessa forma os átomos formadores das moléculas estarão fortemente ligados. Por envolverem elétrons de valência, essas ligações primárias são tipicamente as ligações metálicas, covalentes e iônicas [45]. Por outro lado, ligações secundárias não envolvem os elétrons de valência. Ao formar as moléculas, os átomos utilizam suas ligações de valência. Já na união das moléculas, que gerará por fim o polímero, são feitas ligações tipo Van der Waals, hidrogênio e dipolos.

Uma melhor compactação das moléculas depende de como sua estrutura está disposta. Moléculas com uma estrutura regular conseguem se alinhar de modo bastante efetivo, gerando dessa forma um melhor aproveitamento dessas ligações secundárias. Como resultados dessa característica tem-se a classe das fibras, que são polímeros lineares com grande simetria e alta ação das forças intermoleculares, proveniente das presenças de grupos polares. São caracterizados por possuírem elevados módulos de Young, alta resistência à tração e moderada extensibilidade.

Por outro lado, há polímeros com estruturas irregulares, ligações intermoleculares fracas e cadeias poliméricas bastante flexíveis. Na ausência de tensões compressivas, as moléculas dos elastômeros assumem usualmente formas coloidais, devido a isto os elastômeros apresentam alta extensibilidade, acima de 1000%, da qual podem se recuperar rapidamente a partir do momento em que a força exercida é extinta. Plásticos apresentam características intermediárias entre as fibras e os elastômeros, no entanto, apesar das diferenças da estrutura química, a separação entre plásticos e fibras pode vir a ser um pouco difícil. Alguns polímeros como o polipropileno e o nylon podem ser usados tanto como fibras quanto como plásticos, a depender de como foi o processo de fabricação dos mesmos.

- **Comportamento Térmico**

Do ponto de vista de engenharia, a classificação mais usual dos polímeros é baseada em seu comportamento térmico, sendo termo-mecânico de modo mais preciso. Sendo assim, eles são classificados em termoplásticos e termofixos [42]. Como já é sugerido pelo nome, os termoplásticos apresentam comportamento reversível quando submetidos ao calor. Ao serem aquecidos, esse tipo de polímero se amolece até se liquefazer, e ao serem resfriados eles retornam à sua configuração inicial. Esses processos são reversíveis e podem ser repetidos inúmeras vezes. Já os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros quando submetidos a aplicação de calor e não amolecem com aquecimento. Essa classe geralmente apresenta os polímeros mais duros, fortes e frágeis quando comparados aos termoplásticos.

- **Aplicação**

Por fim, pode-se classificar os polímeros em função de seu uso. Por apresentar características das mais diversas, os polímeros vem sendo empregados nas mais variadas áreas, sendo uma delas a da saúde onde são aplicados em próteses, implantes, válvulas cardíacas, etc. Já na indústria, a presença dos polímeros se faz mais comum, seja na indústria

têxtil, com a celulose, o poliéster, látex e diversos outros, ou nas indústrias alimentícia, automotiva, aeronáutica e aeroespacial [42;46].

No entanto, ainda há pontos que são impeditivos na expansão da aplicação dessa classe de material, visto que os polímeros apresentam propriedades de superfície bastante limitadas, em função da baixa energia de suas ligações. Isso contribui para que esses materiais possuam uma baixa energia superficial, o que acaba gerando dificuldades intrínsecas quanto a adesão entre os polímeros e outros materiais.

## **2.7 Modificação Superficial em Polímeros**

A modificação superficial tem como principal objetivo realizar a melhoria de certo aspecto da superfície de um material qualquer, preservando suas propriedades de volume. Esse tipo de tratamento vem sendo largamente implementado com o objetivo de modificar características como rugosidade, molhabilidade, energia de superfície entre outras. Há diversas técnicas que visam realizar a modificação superficial de um material, como por exemplo; processos por oxidação, oxidação seca utilizando O<sub>2</sub>, óxidos de nitrogênio em altas temperaturas, métodos químicos que utilizam peróxido de hidrogênio, ácido crômico, ácido nítrico entre outros. As técnicas mencionadas, apesar de terem largo uso na indústria, vem sendo substituídas devido ao fato de gerarem efluentes indesejáveis como é caso dos tratamentos químicos, ou não apresentarem um rendimento esperado, uma vez que alguns polímeros quando submetidos a altas temperaturas perdem algumas de suas características. Dessa forma, um processo que já vem sendo investigado intensamente na área científica é a modificação superficial envolvendo a tecnologia de plasma, uma vez que por essa técnica, é possível modificar algumas camadas atômicas do polímero, fazendo assim com que todas suas propriedades de bulk sejam conservadas após o processo [47].

### **2.7.1 Modificação de Polímeros via Plasma**

Em função da diversidade de tipos de plasma disponíveis, tem-se que modificações a plasma também apresentem uma infinidade de técnicas capazes de realizar mudanças buscadas em função do tipo de aplicação pretendida para o material que será obtido ao final do processo de tratamento. Dessa forma, é possível escolher o sistema/tipo de plasma mais adequado para se obter as características desejadas para determinada aplicação, no caso, a modificação superficial de polímeros.



Chan e colaboradores [4], realizaram um grande estudo de revisão acerca da modificação superficial de polímeros via plasmas e fótons. Esse trabalho menciona diversos artigos cuja interação plasma-polímero é observada para diferentes gases de trabalho e também, foram estudados os mecanismos e polimerização, deposição de filmes e modificações químicas provenientes do plasma e da incidência da radiação eletromagnética na superfície dos materiais. Esse trabalho de revisão mostra a viabilidade de aplicação das técnicas de plasma para essas aplicações.

Poncin-Epaillard e colaboradores [48], realizaram um estudo onde foi usado plasma obtido via micro-ondas na modificação do polipropileno. Através desse estudo foi possível observar a funcionalização da superfície, e a inserção de grupos amina e, houve também a modificação na morfologia do polímero e um aumento na cristalinidade do polipropileno.

Shenton e colaboradores [49], utilizaram em 2001, plasmas de micro-ondas em pressão atmosférica e plasma obtidos por RF em baixa pressão. Foi observado via FTIR e XPS, que o plasma obtido em pressão atmosférica removeu os contaminantes e conseguiram modificar quimicamente a superfície dos polímeros utilizados no trabalho. Constatou-se que a modificação predominante na superfície foi a oxidação, o que ocasionou um aumento da energia superficial.

Carrino e colaboradores [50], utilizaram um sistema de plasma em corrente alternada e baixa frequência, 50Hz, com tensão chegando a 30kV. Observaram uma redução do ângulo de contato em cerca de 30%, em suas melhores condições de tratamento. Foi observado também o aumento da adesão entre as amostras de polipropileno e uma tinta usada na indústria automotiva. Esse teste mostra que há uma correlação entre a energia superficial e o aumento da adesão entre o polímero e outro material.

Kolská e colaboradores [51], utilizaram plasma de argônio para modificar a superfície do politetrafluoretileno (PTFE). Observaram uma expressiva queda no ângulo de contato de suas amostras, e perceberam também uma correlação entre o aumento do tempo de tratamento e a queda nos valores do ângulo de contato. Também foi constatado um aumento significativo na quantidade de oxigênio presente na superfície do material. Realizou-se também um estudo do envelhecimento da amostra após os tratamentos a plasma. Esse estudo mostrou que a molhabilidade, rugosidade e morfologia do PTFE mudaram com ao longo do tempo.

Lai e colaboradores [52], utilizaram plasma de argônio excitado por micro-ondas para tratar a superfície de policarbonato (PC), polipropileno (PP) e polietileno tereftalato (PET).

Foi observado que tanto a composição quanto a rugosidade dos polímeros foi modificada pelo tratamento a plasma. A partir dos resultados de XPS foi possível correlacionar o aumento da molhabilidade dos polímeros com o aumento de ligações C=O na superfície dos mesmos. Também foi constatada a importância da rugosidade na hidrofobicidade das amostras tratadas.

Cheng e colaboradores [53], utilizaram um sistema de jato de plasma frio, temperatura de plasma de cerca de 30°C, de plasma para realizar mudanças em fibras de polipropileno (PP) e polietileno (PE). Observaram a diminuição do ângulo de contato logo após o tratamento, e verificaram também o efeito de envelhecimento das amostras tratadas, onde foi observada uma recuperação do ângulo de contato após dois meses da realização da modificação superficial. Utilizaram o FTIR e XPS para observar as mudanças químicas decorrentes do tratamento via jato de plasma. Notou-se um considerável aumento na presença de grupos funcionais a base de oxigênio, C=O, -OH e COOH. Imagens de MEV também mostraram uma modificação da rugosidade nas amostras de PE submetidas ao tratamento a plasma, no entanto não foi possível constatar o mesmo para o PP.

Sarani e colaboradores [54], modificaram a superfície do polipropileno utilizando jatos de plasma em pressão atmosférica tendo o argônio e uma mistura de argônio com vapor de água como gases de trabalho. Como, em alguns pontos do jato de plasma, a temperatura se mostrou prejudicial ao tratamento, foi feito um mapeamento da mesma de modo a se localizar o melhor ponto ao longo do jato para a aplicação do tratamento. Quanto à diferença de resultados em função da mistura gasosa, foi constatado que a mistura de argônio e vapor de água foi mais eficiente na incorporação do oxigênio na superfície do polipropileno.

Rezaei e colaboradores [55], utilizaram um sistema de plasma excitado por RF e operando em pressão atmosférica para modificar a superfície do PET, com o objetivo de aumentar suas propriedades adesivas. Foram realizadas caracterizações, tanto do plasma, via espectroscopia de emissão ótica, quanto da superfície do material. Os resultados da espectroscopia mostraram a presença de inúmeras espécies reativas nos plasmas que utilizaram misturas de hélio com gás de trabalho, e misturas de hélio com o nitrogênio e/ou o oxigênio. Estas misturas apresentaram os melhores resultados no aumento da rugosidade das amostras, inserção de sítios ativos a base de oxigênio, bem como substancial crescimento na força de adesão entre a superfície do PET e o acrílico.

Wang e colaboradores [56], realizaram seus experimentos utilizando um jato de plasma onde tanto o argônio quanto o hélio foram utilizados como gases de trabalho. Ao caracterizar o plasma via espectroscopia ótica de emissão perceberam que o jato de plasma

com o hélio apresentou uma atmosfera muito rica em espécies reativas, quando comparado com o jato obtido com o argônio. Os resultados de molhabilidade, XPS e AFM mostraram uma maior eficiência dos jatos de hélio para a hidrofiliabilidade, surgimento de ligações como, C-O, C=O e C-OH e aumento da rugosidade da superfície do material tratado. O efeito de envelhecimento também foi estudado, e nesse caso tanto as amostras tratadas com hélio quanto as tratadas com argônio mostraram um aumento no ângulo de contato com o passar do tempo (alguns dias). No entanto foi possível verificar que as amostras cuja superfície foi modificada por jatos de hélio apresentaram um efeito de envelhecimento menos pronunciado, ao compararem com as amostras tratadas com o argônio.

Kostov e colaboradores [57], realizaram alguns experimentos envolvendo o uso de descargas em barreira dielétrica na obtenção de jatos de plasma que sejam capazes de modificar a superfície de polímeros com eficiência e em baixa temperatura. Lançando mão de sistemas que permitiram obter diferentes tipos de plasma operando nas frequências de 60Hz, 17 e 37kHz, sendo que o sistema operando em 37kHz foi utilizado na obtenção de um jato de plasma, enquanto que nas outras frequências foram utilizadas outras configurações para obtenção do plasma. Os polímeros utilizados nos estudos foram o PP, PET e PE. Para avaliar as mudanças nas superfícies dos polímeros foram utilizadas as técnicas de molhabilidade, XPS, FTIR e AFM. De modo geral se observou um aumento na molhabilidade em todas as situações propostas nos trabalhos. Observou-se via XPS e FTIR o crescimento no número de ligações contendo grupos de oxigênio na superfície dos polímeros utilizados, bem como um aumento na rugosidade das amostras.

Jung e colaboradores [58], utilizaram microplasmas para estudar o efeito do escoamento do jato de plasma (tendo como seu gás de trabalho o hélio), nas propriedades de superfície do PTFE. Foi controlado apenas o fluxo de gás, no intuito de observar se a transição entre o fluxo laminar e turbulento do jato de plasma tinha alguma influência sobre as propriedades do plasma e na interação com a superfície. Desse modo foi visto que algumas características como a temperatura rotacional, espécies predominantes e temperatura de excitação foram dramaticamente alteradas. A espectroscopia ótica do plasma que operou em fluxo laminar apresentou uma grande quantidade de ligações C-F, provavelmente da pirolise do PTFE em função da alta temperatura rotacional, cerca de 500K. Já o plasma em regime turbulento produziu espécies a base de oxigênio e nitrogênio, uma vez que nesse tipo de regime de escoamento há uma maior mistura entre o gás de trabalho e os gases presentes no ar

atmosférico. Os resultados envolvendo a molhabilidade, AFM e FTIR mostraram que as características da superfície mudaram em ambos os modos de operação do jato de plasma.

Bitar e colaboradores [59], utilizaram um micro jato de plasma para tratar a superfície do PP, usando o hélio como gás de trabalho. Variou-se a potência do jato e a quantidade de tratamentos sucessivos na superfície das amostras. O estudo da superfície foi feita via mapeamento de XPS, onde foi possível determinar a distribuição dos elementos e respectivas ligações ao longo das regiões de tratamento. Medidas de ângulo de contato e AFM complementam o trabalho, mostrando correlação entre a diminuição do ângulo de contato com a maior presença de grupos oxigenados na superfície, bem como o aumento da rugosidade de sua superfície.

Observando os trabalhos supracitados, nota-se uma convergência quanto aos mecanismos que geram as modificações superficiais nos polímeros. De modo geral mostramos alguns desses mecanismos na Figura 2.16, abaixo:

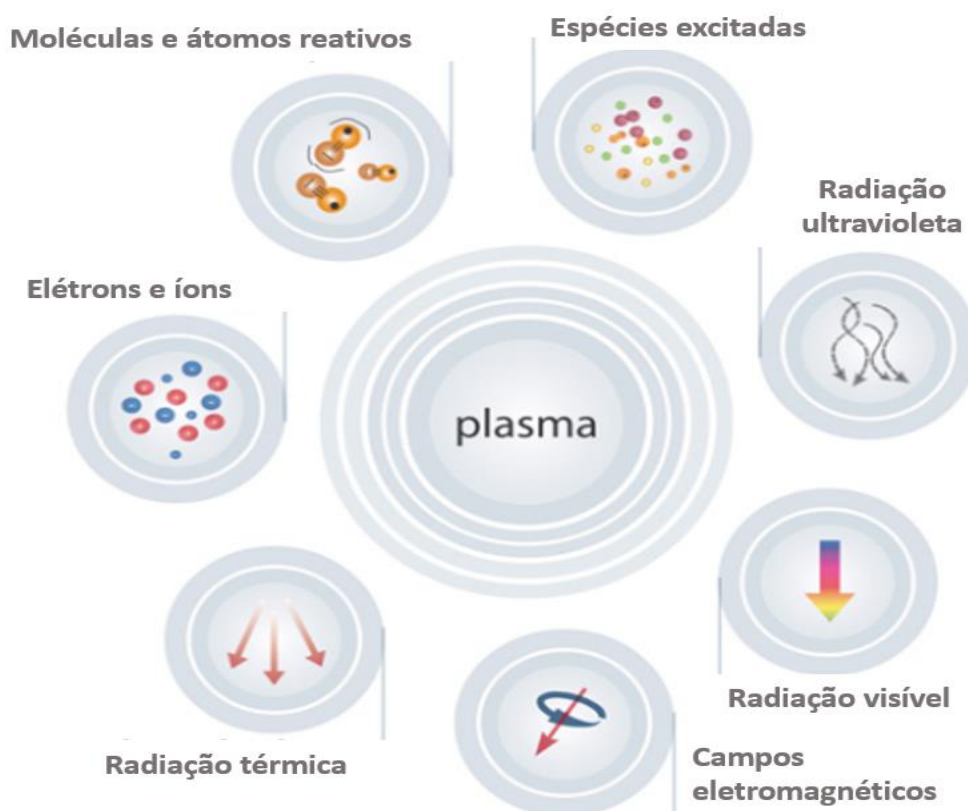


Figura 2.16 – Visão geral dos agentes responsáveis pela interação plasma/superfície, adaptado de [60].

Uma vez apresentados na Figura 2.16 acima, alguns dos mecanismos de modificação dos polímeros via tratamento a plasma, será feito a seguir, uma breve descrição dos mecanismos mais impactantes na modificação superficial de polímeros via plasma em pressão atmosférica:

- **Fótons**

Estão presentes no plasma devido ao decaimento de níveis de energia dos estados dos átomos e moléculas constituintes da descarga elétrica. Devido a isto, observa-se uma diversidade quanto a energia dos mesmos, indo do infravermelho ao ultravioleta. Os fótons da região do infravermelho possuem baixa energia, ou seja, não conseguem ionizar os átomos com os quais irão interagir, sua atuação gera, na maior parte das vezes, um aquecimento das superfícies nas quais irão incidir. Já os fótons do espectro visível e do ultravioleta podem, respectivamente, excitar e ionizar os átomos e moléculas presentes nos gases e na superfície polimérica. Eles, fótons, também podem gerar dissociação molecular: que ocorre quando átomos ou moléculas são produzidos a partir da fragmentação de uma molécula grande, e até mesmo rompimento, que ocorre quando há uma quebra de uma cadeia polimérica gerando por fim duas ou mais cadeias menores.

- **Espécies Reativas**

As colisões entre os elétrons com os átomos e moléculas geram, além de íons, espécies excitadas, estas espécies tem alta reatividade e interagem com os polímeros de modo a promover modificações tanto físicas quanto químicas na superfícies dos mesmos. Espécies como ozônio, oxigênio atômico, hidroxila, nitrogênio molecular excitado, são comumente observadas via espectroscopia de emissão ótica.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Aparato Experimental

#### Dispositivo 1

O primeiro dispositivo de microjato de plasma (MP) foi fabricado no formato de um lápis, para produzir plasma frio estável adequado para aplicações e pesquisas com baixo custo de fabricação. Uma das vantagens deste tipo de dispositivo é a possibilidade de operar, em pressão atmosférica, com gases moleculares e atômicos (gases nobres). Para a produção do plasma e conseqüentemente a coleta e análise dos dados foram utilizadas neste trabalho misturas dos gases:  $O_2 + 1\%Ar$ ,  $N_2, He + 2\%O_2$  e ar e para o gás de trabalho  $Ar + 2\%O_2$ .

A Figura 3.1 mostra o dispositivo utilizado para produzir o microplasma em corrente alternada (CA). Para isto foi utilizado um transformador de luz neon, operando a 60Hz. Podem-ser observados nesta figura os dois eletrodos de cobre com geometria espiral plana, dispostos paralelamente e inseridos em um tubo de quartzo. A área de seção transversal do bico é de  $5,3mm^2$  e o espaço entre os eletrodos é de  $1,2mm$ . A fonte de corrente alternada ( $12kV, 40mA$ ) foi acoplada a um autotransformador variável e com resistor de carga (*ballast*) ( $50k\Omega, 100W$ ), a fim de evitar corrente elétrica excessiva, e para permitir o controle da tensão. Na Figura 3.1 também é possível observar a configuração experimental usada para se obter as medições por meio de espectroscopia de emissão óptica (EEO) do microjato de plasma gerado em pressão.

A injeção dos gases foi controlada por fluxímetros individuais, modelo MKS 247C e MKS 1159B; o osciloscópio digital empregado no experimento foi um DPO 7254 da Tektronix, 2.5GHz com 40GS/s (*taxa de amostragem*). A sonda de alta tensão (Tektronix) era uma P6015A e a sonda de corrente TCP 312 com amplificador TCPA 300. O monocromador usado para capturar a luz proveniente do microjato de plasma foi o modelo IHR550 da Horiba-Jobin-Yvon com rede de difração de 1800 linhas por mm centrado em  $500nm$  e outra de 2400 linhas por mm centrado em  $300nm$ . A radiação eletromagnética foi capturada por uma fibra óptica e conduzida para a fenda de entrada do monocromador (com abertura fixada em  $120\mu m$ ).

Para observar o comportamento do fluxo de gás na saída do microjato de plasma, um sistema de fotografia Schlieren foi montado. Este último permite identificar e caracterizar o fluxo do gás ou a pluma de plasma e a consequente transição de fluxo laminar para fluxo turbulento. O comportamento da saída do plasma é monitorado através do índice de refração da radiação emitida. Na configuração discutida, a luz emitida pela micro lâmpada de neon é colimada e focada para um espelho esférico, atravessando a região de plasma. Deste modo, o feixe de luz é distorcido, criando uma variação espacial da intensidade da luz, que pode ser visualizada por uma câmera digital. A visualização do fluxo por meio da fotografia de Schlieren é de fato uma observação dos gradientes de densidade do gás, em que o nível de claridade da imagem está relacionado com a densidade.

O microjato de plasma (MP) foi gerado com a frequência da fonte de alimentação,  $60\text{Hz}$ , e foi obtida uma descarga elétrica para um fluxo de gás variando de  $3$  a  $10\text{lmin}^{-1}$  (litros por minuto).

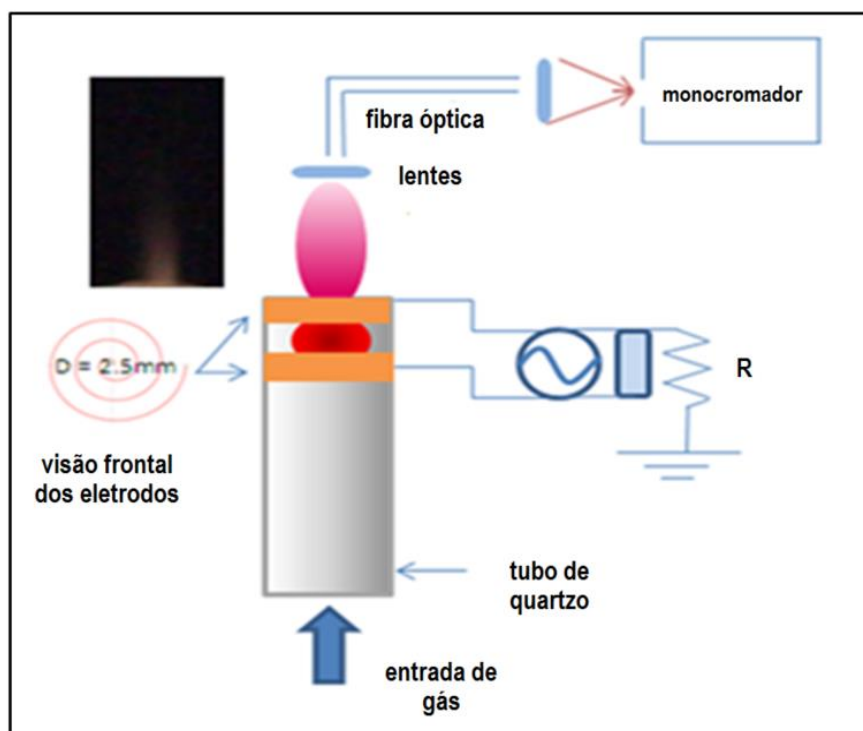


Figura 3.1 – Representação esquemática do jato de microplasma e representação esquemática do circuito elétrico (o gás usado para a produção do microplasma neste caso foi o ar).

Como aplicação do microjato desenvolvido no Laboratório de Óptica e Espectroscopia (LOE), foi utilizada uma chapa de polietileno de alta densidade para o tratamento de sua

superfície. O material ficou exposto à ação do plasma por volta de 2 minutos, após o qual foi realizado o teste de molhabilidade, usando-se um Goniômetro Ramé-Hard Model 500 - Advanced Goniometer com volume da gota de  $5,98 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ .

### Dispositivo 2

Tem-se na Figura 3.2 imagens mostrando os materiais usados na montagem do dispositivo 2, onde foi gerada uma microdescarga elétrica. Para a montagem do dispositivo foram usados tubos em aço cirúrgico com diâmetro interno de  $1 \text{ mm}$ , tubos de alumina e terminais elétricos. Essas peças foram dispostas de forma a se obter um arranjo coaxial, onde se tem o tubo em aço cirúrgico envolvido pelo tubo de alumina e por fim o terminal elétrico envolvendo o tubo de alumina. Como pode ser observado na Figura 3.2.

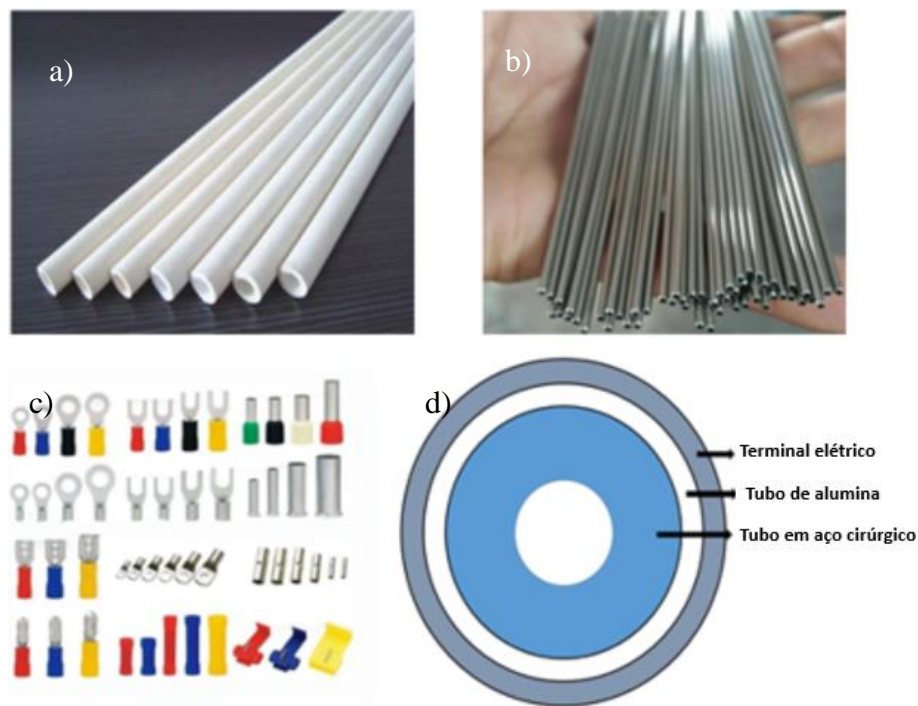


Figura 3.2 – Materiais usados na confecção do dispositivo para gerar o microjato de plasma.

Vê-se na Figura 3.3 o dispositivo 2 em ação, gerando uma microdescarga, com o hélio como gás de trabalho. Liga-se o dispositivo a uma fonte, onde o cátodo é energizado com tensões que podem chegar a  $45 \text{ kV}$  a uma frequência de  $10 \text{ kHz}$ . A fonte de tensão é composta por um gerador de sinais MINIPA (MFG-4221), um amplificador de potência (PROFISOM



6.2) e um transformador de alta tensão. O tubo de aço cirúrgico foi conectado à saída de alta tensão do transformador e o anodo aterrado.

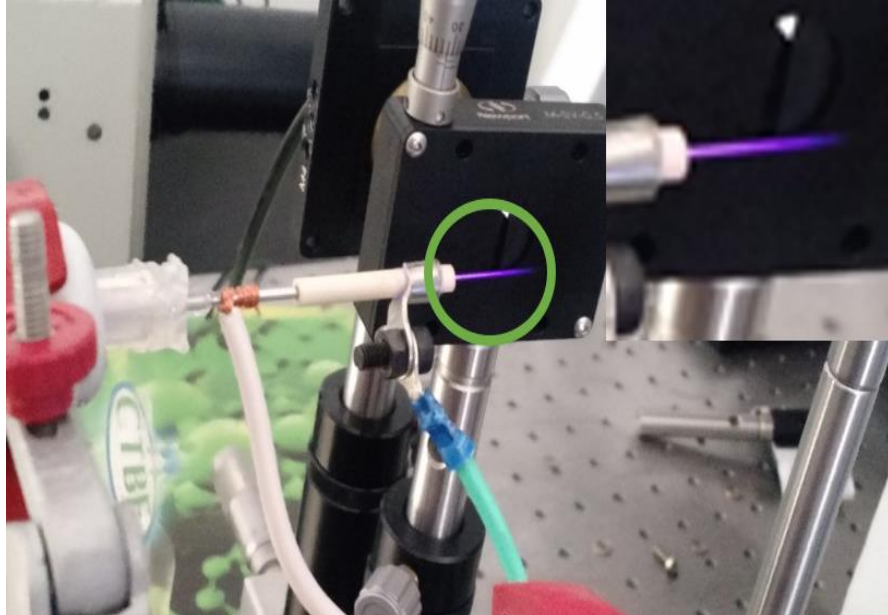


Figura 3.3 – Dispositivo em ação gerando um microjato de hélio.

A Figura 3.4 apresentada a seguir, mostra do circuito elétrico para alimentação e monitoramento dos parâmetros elétricos do microjato de plasma. Tal monitoramento, foi realizado mediante a utilização de um osciloscópio digital (LECROY wavepro 735Zi), sonda de alta tensão (TEKTRONIX P6015A) e uma sonda de corrente (TEKTRONIX TCPA300). A partir desse aparato experimental, foi possível realizar a caracterização elétrica do microjato de plasma.

Para os resultados relativos à caracterização elétrica dos microjatos, utilizou-se os valores eficazes da tensão e corrente, com o intuito de se obter a potência do plasma [61]. O valor eficaz representa o valor de uma tensão ou corrente que produz a mesma dissipação de potência que a tensão periódica. E a relação usada para determinar o valor eficaz de um sinal alternado é dada por:

$$f_{eficaz} = \sqrt{T^{-1} \int_0^T f^2(t) \cdot dt} \quad (3.1)$$

Como discutido na revisão bibliográfica, em função das reduzidas dimensões do plasma, a técnica de caracterização que se faz mais apropriada foi a espectroscopia óptica. Na

Figura 3.5, é mostrado um microjato em funcionamento, e também as posições utilizadas na obtenção dos espectros de emissão ótica dos microplasmas obtidos no presente trabalho.

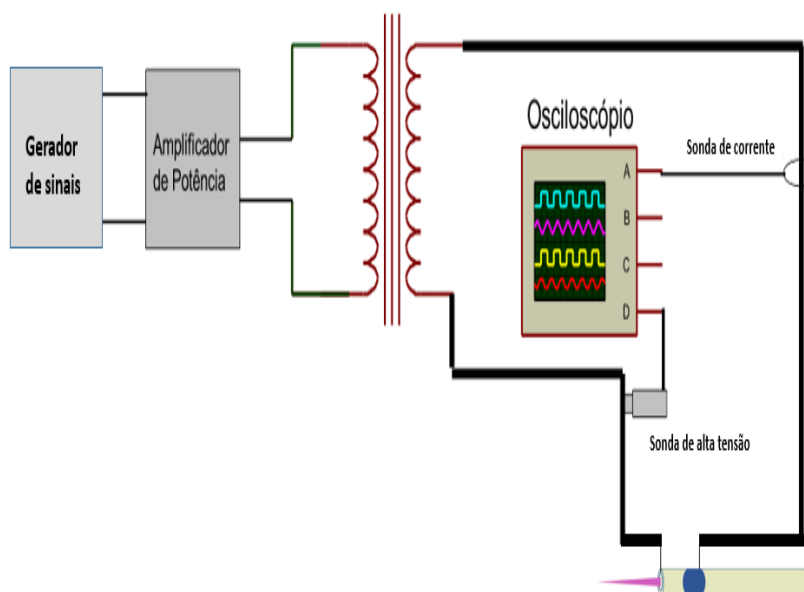


Figura 3.4 – Ilustração do aparato experimental utilizado para obtenção do microjato de plasma.

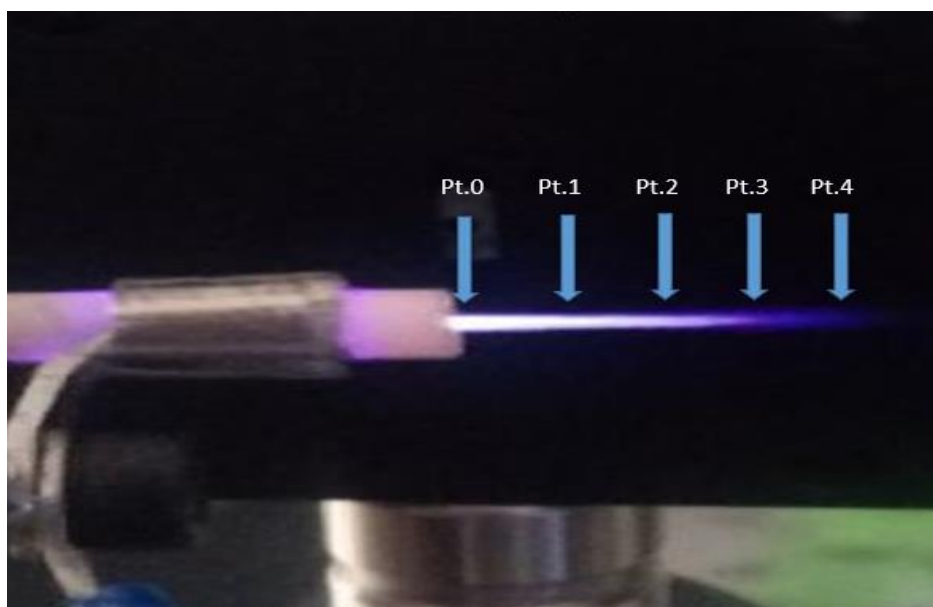


Figura 3.5 – Pontos de observação escolhidos para a caracterização ótica do microjato de plasma com o argônio como gás de trabalho.

Para a aquisição dos espectros, como mostra a Figura 3.6, foi usado um jogo de lentes para focalizar a luz emitida pelo plasma em uma fibra ótica que por sua vez conduziu a luz a um monocromador HORIBA i550, equipado com uma câmera CCD Synapse.

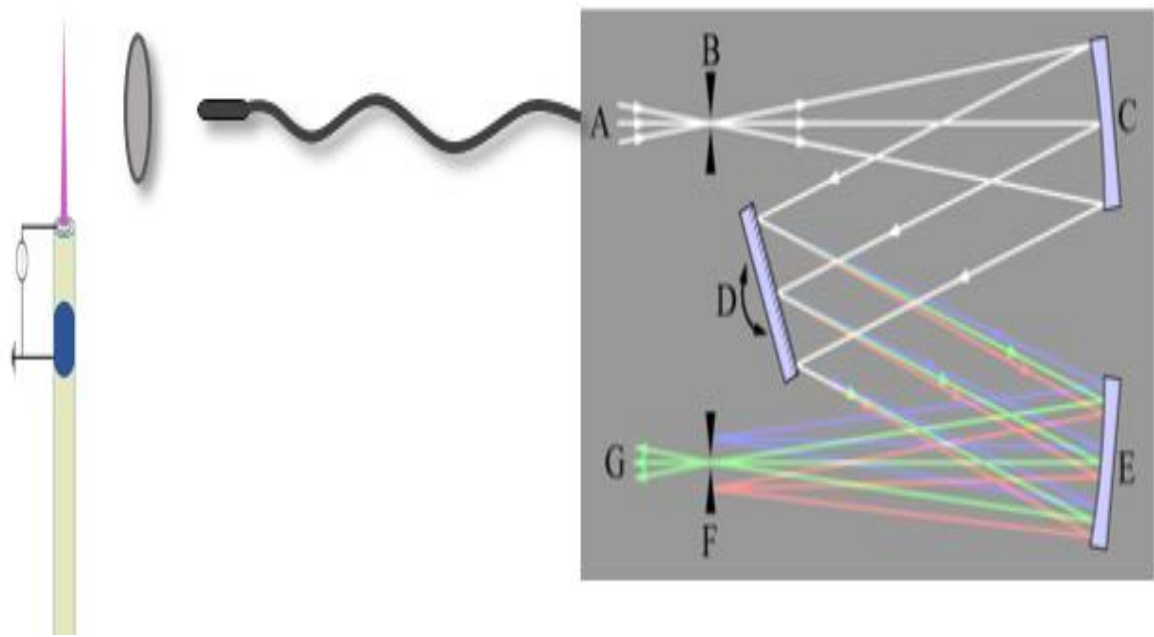


Figura 3.6 – Representação esquemática da coleta e separação da luz pela lente, fibra ótica e monocromador.

A espectroscopia do plasma nos fornece inúmeras informações à cerca dos átomos e moléculas que o compõe, dando até informações sobre os estados dos mesmos. Além disso, é possível aferir via espectroscopia as temperaturas, rotacional, translacional, vibracional e a temperatura de excitação. A obtenção dessas informações é feita utilizando-se de uma metodologia bem estabelecida, que se baseia no equilíbrio termodinâmico e nos balanços de Maxwell e Boltzmann.

### 3.2 Temperatura de Excitação: método gráfico de Boltzmann

Para calcular os valores das temperaturas de excitação eletrônica,  $T_{exc}$ , utilizou-se a técnica baseada nas intensidades das linhas espectrais emitidas pelo microplasma estudado [62;65]. Usando as equações obtidas no estudo do equilíbrio termodinâmico e na emissão de linhas atômicas, tem-se:

$$I_{ji} = \frac{hc}{\lambda} \frac{N_0}{Z(T)} g_j A_{ji} \exp\left(-\frac{E_j}{k T_{exc}}\right) \quad (3.2)$$

onde,

$A_{ji}$  → coeficiente de Einstein;

$N_0$  → densidade de estados no estado fundamental;

$Z(T)$  → função partição;

$g_j$  → peso estatístico do nível superior;

$E_j$  → energia do nível superior;

$T_{exc}$  → temperatura associada à energia necessária para excitar um elétron de um nível de energia para outro.

Aplicando logaritmo em ambos os lados da equação, chega-se a:

$$\ln \left[ \frac{I_{ji}\lambda}{g_j A_{ji}} \right] = \ln \left[ \frac{hcN_0}{Z(T)} \right] - \frac{E_j}{KT_{exc}} \quad (3.3)$$

O gráfico de  $\ln \left[ \frac{I_{ji}\lambda}{g_j A_{ji}} \right]$  em função de  $E_j$ , Figura 3.7, nos fornece uma reta, onde o valor da temperatura de excitação é obtido pela inclinação da reta.

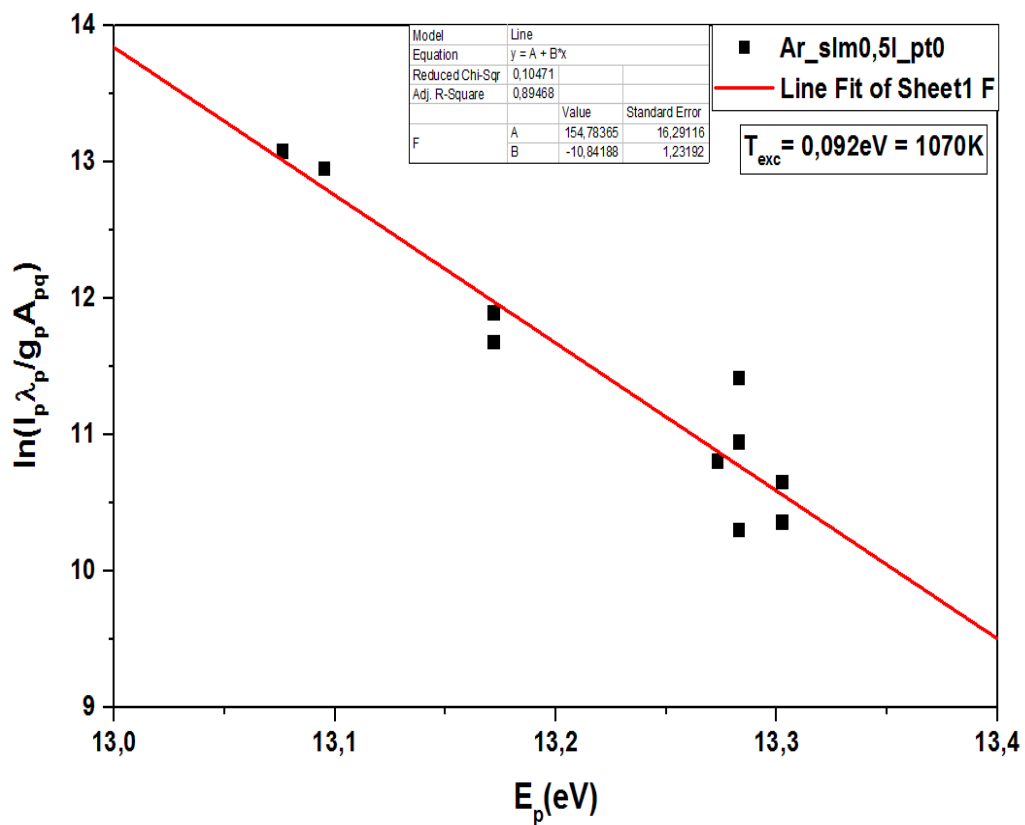


Figura 3.7 – Determinação da temperatura de excitação eletrônica pelo método de Boltzmann.

### 3.3 Temperatura Rotacional: linhas da molécula de OH

Um dos modos de se obter a temperatura rotacional de um plasma se baseia em observar as linhas de emissão que a molécula de OH emite na região do ultravioleta. Essa temperatura é obtida em função da termalização entre os constituintes do plasma e as moléculas de OH via colisões. O gráfico da Figura 3.8 corresponde a um espectro típico da molécula de OH.

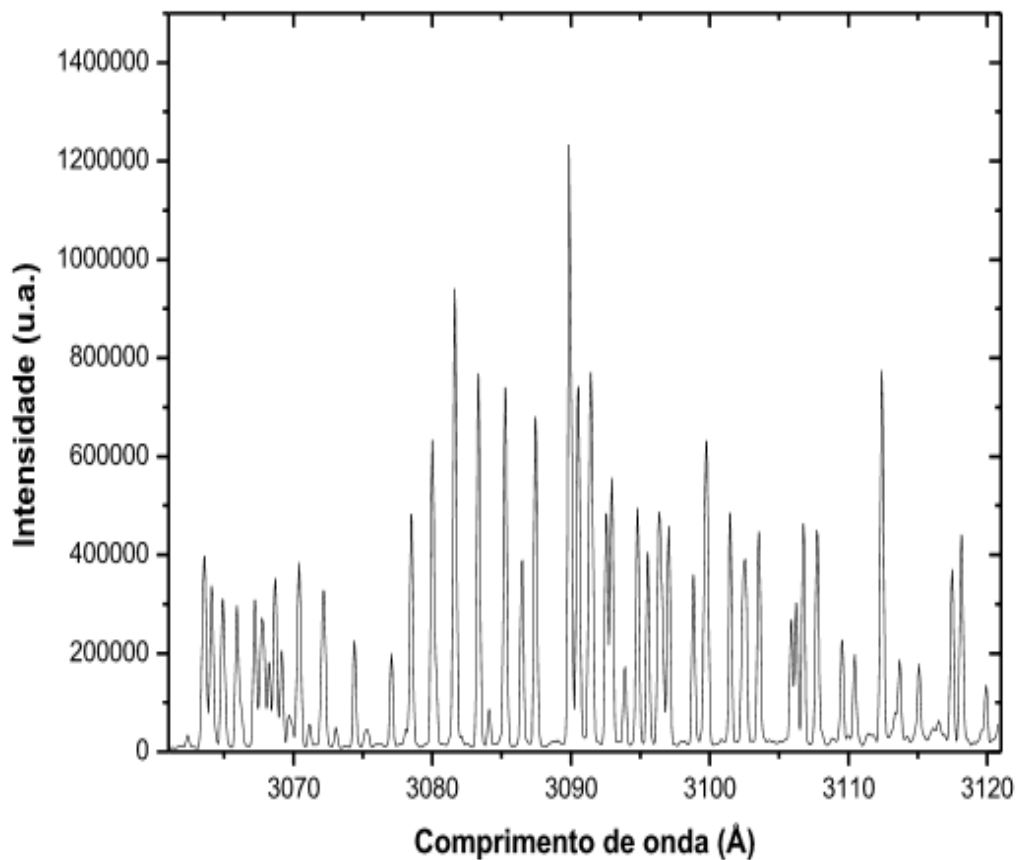


Figura 3.8 – Espectro de emissão do OH ( ${}^2\Sigma^+, v=0 \rightarrow {}^2\Pi, v=0$ ) [36].

As intensidades das linhas de emissão do espectro rotacional podem ser relacionadas com a distribuição de Boltzmann da seguinte forma:

$$I_{rot} = \frac{hcN_jA_j}{\lambda_j} \exp(-E/kT_{rot}) \quad (3.4)$$

Onde  $T_{rot}$  é a temperatura rotacional

As energias translacionais e rotacionais ressonam entre si, ou seja, seus graus de liberdade estão em quase-equilíbrio [32]. Dessa forma pode-se dizer que as partículas pesadas

de um plasma estão termalizadas e que a partir da temperatura rotacional determina-se a temperatura do plasma  $T_{\text{gas}}$ .

$$T_{\text{rot}} = T_{\text{gas}} \quad (3.5)$$

Aplicando o logaritmo na relação (3.4) e considerando a igualdade (3.5) é obtida a seguinte equação da reta:

$$\ln \left[ \frac{I_j \lambda_j}{A_j} \right] = \ln [hcN_j] - \frac{E_j}{kT_{\text{gas}}} \quad (3.6)$$

Dessa forma se obtém a temperatura do gás em função do coeficiente angular da Equação (3.6) mostrada acima.

De acordo com a literatura, há uma divisão nas linhas de emissão da molécula de OH, sendo essa divisão feita em três ramos, os ramos P, Q e R [37]. O ramo Q ainda se subdivide em Q<sub>1</sub> e Q<sub>2</sub>. As linhas usadas na obtenção da temperatura do gás são as relacionadas ao ramo Q<sub>1</sub>. Pode-se ver na Figura 3.9 o espectro rotacional da molécula de hidroxila (OH) observado em uma microdescarga de argônio do presente trabalho.

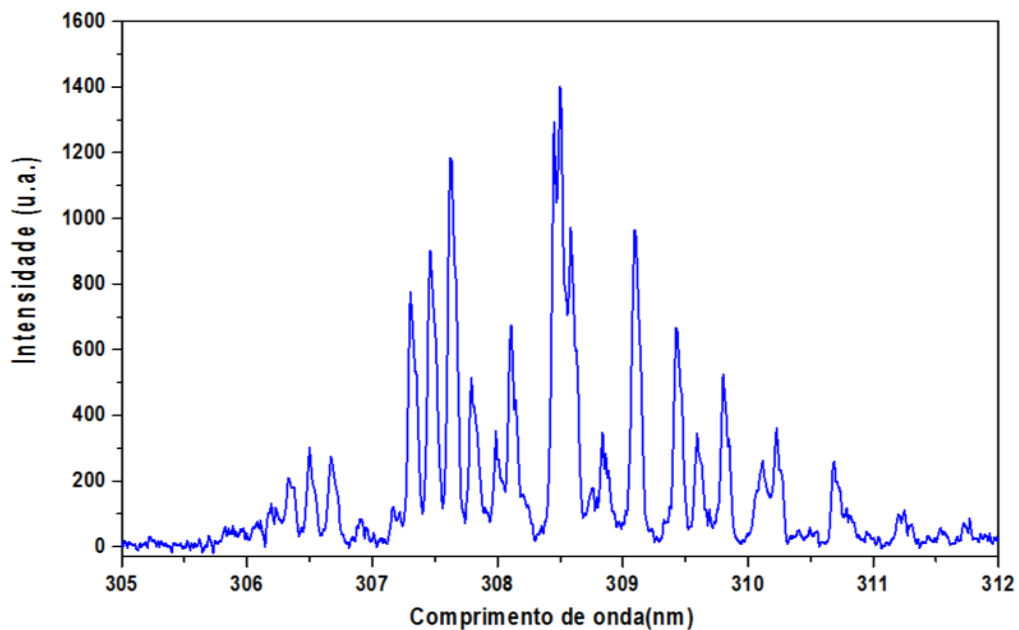


Figura 3.9 – Espectro rotacional da molécula de OH emitido por uma das descargas do presente trabalho.

Observa-se na Tabela 3.1 os parâmetros necessários para determinar a temperatura rotacional da molécula de OH e na Figura 3.10 tem-se um exemplo do Boltzmann *plot* aplicado na determinação da temperatura rotacional do OH.

Tabela 3.1– Parâmetros físicos relativos às transições rotacionais da molécula OH.

$j$	$\Lambda(A)$	$E_j(10^{-19}J)$	$A_j(10^6s^{-1})$
2	3079,951	6,46621	17,0
3	3081,541	6,48641	25,3
4	3803,278	6,51328	33,7
5	3085,196	6,54683	42,2
6	3087,338	6,58693	50,6
8	3092,294	6,68671	67,5
10	3095,586	6,81203	84,1
11	3102,142	6,88407	92,4
12	3106,017	6,96217	100,6
13	3110,223	7,08207	108,8
14	3114,769	7,13627	117,0
15	3119,668	7,43072	125,2

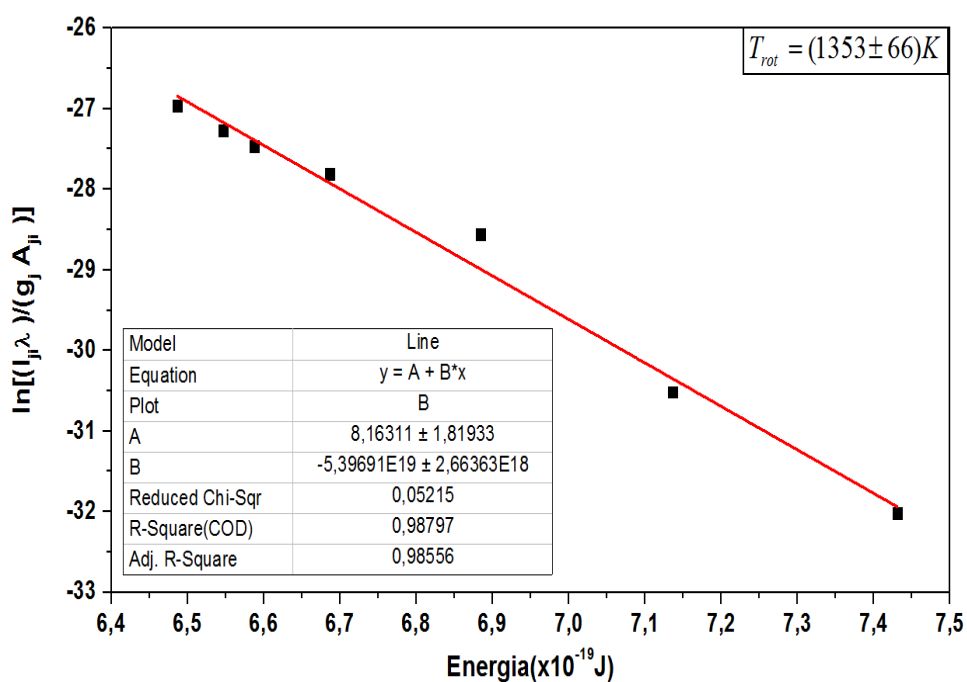


Figura 3.10 – Determinação da temperatura rotacional pelo método de Boltzmann. Esse gráfico corresponde a um ponto de observação (Pt. 0) de um microjato de plasma obtido com o argônio como gás de trabalho em um fluxo de  $0,5slm$ .

### 3.4 Temperatura Rotacional: primeiro sistema negativo da molécula de nitrogênio

A molécula de OH nem sempre é produzida no plasma, visto isso, se faz necessária a utilização de outra forma de se obter a temperatura do gás. Um dos modos de se obter essa temperatura é a partir de softwares que simulem o espectro de alguma molécula observada via espectroscopia óptica. Nesse sentido utilizou-se o software LIFBASE, desenvolvido por J. Luque & Crosley. Os parâmetros de entrada do software vão do tipo de espectroscopia estudada até aos mecanismos de alargamento das linhas observadas.

O programa foi configurado de modo a se observar o espectro do primeiro sistema negativo da molécula de nitrogênio, cujo pico se encontra ao redor de  $391,5\text{nm}$ . As configurações foram escolhidas de modo que apenas a temperatura rotacional seja modificada. Vê-se na Figura 3.11 uma imagem da tela do software, com os espectros simulado e experimental.

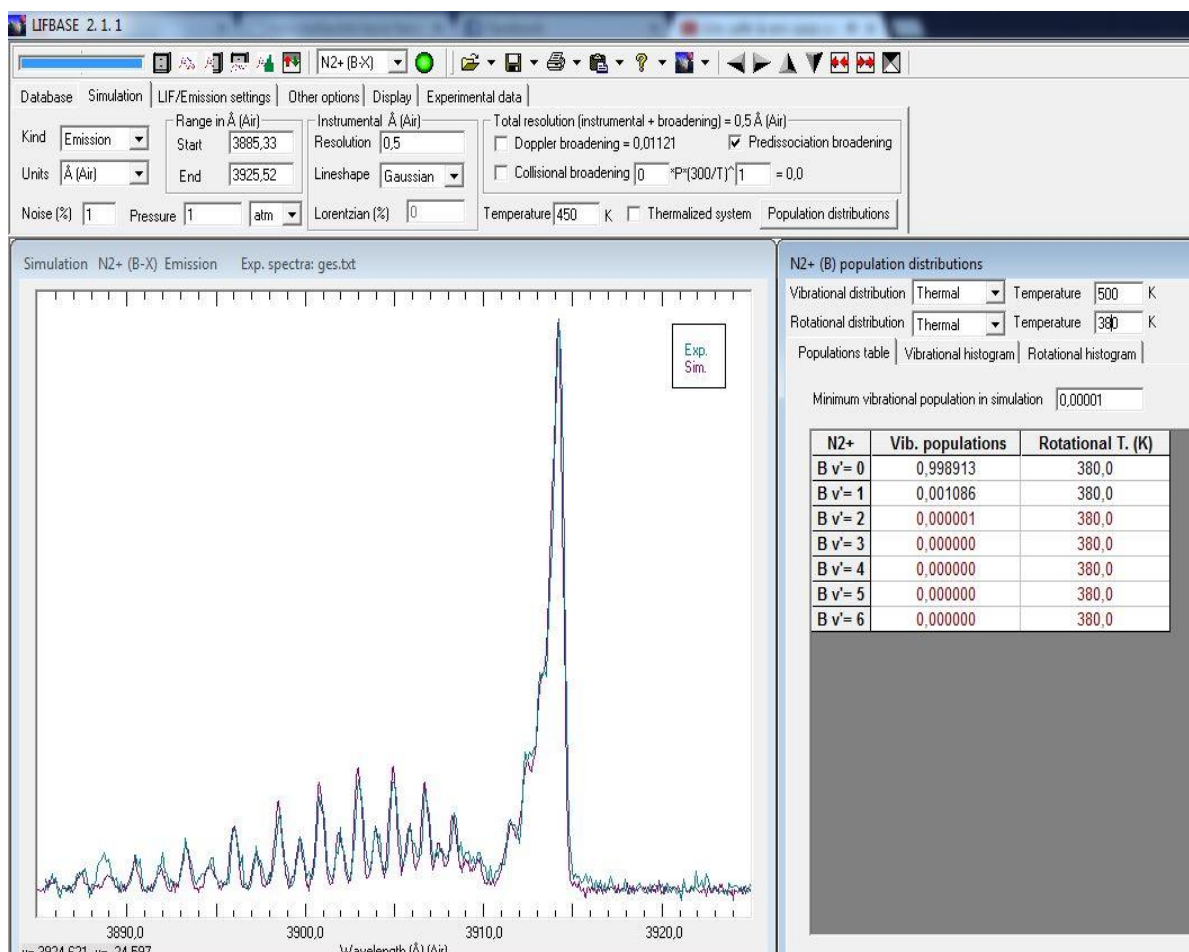


Figura 3.11 – Tela do programa LIFBASE onde é analisada emissão do primeiro sistema negativo.



### 3.5 Temperatura Vibracional

Semelhante à metodologia apresentada no tópico 5.3, a temperatura vibracional de uma molécula diatômica pode ser obtida pelo método de Boltzmann [62;65]. No caso observa-se o comportamento do segundo sistema positivo da molécula de nitrogênio. A equação usada para se obter dessa temperatura é dada por:

$$\ln \left[ \frac{I_{ji} \lambda_{ji}}{A_{ji}} \right] = \ln(hcN_j) - \frac{E_j}{KT_{vib}} \quad (3.7)$$

A Figura 3.12 mostra um espectro típico do segundo sistema positivo da molécula de nitrogênio [N<sub>2</sub>] para uma descarga realizada a baixa pressão.

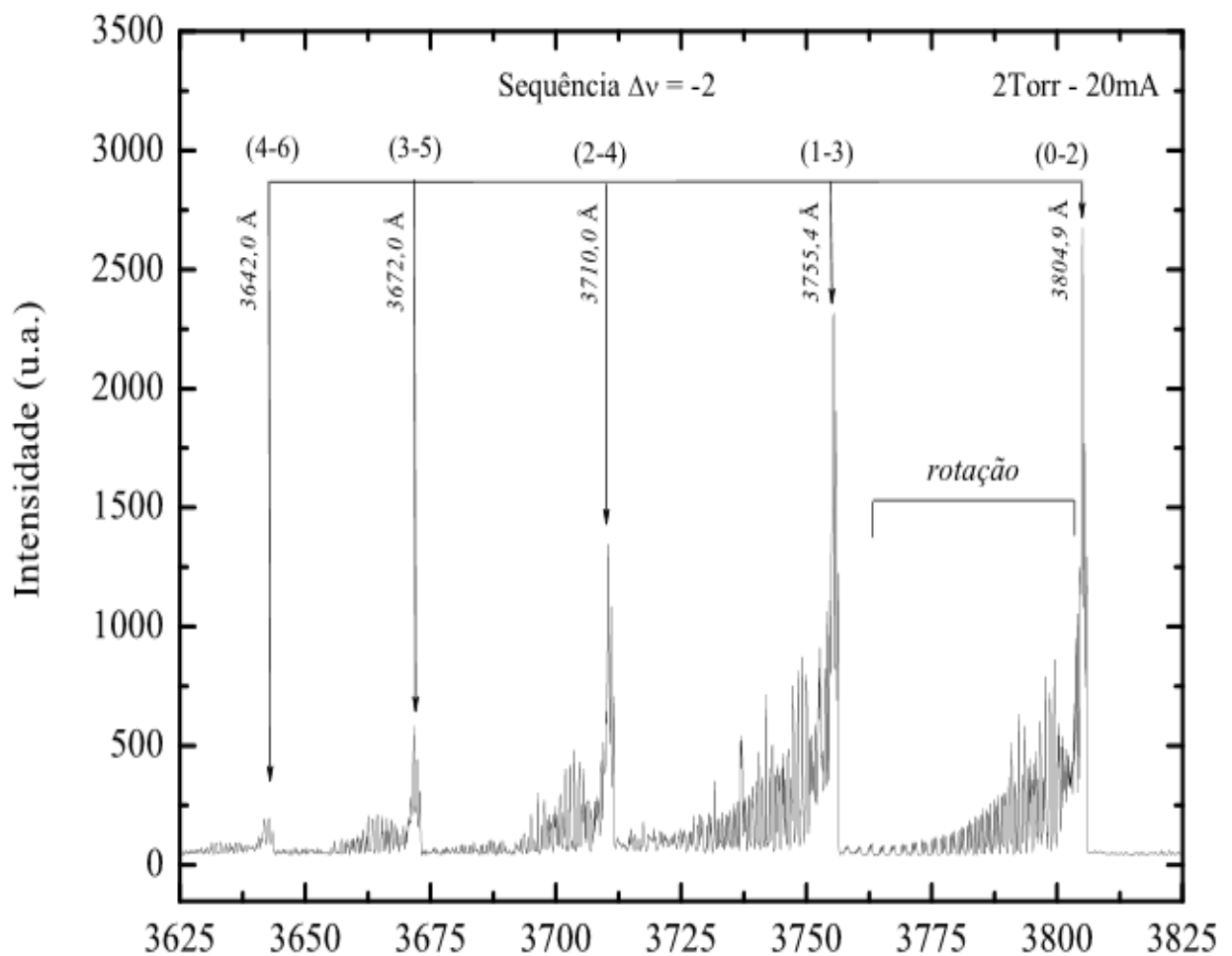


Figura 3.12 – Distribuição vibracional do segundo sistema positivo do N<sub>2</sub> em uma descarga a baixa pressão [64].

Os parâmetros usados para a obtenção da temperatura vibracional estão resumidos na Tabela 3.2, apresentada a seguir.

Tabela 3.2 – Constantes vibracionais dos estados da molécula de nitrogênio.

$v' - v''$	$\lambda(\text{nm})$	$A_{v' - v''} (10^6 \text{s}^{-1})$
0 – 2	364,20	3,34
1 – 3	367,20	4,62
2 – 4	371,00	3,80
3 – 5	375,54	2,19
4 – 6	380,49	0,90

Plasmas em pressão atmosférica possuem um caminho livre médio muito pequeno, o que favorece as colisões entre as partículas que o constituem. Dessa forma é comum que alguns estados atômicos ou moleculares deixem de existir em função desse grande número de colisões. Os espectros medidos não mostraram todas as transições que são tipicamente observadas nos plasmas em baixa pressão, como se vê na Figura 3.13 apresentada a seguir.

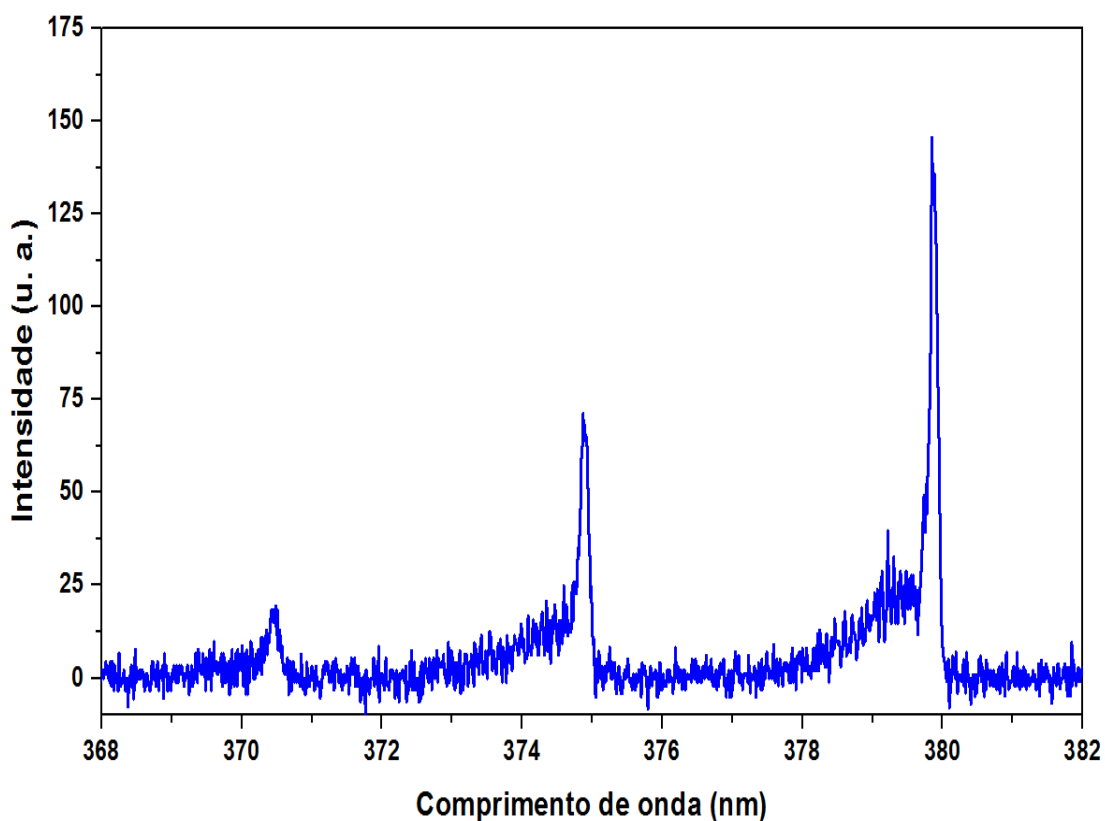


Figura 3.13 – Bandas vibracionais observadas nos espectros do presente trabalho.

### 3.6 Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, cujo monômero é formado por duas moléculas de etileno,  $\text{CH}_2$ . Anteriormente as diversas variações de polietileno eram classificadas quanto a sua densidade, no entanto, atualmente os polietilenos são descritos quanto a sua estrutura polimérica, podendo ser linear ou ramificada. Essas variações no tipo de polietileno dependem das condições de síntese e dos catalizadores usados na polimerização do material, fazendo com que as propriedades mecânicas, elétricas e tantas outras variem em função do tipo de polietileno obtido, a partir daí cinco tipos de polietileno podem ser produzidos, sendo eles[66;69]:

- Polietileno De Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno De Alta Densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno Linear De Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno De Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno De Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)

O PEAD é altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações permitindo que o alinhamento e empacotamento das cadeias poliméricas sejam mais eficientes. Dessa forma o PEAD apresenta propriedades mecânicas de grande interesse em diversos ramos da indústria, sendo aplicado amplamente na indústria de embalagens e revestimentos de tubulações metálicas.

### 3.7 Caracterização de Superfícies

Como comentado no tópico 2.7, página 49, a ação do plasma na superfície dos polímeros se dá por mecanismos que levam à modificações tanto químicas, como a funcionalização da superfície, quanto físicas, como modificação da rugosidade do material tratado. Dessa forma, foram escolhidas técnicas de caracterização que possam fornecer esses tipos de informações, sendo elas:

- Goniometria;
- Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR);
- Microscopia de força atômica (AFM);

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS).

Uma descrição mais detalhada de cada técnica será realizada a seguir:

- **Goniometria**

Essa técnica é utilizada com o objetivo de se avaliar a energia superficial de um determinado material. Para tal, utiliza-se um determinado líquido, geralmente água deionizada, o qual será colocado na superfície do material a ser estudado, e a partir da determinação do ângulo que se formará entre a reta tangente à gota do líquido e a superfície do material obtêm-se o ângulo de contato [70;71].

As medidas de ângulo de contato são largamente utilizadas quando se tem o objetivo de aferir a molhabilidade, bem como ter uma ideia da variação da força de adesão em função do tratamento realizado na superfície do material em questão.

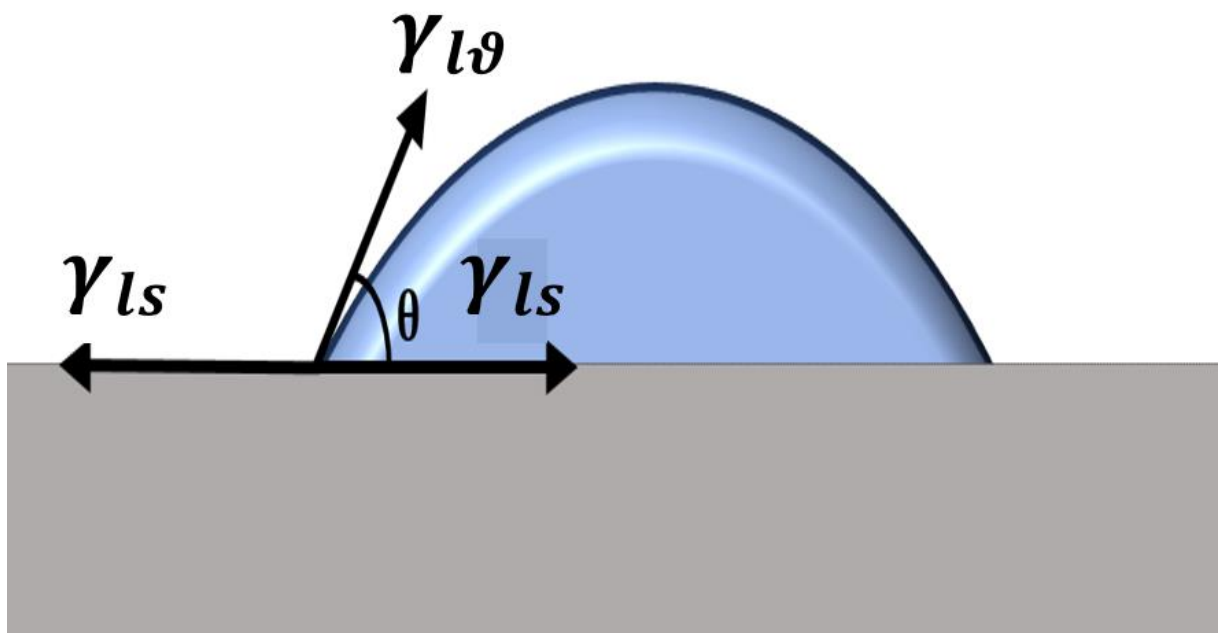


Figura 3.14 – Diagrama esquemático das forças das interfaces, sólido-líquido, líquido-vapor, e superfície.

O ângulo de contato é fornecido pela equação de Young, que parte do princípio em que há um equilíbrio estático entre as tensões de interface sólido-líquido, sólido-vapor, e líquido vapor, e a partir da Figura 3.14 pode ser obtida a seguinte Equação:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (3.8)$$

Da relação acima, determina-se o cosseno do ângulo de contato, ou seja:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (3.9)$$

A partir das Equações 3.8 e 3.9 acima, nota-se que quanto maior for a tensão sólido-vapor, menor serão os ângulos de contato medidos, e por consequência observar-se uma maior aderência entre o líquido e a superfície, o que classifica a superfície como hidrofílica. No caso contrário tem-se uma situação em que a tensão sólido-vapor é menor que tensão líquido-sólido, nota-se que os valores do  $\cos\theta$  serão negativos, ou seja, os ângulos observados serão maiores que  $90^\circ$ , superfícies com essa característica são classificadas como hidrofóbicas.

- **Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)**

Como já mencionado, o termo espectroscopia é dado a fenômenos que envolvem a interação da radiação com a matéria, sendo possível, via métodos que empreguem esse fenômeno, investigar desde a disposição dos átomos que formam um célula unitária, até aferir quais ligações químicas estão sendo modificadas em um sólido em função de um tratamento a plasma. Cada objetivo de investigação envolve um aparato experimental específica, bem como a faixa de energia das ondas eletromagnéticas que irão interagir com o material do estudo [70;71].

Nesse caso do FTIR estuda-se os modos de vibração de moléculas excitadas com radiação eletromagnética situada na região do infravermelho, a qual possui um intervalo em comprimento de onda indo de  $0,75$  até  $15\mu m$ . A radiação eletromagnética é obtida a partir de uma fonte de luz, geralmente um filamento incandescente, que gerará um feixe de luz, esse feixe é separado por um divisor de feixes, espelho semitransparente, gerando então dois feixes de luz, um deles que incidirá em um espelho fixo e o outro em um espelho móvel, ambos os feixes irão incidir sobre o espelho semitransparente, e após isso essa radiação será encaminhada à outra extremidade do aparato, onde se encontrarão a amostra a ser estudada e o detector do aparelho. O resultado é um interferograma, um gráfico de intensidade em função do tempo, que posteriormente será convertido em intensidade em função da frequência via a aplicação de uma transformada de Fourier. Vemos abaixo na Figura 3.15 o funcionamento de um interferômetro:

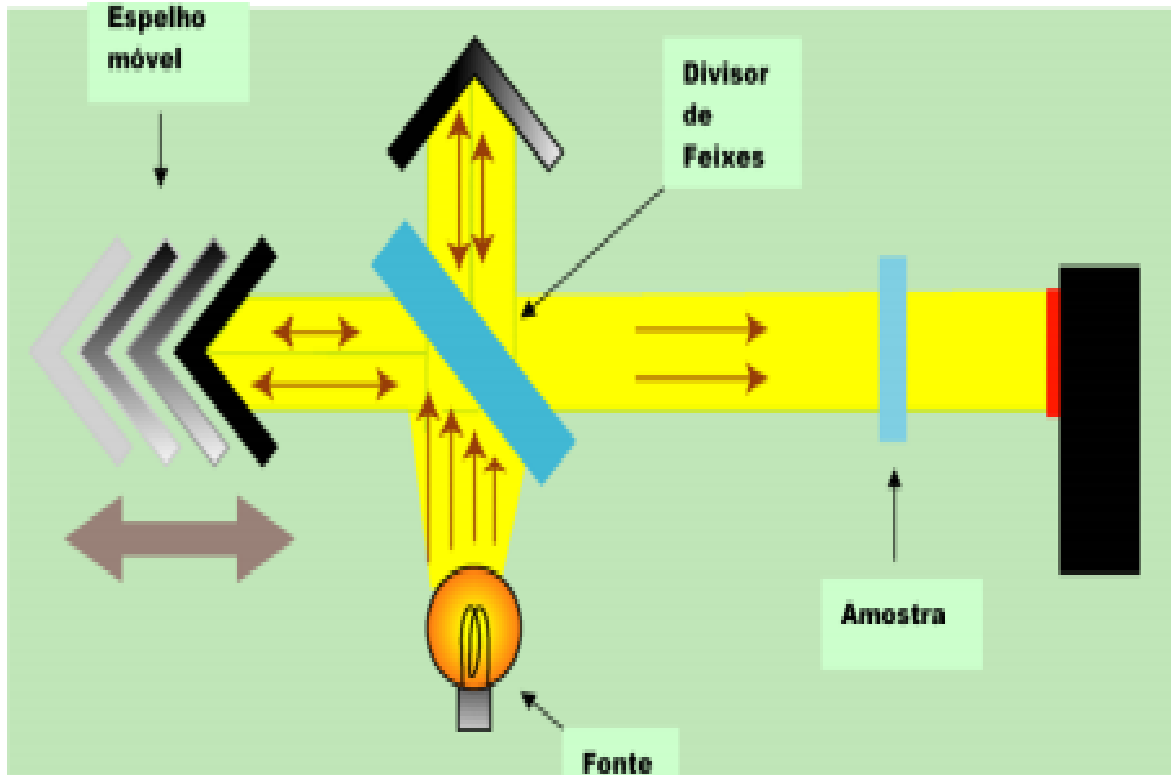


Figura 3.15 – Princípio de funcionamento do interferômetro de Michaelson [72].

Essa técnica em questão nos permite obter o espectro de três modos: transmissão/absorção, reflexão e emissão. No primeiro modo a radiação eletromagnética atravessa a amostra, sendo que parte dela será absorvida pelo material estudado e outra parte transmitida. Ao se lançar mão do modo de reflexão o feixe incidirá na superfície da amostra, parte da radiação será absorvida e outra parte será refletida e encaminhada para o detector.

Foi visto anteriormente que os tratamentos a plasma realizam suas modificações físico-químicas apenas superficiais nos materiais submetidos à sua atuação, ou seja, apenas as primeiras camadas do material são modificadas, o que acabaria gerando um ponto sensível na aplicação dessa técnica. Em função disso é utilizado um acessório que possibilite transpor essa dificuldade. Utiliza-se um módulo de reflexão interna total atenuada (ATR), onde o uso desse acessório permite observar as mudanças que ocorrem na reflexão interna total do feixe quando o mesmo entra em contato com a amostra [73]. Para tal, o feixe é direcionado, em um certo ângulo, a um cristal que possua alto índice de refração. Essa condição fará com que ocorram reflexões internas totais cada vez que a radiação infravermelha incidir na superfície da amostra a ser estudada, como vemos na Figura 3.16, essa reflexão interna gerará uma onda evanescente que penetrará uma certa distância na superfície do material estudado e será

absorvida pelo mesmo, gerando ao final o espectro de absorção da superfície da amostra estudada.

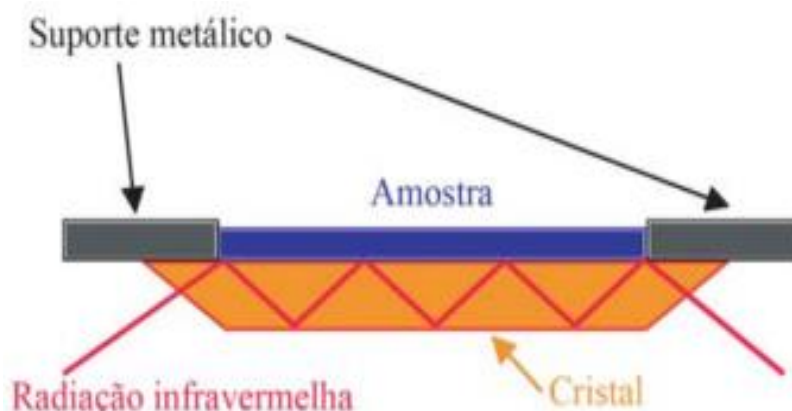


Figura 3.16 – Representação gráfica do funcionamento do FTIR-ATR. Adaptada de [72].

- **Microscopia de Força Atômica (AFM)**

O universo da nanociência ganhou uma importante ferramenta em 1981 com a invenção da microscopia por efeito de tunelamento (STM) [74], com o advento desse equipamento foi possível caracterizar as superfícies de materiais condutores e semicondutores com resolução atômica. No entanto havia uma limitação para a caracterização de materiais que apresentassem propriedades elétricas diferentes. Em função disso, foi apresentado em 1986 por Binnig, Quate e Gerber o microscópio de força atômica (AFM), aparelho que possibilitava o estudo de materiais com qualquer tipo de característica elétrica, uma vez que nesse novo aparelho as imagens eram formadas a partir das forças de interação entre os átomos dos materiais a serem estudados e da ponta de prova do cantilever.

Um microscópio de força atômica é composto pelo cantilever, ponta de prova, cerâmica piezoelétrica, diodo laser, detector e computador. Como se vê na Figura 3.17:

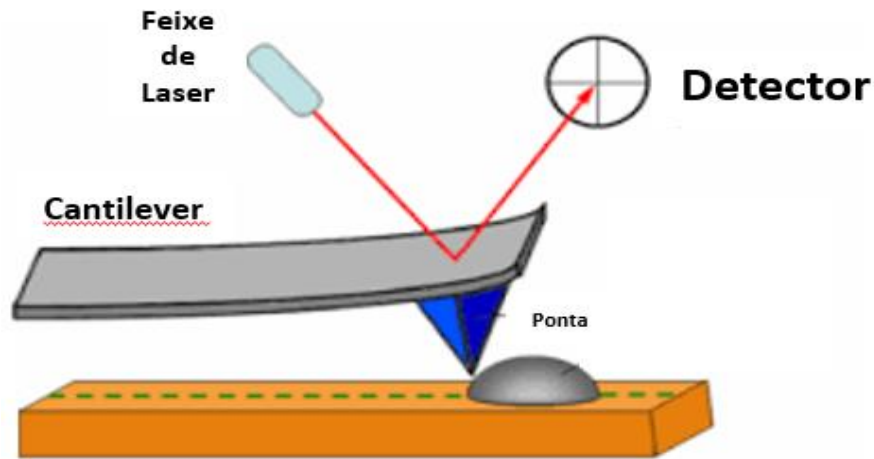


Figura 3.17 – Representação do funcionamento de um microscópio de força atômica.

Adaptada de [75].

Durante a operação do aparelho, as cerâmicas piezoelétricas são acionadas de modo a mover a amostra com precisão da ordem de Angstroms (Å), esse movimento da amostra faz com que a ponta percorra sua superfície. Esse movimento leva à uma variação nas forças reponsaveis pelas interações interatômicas entre a ponta e a superfície do material. Essa variação faz com que o canilever sofra deformações, que por sua vez farão com que o feixe de laser incidente seja defletido, uma vez que esse desvio da trajetória do laser é detectado/computado pelo detector, ter-se-a, ao final do processo, a confecção de uma imagem representando a superfície da amostra estudada [76].

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-x (XPS)**

A espectroscopia por fotoelétrons excitados de raio-X (XPS), ou mesmo espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), é uma técnica de caracterização de superfícies, cujo objetivo é medir a composição molecular, aferir a composição química e a uniformidade da composição de tais superfícies [77-80].

Observa-se, na Figura 3.18 uma forma simplificada da montagem de um sistema que utiliza a técnica de XPS.



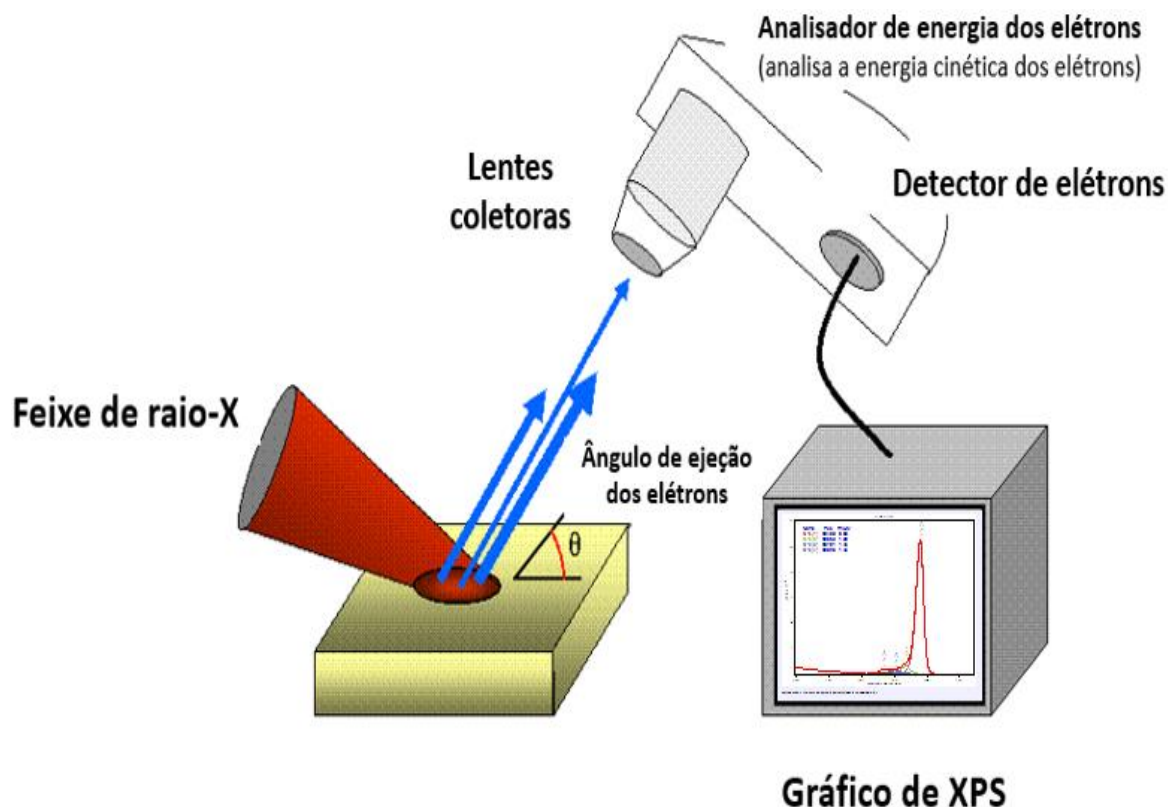


Figura 3.18 – Diagrama de um aparato experimental dedicado à espectrometria de fotoelétrons excitados por raio-X.

Por meio da Figura 3.18, observa-se que o feixe de raios-X incide sobre a amostra, fazendo com que os elétrons das camadas mais internas do átomo, que constituem o material de estudo, sejam ejetados a uma dada velocidade e posteriormente sejam coletados por lentes que irão direcioná-los ao detector, onde será feita uma estatística envolvendo a quantidade de elétrons que chegam e suas respectivas velocidades, gerando por fim, os gráficos que nos darão as informações mencionadas anteriormente.

As análises por XPS foram realizadas em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD. Foi utilizada a fonte monocromática de Al K $\alpha$  (1486,6eV) a uma potência de 150W. Foram registrados os espectros gerais com “pass energy” de 80eV e os espectros em alta resolução com “pass energy” de 40eV nas regiões do Na 1s, O 1s, N 1s, C 1s, Si 2p, S 2p. Além dos picos fotoeletrônicos principais dos elementos, foram registrados os espectros das bandas de valência (BV) de todas as amostras. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C1s a 284,8eV correspondente ao C-C e C-H. Para o tratamento de dados foi utilizado o programa específico Casa XPS.

## 4 Resultados

### 4.1 Dispositivo 1

#### Características Elétricas e Ópticas

Na Figura 4.1 formas de onda típicas de tensão e corrente do MP obtido com Ar como gás de trabalho são apresentados, o gás foi administrado na taxa de cerca de  $6\text{ lmin}^{-1}$ . A tensão de descarga é de cerca de  $V_p = 600\text{ V}$  ( $V_{rms} \approx 424\text{ V}$ ) para a corrente de  $I_{rms} = 12,5\text{ mA}$ . Uma descarga filamentar foi observada em descargas obtidas com o fluxo de gás abaixo de  $2\text{ lmin}^{-1}$ . O consumo médio de energia elétrica foi calculado pela equação 3.1, e observou-se uma potência de aproximadamente  $4,8\text{ W}$ . Medidas de corrente e tensão do MP estável na taxa de fluxo de  $6\text{ lmin}^{-1}$  mostram formas de onda senoidal para os fluxos de Ar + 2%O<sub>2</sub>, He + 2%O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> + 1%Ar, N<sub>2</sub> e ar, com amplitudes RMS (do inglês *root mean square*) de corrente e tensão, que podemos ver na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características elétricas das descargas obtidas com cada uma das misturas de gases de trabalho no dispositivo 1.

Gases	Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (W)
Ar + 2%O <sub>2</sub>	464	10,4	4,8
He + 2%O <sub>2</sub>	410	10,6	4,1
O <sub>2</sub> + 1%Ar	515	13	5,8
N <sub>2</sub>	430	11,8	4,4
Ar atmosférico	456	12,9	4,9

A Figura 4.2, abaixo, mostra a imagem de Schlieren do plasma apresentando um comportamento de fluxo laminar. Como pode-se ver nesta figura, o gás se propaga através dos canais internos dos dois eletrodos do tipo espiral formando uma série de fluxos delgados, que se unem a partir da ponta do eletrodo exterior, resultando no fluxo de gás laminar bastante amplo e contínuo. O jato tem um diâmetro radial visível de aproximadamente  $1,5\text{ mm}$ , com pós-luminescência (pós-descarga) na periferia do jato, como pode-se ver na fotografia Schlieren. A forma cilíndrica do plasma é obtida entre os dois eletrodos e o fluxo de gás

arrasta o plasma para o ambiente externo, formando uma pluma de plasma. Uma vez no ambiente externo, ocorre a mistura do gás com o ar atmosférico. O jato alonga-se quando a taxa de fluxo é aumentada, de 3 a  $10\text{ lmin}^{-1}$ , mantendo seu comportamento laminar. As espécies altamente reativas como OH, O,  $\text{N}_2^+$  e fótons energéticos produzidos entre os eletrodos podem ser observadas ao longo da pluma de plasma, tanto radialmente quanto axialmente a partir do bocal de saída do MP.

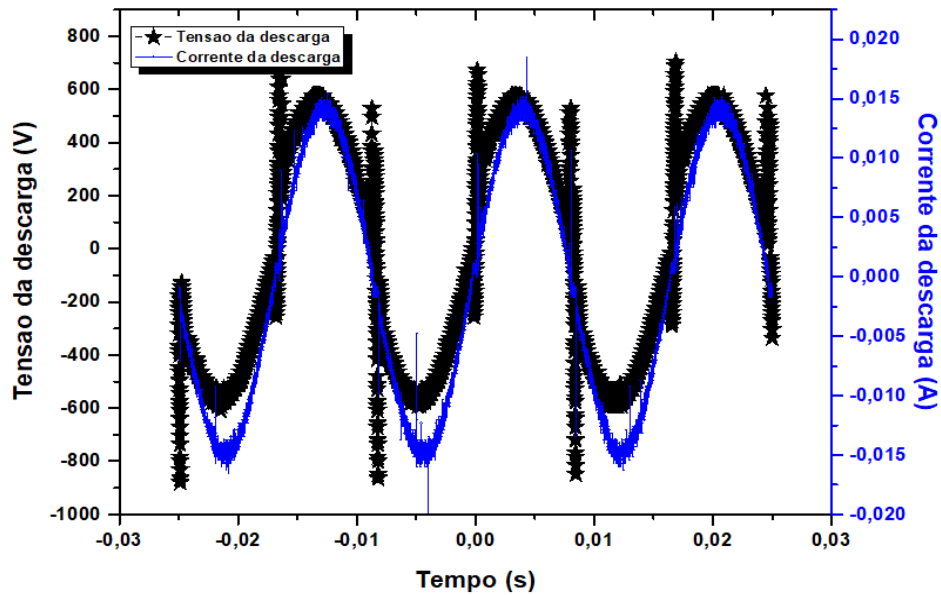


Figura 4.1 – Formas de onda da tensão e corrente do jato de microplasma de Ar para  $V_{rms} = 464\text{V}$  e  $I_{rms} = 10,4\text{mA}$  e vazão do fluxo  $6\text{ lmin}^{-1}$ .



Figura 4.2 – Fotografia de Schlieren da saída do MP de Ar com potência de entrada de  $8\text{W}$  e  $8\text{ lmin}^{-1}$  para o fluxo de gás.

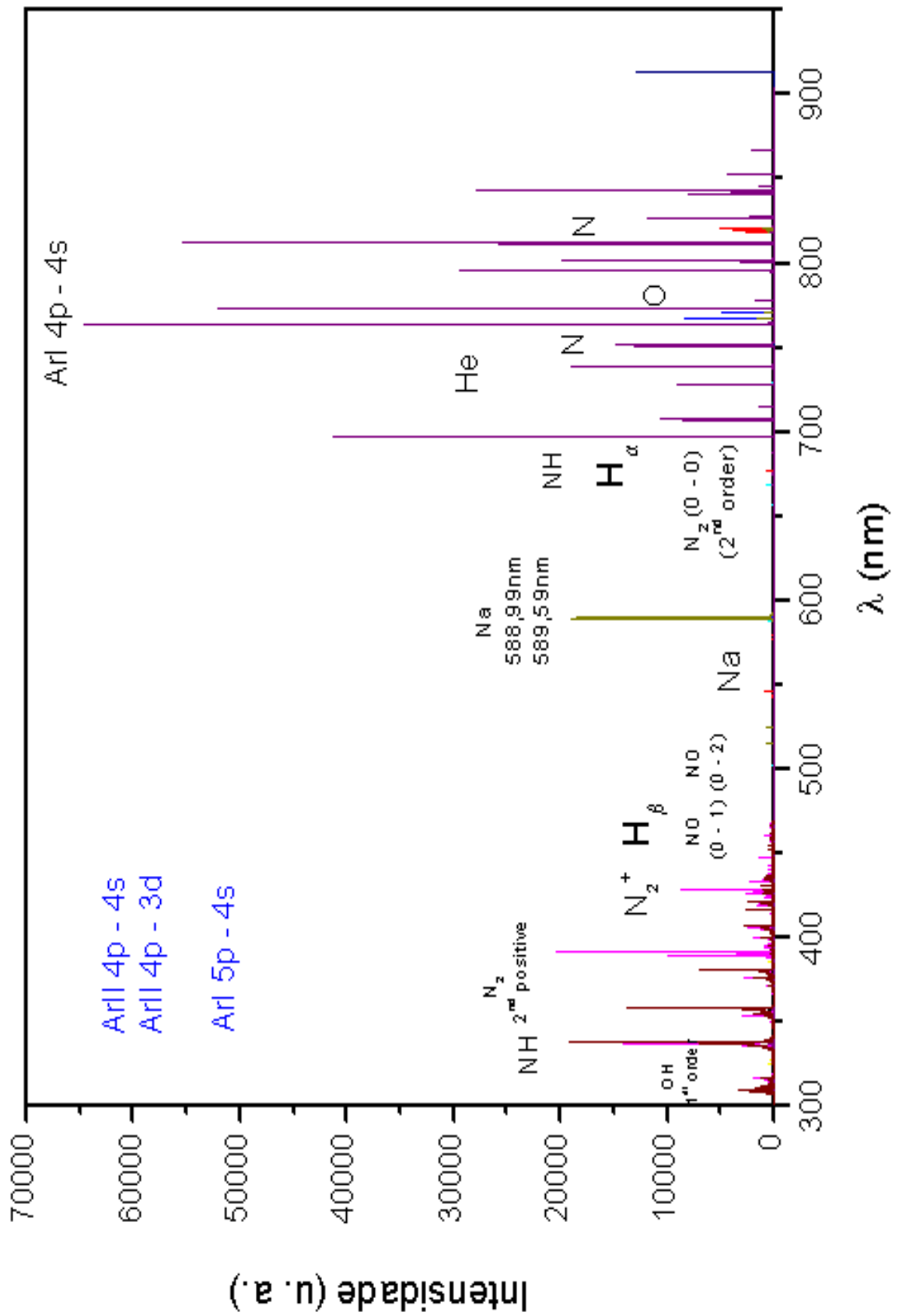


Figura 4.3 – Medidas de EEO do MP para diferentes tipos de gases.

Na Figura 4.3, são mostradas as principais linhas de emissão atômica e molecular do plasma, quando diferentes gases são usados individualmente ou misturados entre si. Para os gases  $O_2 + 1\%Ar$ ,  $He + 2\%O_2$ , e  $Ar + 2\%O_2$ , as linhas intensas de ArI das transições entre os estados  $4p - 4s$  e  $5p - 4s$  e emissão do espectro do He foram observadas somente no plasma obtido com a mistura de  $He + 2\%O_2$ . Observam-se intensas linhas de transição na região de  $700 - 800nm$  (ArI  $4p - 4s$ ), bem como as transições azuis  $5p - 4s$  em  $410 - 430nm$  quando Ar é usado na mistura, de  $420$  a  $450nm$ , as linhas de emissão ArII representam transições  $4p - 3d$  e  $4p - 4s$  e provenientes de níveis de energia mais elevados. O método gráfico de Boltzmann foi aplicado através destas linhas de argônio, e forneceu uma estimativa da temperatura de excitação eletrônica ( $T_{exc}$ ) nos microplasmas que continham Ar. Para uma faixa de potência elétrica que variou de  $3$  a  $10W$ ,  $T_{exc} = 0,85eV$ . Foi observado no jato de plasma o radical OH (primeira ordem, ultravioleta,  $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0$ ) em  $306,36nm$ , as moléculas e átomos NO, NH, O ( $616; 777 nm, 3p - 3s$ ), N ( $750, 825$  e  $875nm$ ),  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0, \varepsilon = 11.1eV$  segundo sistema positivo),  $N_2$  ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ , primeiro sistema positivo),  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu' = 0; 380$  para  $475nm$ ) e  $H_\beta$  ( $486,13nm$ ) e os espectros de UV.

É importante utilizar uma certa percentagem de oxigênio nos plasmas obtidos com o He e/ou Ar como gases de trabalho, para dessa forma haver a produção de espécies ativas como oxigênio atômico e ozônio, uma vez que ambos os gases são de grande importância no tratamento de superfícies. O MP de  $O_2$  puro na pressão atmosférica causa extinção da descarga e esse gás sozinho gera um plasma muito instável.

A análise das linhas de emissão de algumas moléculas e átomos, tais como o  $N_2$ , Ar e H, permite a estimativa dos parâmetros microscópicos importantes, tais como temperaturas, rotacionais, vibracionais, de excitação eletrônica ao longo do comprimento do jato de plasma, para uma gama de correntes. Na Figura 4.3, as linhas de Na foram observadas devido a impurezas na superfície do material a ser tratado. A presença de linhas dubleto NaI em  $588,99$  e  $589,59nm$  indica processos colisionais entre as espécies ativas do gás e da superfície tratada. Estes processos fornecem uma estimativa das espécies energéticas que reagem com grande eficiência contra a estrutura química da superfície do material tratado, porque estas linhas representam a transição a partir do estado fundamental para o nível superior a  $2,1eV$ .

No MP de He adicionado com 2% de O<sub>2</sub> e alimentado a 4,8W e vazão de 6lmin<sup>-1</sup>, observou-se He I, O I e nitrogênio atômico e molecular em linhas como N (750, 825 e 875nm), N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, ν = 0 → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, ν' = 0.), N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>.) e N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, ν = 0 → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν' = 0) em 391nm (ver Figura 4.4). Estas linhas aparecem devido à operação em ambiente aberto, onde as espécies excitadas do plasma interagem quimicamente com as moléculas, principalmente N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. N<sub>2</sub><sup>+</sup> em 391nm e linhas de oxigênio atômico.

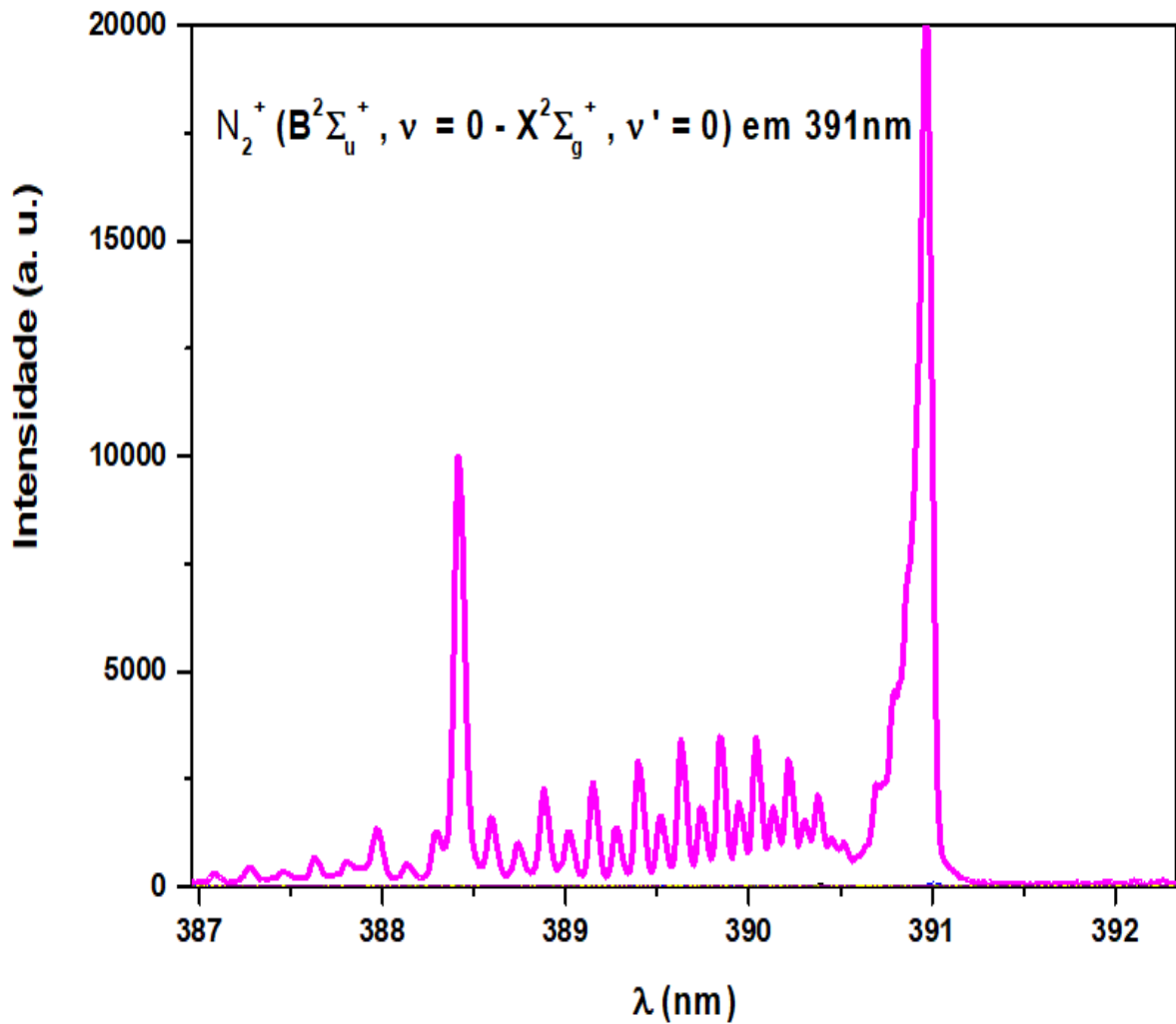


Figura 4.4 – N<sub>2</sub><sup>+</sup> em 391nm para microjato de He e Ar em ar aberto.

A Figura 4.5 mostra no detalhe o espectro do N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, ν = 0 → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν' = 0; 380 para 475nm) para o fluxo de Ar e He (adicionado com 2% de gás oxigênio) com o mesmo consumo de energia, 4,8W. Pode-se ver que a banda N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, ν = 0 → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν' = 0) a 391nm é praticamente suprimida quando o jato de plasma é operado com Ar + 2%O<sub>2</sub>, porque este MP gasta mais energia para produzir átomos de oxigênio, reduzindo a produção de espécies rovibracionais como N<sub>2</sub><sup>+</sup> [81].

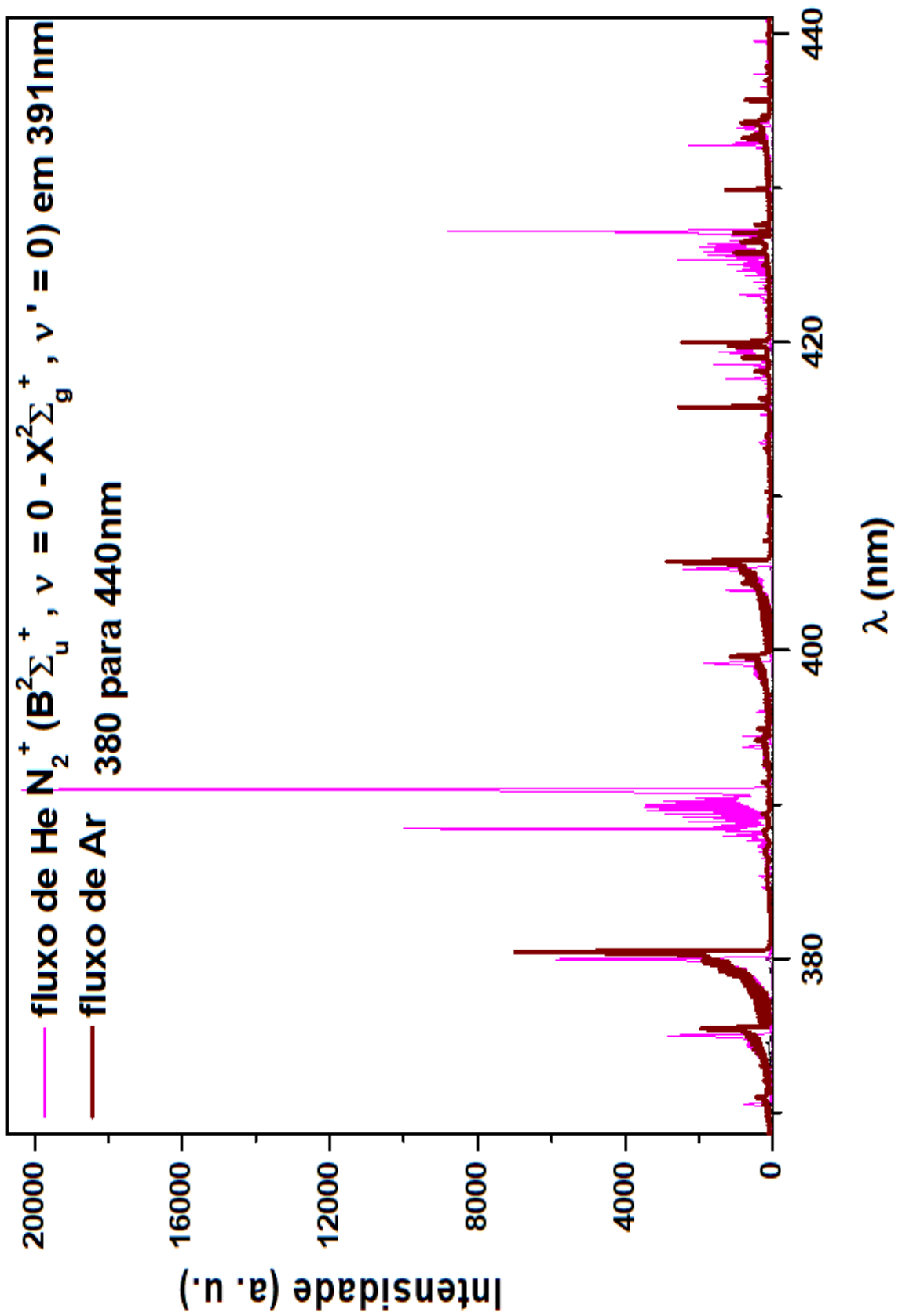


Figura 4.5 –  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ,  $v = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ,  $v' = 0$ ; 380 para 440nm) para fluxo de Ar e He com igual consumo de energia, 4,8W.

De modo semelhante, a partir das bandas de emissão de radicais OH, pode-se obter a temperatura rotacional destas moléculas e, assim, estimar a temperatura do gás assumindo-se a termalização entre as energias de rotação e translação.

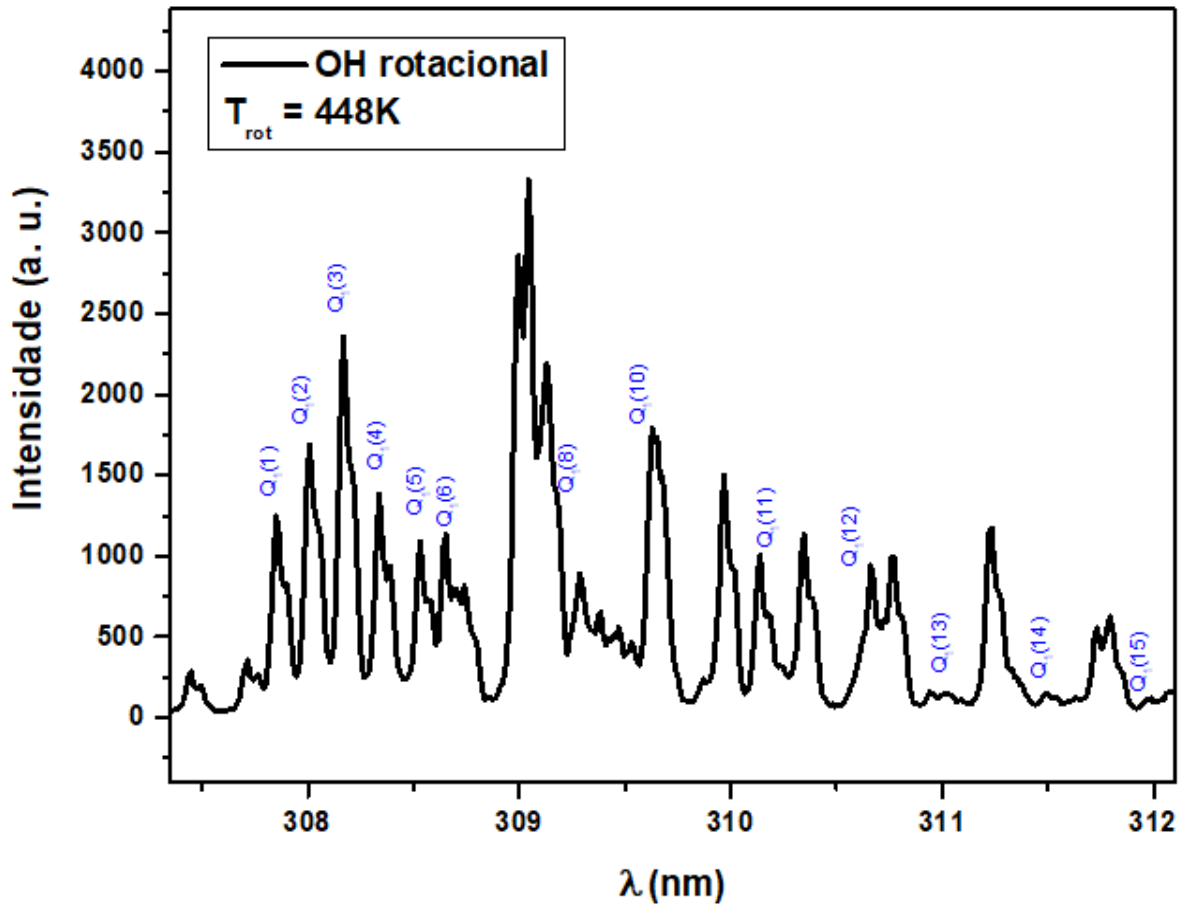


Figura 4.6 – Emissão das bandas de OH de 308 a 312nm (Ramo  $Q_1$ ) para o MP de Ar, com  $I_{rms} = 10,4mA$ ,  $T_{rot} = (448 \pm 33)K$  e fluxo de  $6lmin^{-1}$ .

A temperatura do gás ( $T_g$ ) foi estimada a partir da análise da banda de rotação do OH. A Figura 4.6 apresenta o espectro experimental de rotação de OH obtida para MP de Ar. Os espectros de bandas OH foram obtidos com uma resolução de  $0,05nm$ . Estas bandas OH puderam ser observadas devido à umidade relativa do ar e também a impurezas no sistema de admissão de gases. O método gráfico de Boltzmann foi usado para obter a temperatura rotacional.

O microplasma a pressão atmosférica propicia ionizações *Penning* e por degraus, onde espécies metaestáveis de argônio ( $Ar^*$ ,  $11,5eV$ ) desempenham um papel importante na ionização e excitação dos gases de trabalho, ocorrendo principalmente na operação à pressão elevada. Além disso, estes argônios metaestáveis têm energia suficiente para a excitação de



moléculas rotacionais  $N_2$  presentes no plasma ( $C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0, \varepsilon = 11,1eV$ ), a partir do nível fundamental para um estado excitado, de modo que não se pode considerar esta temperatura rotacional de  $N_2$  como a temperatura do gás. Este fenômeno foi observado anteriormente e a conclusão é que a estimativa da temperatura do gás do microplasma de argônio não pode ser feito por meio do espectro de rotação  $N_2$ , principalmente na região próxima do catodo [82]. A Figura 4.7 mostra o segundo sistema positivo destas moléculas e a Figura 4.8, o espectro rotacional do segundo sistema positivo do  $N_2$  (de 334 para 336nm - ramo R) aplicada para estimar a temperatura do gás no plasma, onde átomos metaestáveis de Ar e espécies excitadas estão presentes. Estas bandas de  $N_2$  surgem devido ao ar atmosférico circundante que perturba o fluxo de plasma.

Para essas linhas de rotação  $\ln(I/J^2 - 1) \propto B_\nu J'(J'+1)hc/k_B T_{rot}$ , onde a constante de rotação  $B_\nu = 1,815cm^{-1}$  e, finalmente, o ajuste linear do gráfico de Boltzmann fornece a temperatura rotacional de  $N_2$ . Estas linhas são bem isoladas de outras linhas e estas transições rotacionais mostram a presença de apenas uma temperatura. A Figura 4.9 representa a temperatura de rotação de  $N_2$  obtido a partir do método de Boltzmann nas mesmas condições da Figura 4.6, que mostra resultados mais elevados para  $T_{rot}$  por razões explicadas antes.

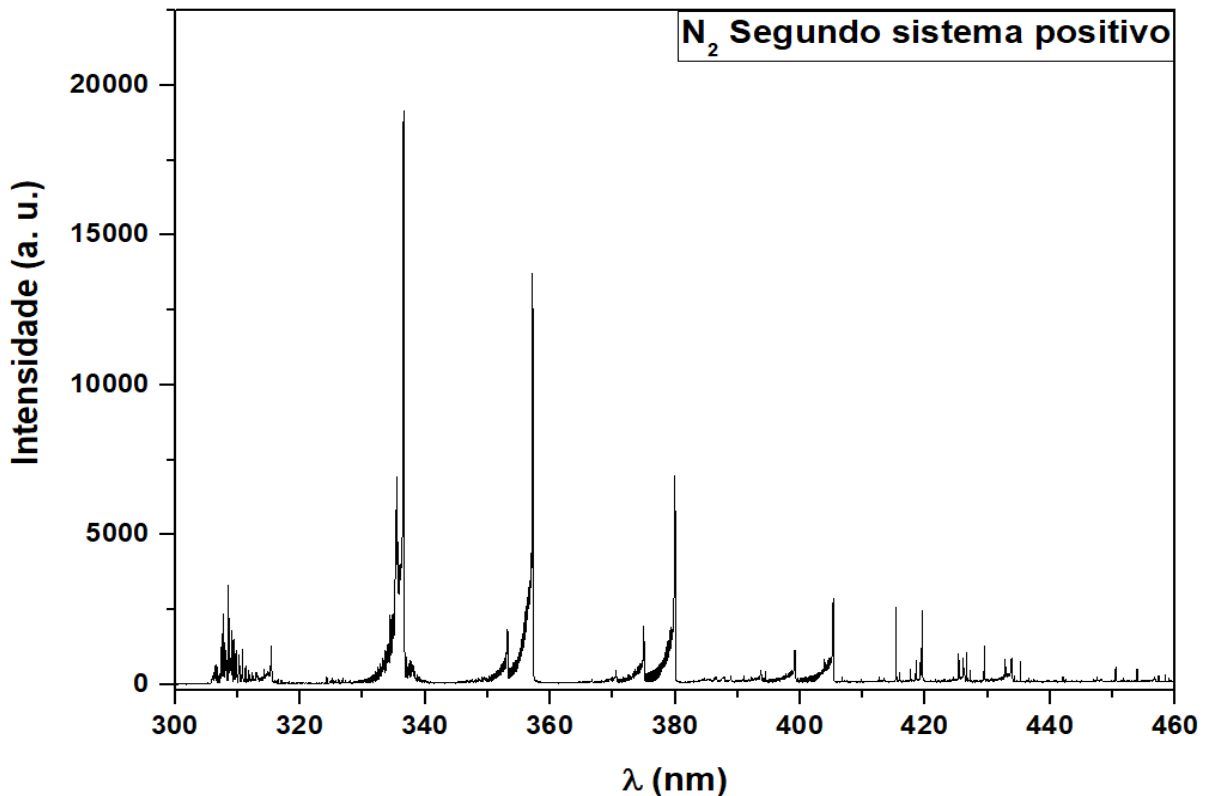


Figura 4.7 – Segundo sistema positivo  $N_2$  de 300 para 460nm.

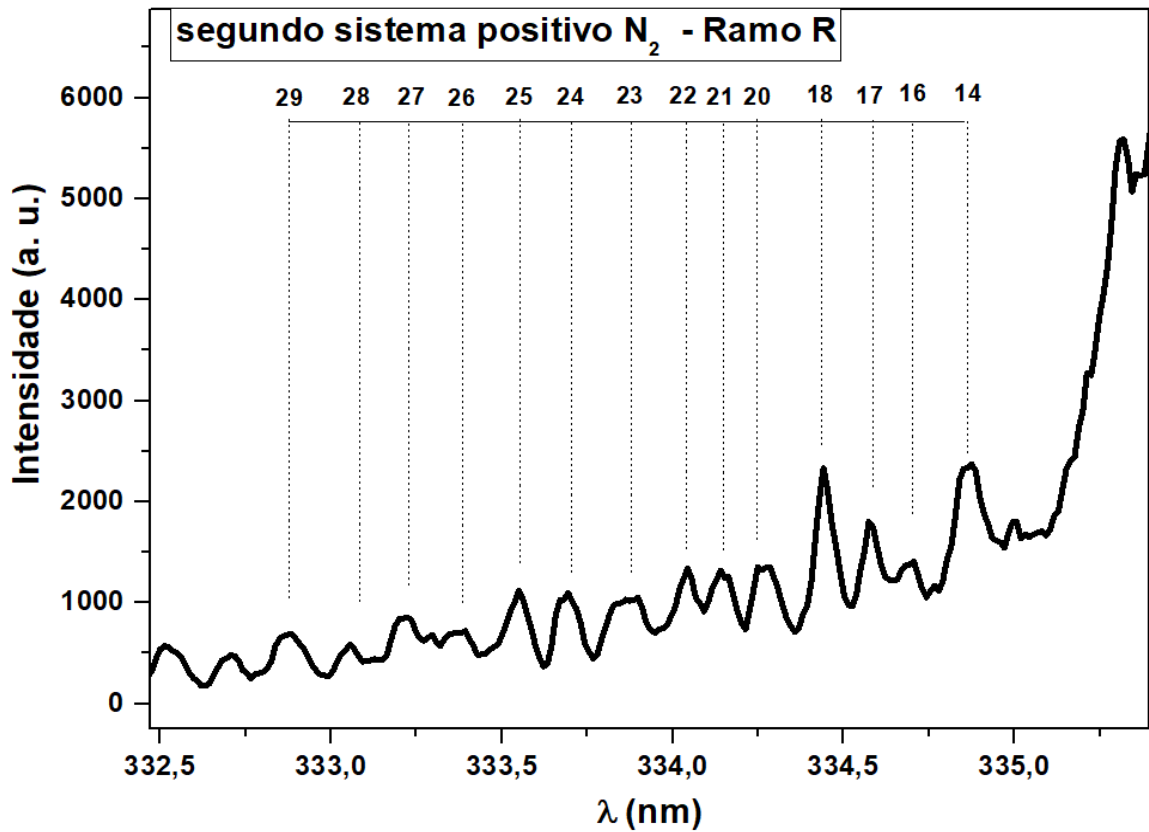


Figura 4.8 – Espectro rotacional de  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0$ ) transição (ramo R).

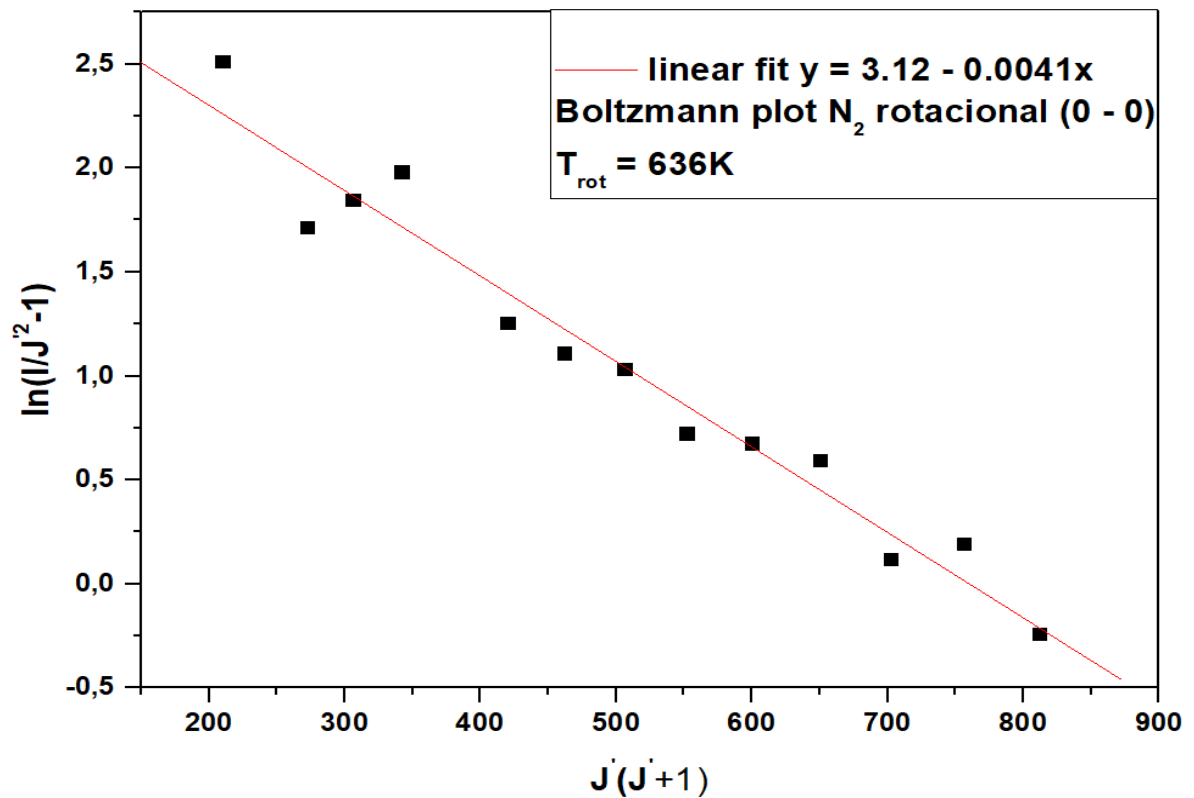


Figura 4.9 – Boltzmann-Plot de  $N_2(0-0)$  ( $C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0$ ) (ramo R) transição rotacional.

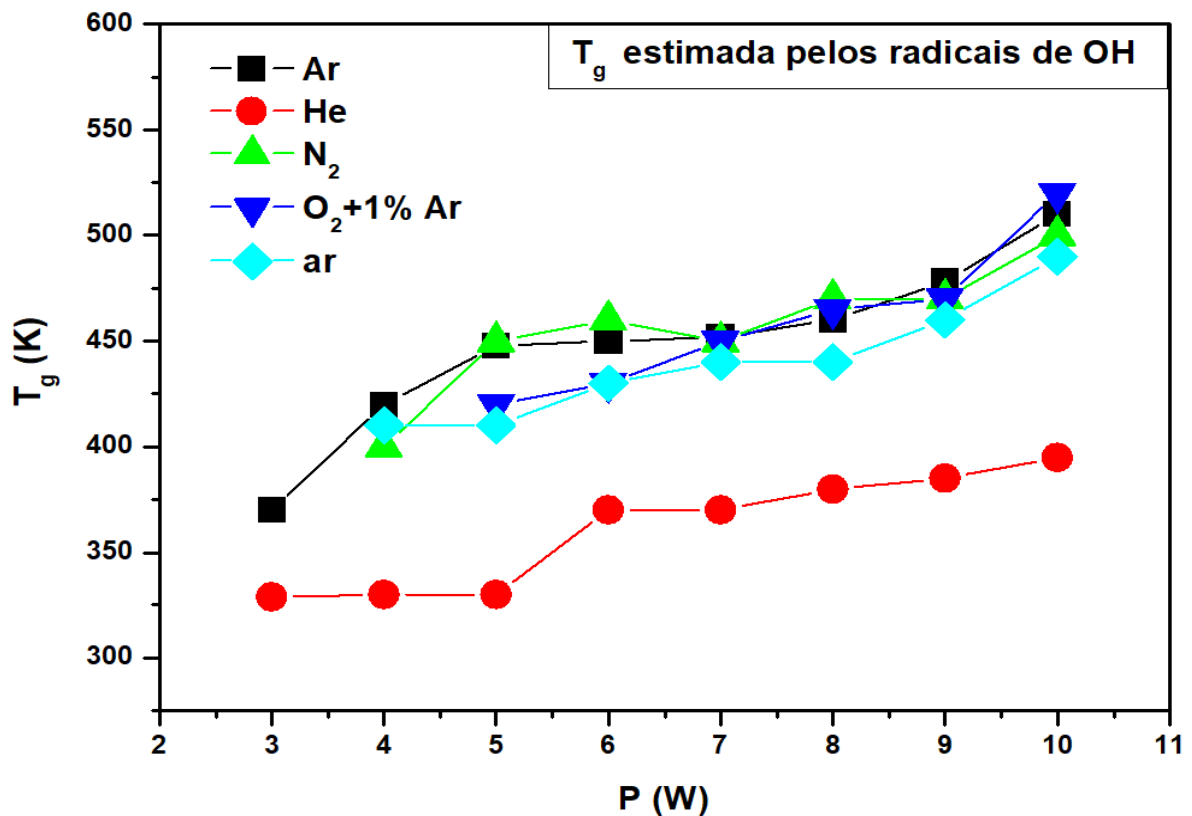


Figura 4.10 – Temperatura do gás em função da energia de entrada da descarga (fluxo do gás  $6\text{ lmin}^{-1}$ ).

A Figura 4.10 mostra a temperatura do gás em função da potência da descarga, para os diversos gases e suas misturas. O fluxo de gás foi mantido constante a  $6\text{ lmin}^{-1}$ . Como fora salientado anteriormente, esta temperatura foi estimada a partir do radical OH onde pode-se considerar que os seus estados rotacionais e as partículas pesadas de gás neutro estão em equilíbrio térmico, devido às baixas energias necessárias para a excitação, a este nível de rotação.

Pode-se ver nesta figura a taxa de aumento da temperatura para todos os gases. Para uma potência de entrada baixa a temperatura é tão baixa quanto a temperatura ambiente. As descargas com fluxo de gás na faixa de  $5 - 6\text{ lmin}^{-1}$  mostram boa estabilidade e baixa temperatura, ideal para aplicações biomédicas.

Medidas de espectroscopia de emissão óptica permitem inferir a temperatura média do jato de plasma do eletrodo exterior ao longo de sua posição axial. Uma diminuição da temperatura até  $40^{\circ}\text{C}$  foi observado até  $5\text{ mm}$  e para além deste a temperatura do gás atinge a temperatura ambiente, permitindo assim que o MP possa ser usado no tratamento de

superfícies sensíveis ao calor, tais como biomateriais e polímeros. Estas últimas medidas no MP serão relatadas em um trabalho futuro.

A Figura 4.11 mostra que a temperatura de excitação varia entre 0,50 a 0,70eV para uma gama de gases que fluem para gerar o MP.

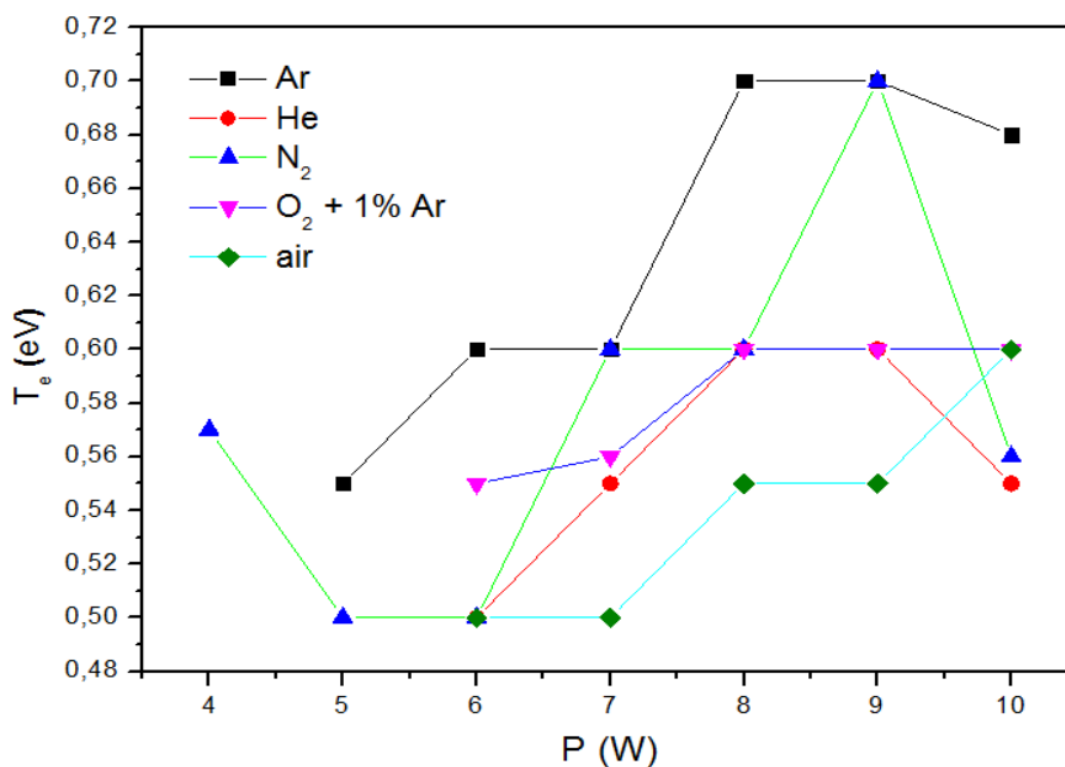


Figura 4.11 – Temperatura de excitação versus a potência elétrica de entrada da descarga.

Analisando as temperaturas rotacionais obtidas para os diferentes gases de trabalho, bem como as espécies reativas observadas nas descargas, decidiu-se utilizar o dispositivo para tratar a superfície do PEAD. As amostras foram posicionadas a uma distância de 5mm da saída do dispositivo e a partir daí expostas à ação do plasma. Observou-se que mesmo com um fluxo alto, cerca de 8slm, o tratamento não foi capaz de gerar uma ação semelhante à observada pela literatura quanto à diminuição do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, sendo necessário dezenas de segundos para ser possível observar mudanças significativas na molhabilidade do polímero tratado. Em virtude disso, se fez necessária a confecção de um segundo dispositivo, com geometria de eletrodos que permitisse o contato direto da pluma de plasma com o ar e assim obter uma maior eficiência na criação de espécies que viessem a promover as modificações superficiais pretendidas.

## 4.2 Dispositivo 2

Como foram apresentados nos tópicos anteriores, os microjatos foram obtidos na máxima tensão possível de operação. Dessa forma, tem-se como variável experimental o fluxo dos gases de trabalho usados nessa fase do estudo. Observa-se na Figura 4.12 o comportamento do comprimento do jato de plasma em função do fluxo dos gases de trabalho.

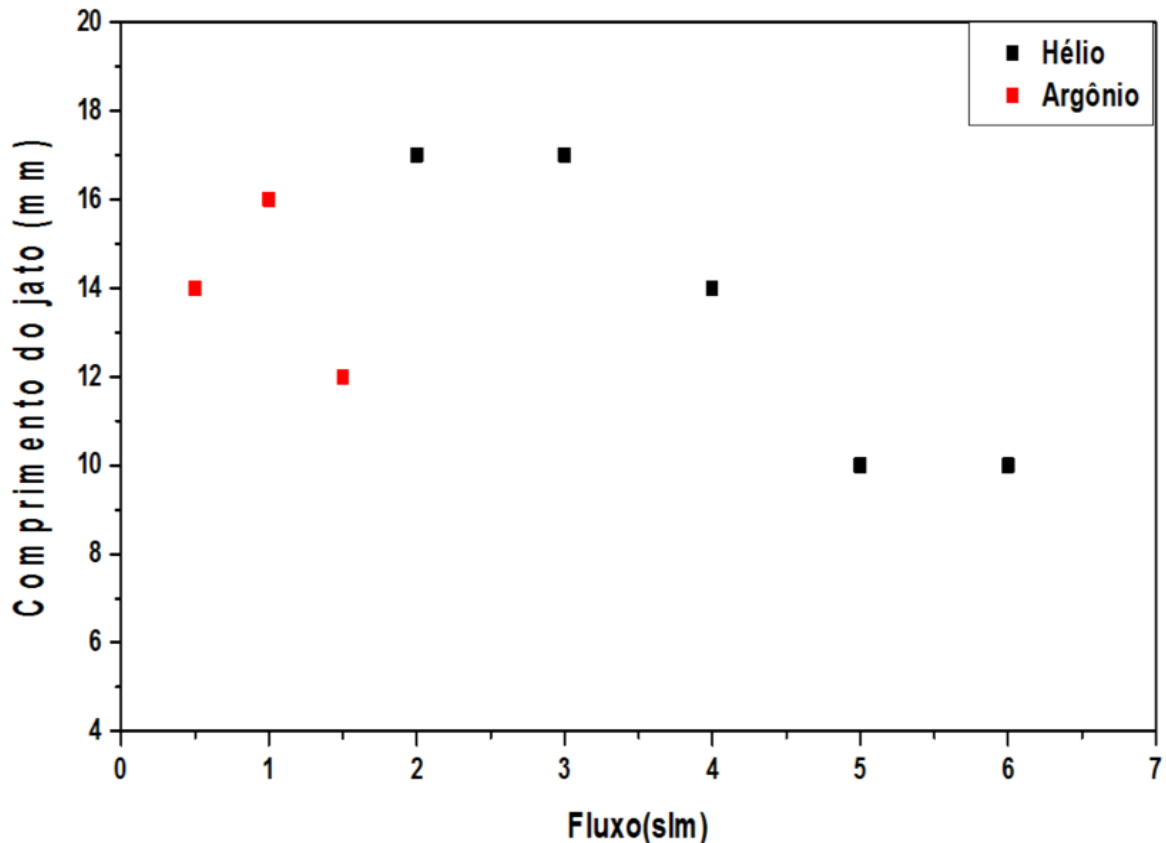


Figura 4.12 – Comprimento dos microjatos de plasma em função do fluxo do gás de trabalho.

Usando o argônio como gás de trabalho, nos fluxos de 0,5, 1 e 1,5slm, foi observado um aumento no comprimento da pluma de plasma quando variou-se o fluxo do gás de 0,5 para 1slm e uma diminuição no tamanho da pluma quando se eleva de 1 para 1,5slm o fluxo aplicado ao sistema. Já para o hélio, se observou que nos fluxos de 2 e 3slm o comprimento do jato de plasma é constante, 17mm, e à medida que se elevou o fluxo o comprimento vai diminuindo até permanecer em 10mm para os fluxos de 5 e 6slm.

### 4.2.1 Caracterização das Propriedades Elétricas

Utilizando o aparato descrito no capítulo anterior, obtiveram-se as curvas de tensão e corrente com o auxílio de um osciloscópio de alta resolução temporal. A partir dessas informações pôde-se aferir o comportamento das descargas de hélio. Nota-se que a forma de onda da tensão permanece uma senoíde, com a tensão de pico em aproximadamente  $19\text{ kV}$ . Já a corrente elétrica apresenta um perfil característico de descargas DBD, com picos de corrente que representam as microdescargas geradas.

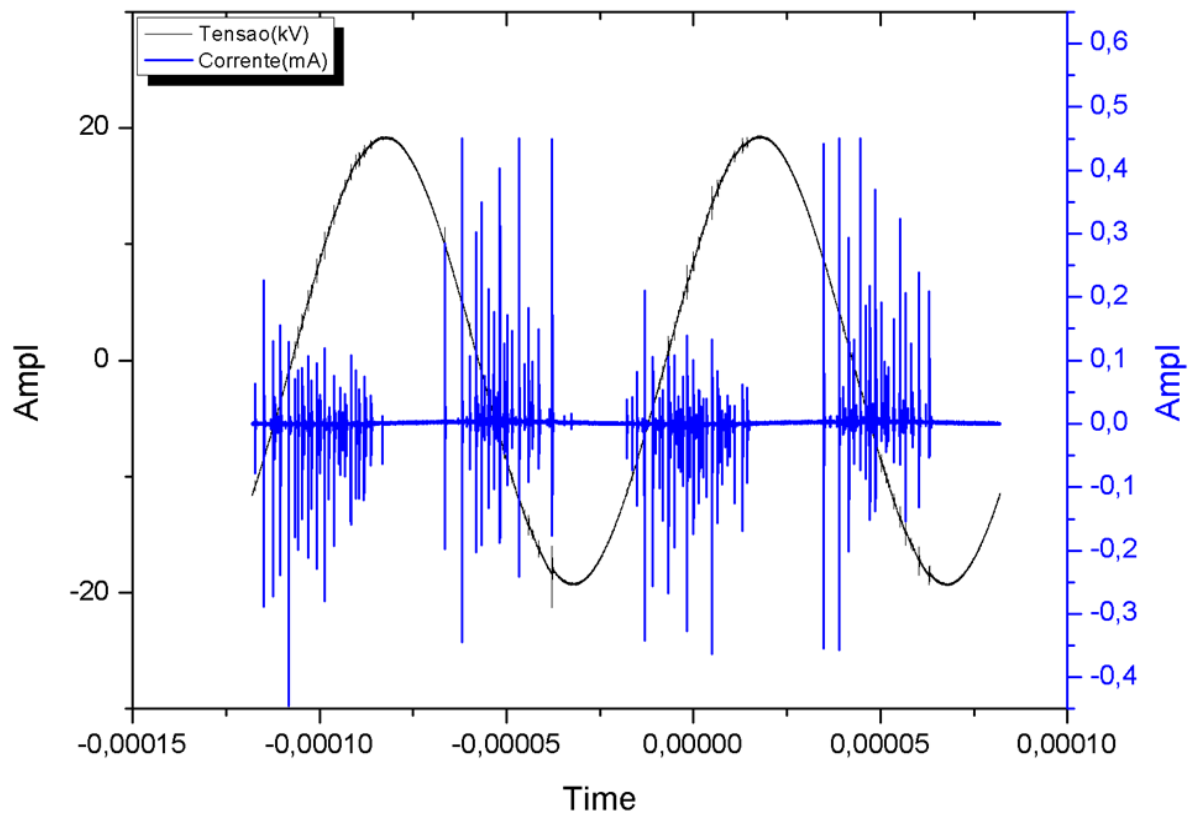


Figura 4.13 – Curvas de corrente e tensão típicas das descargas obtidas no presente trabalho.

A potência é dada pela multiplicação ponto a ponto entre as curvas de tensão e corrente, e seu comportamento típico é mostrado na Figura 4.14.

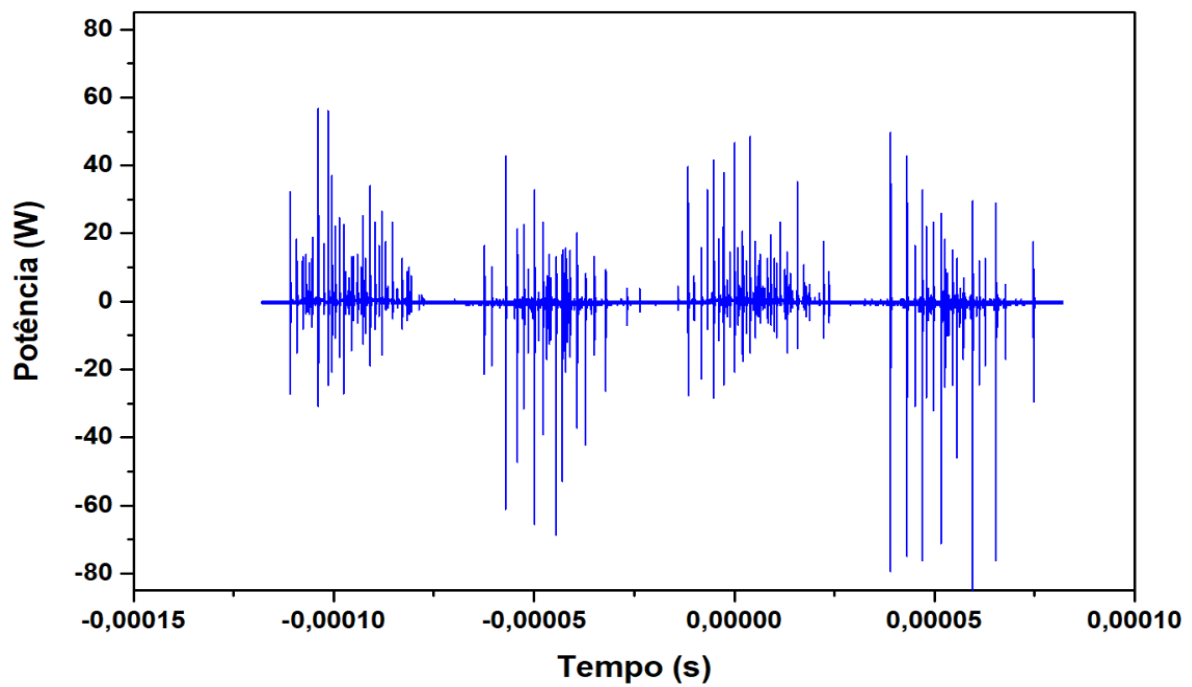


Figura 4.14 – Curva de potência de um dos microjatos.

A potência eficaz é dada pela relação abaixo,

$$P_{eficaz} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T P^2(t). dt} \quad (4.1)$$

onde,  $T$  é o período, e representa o valor de uma tensão (ou corrente) contínua que produz a mesma dissipação de potência de uma tensão (ou corrente) alternada. Dessa forma é possível calcular potência eficaz para cada fluxo de hélio. Esses valores podem ser observados na Figura 4.15.

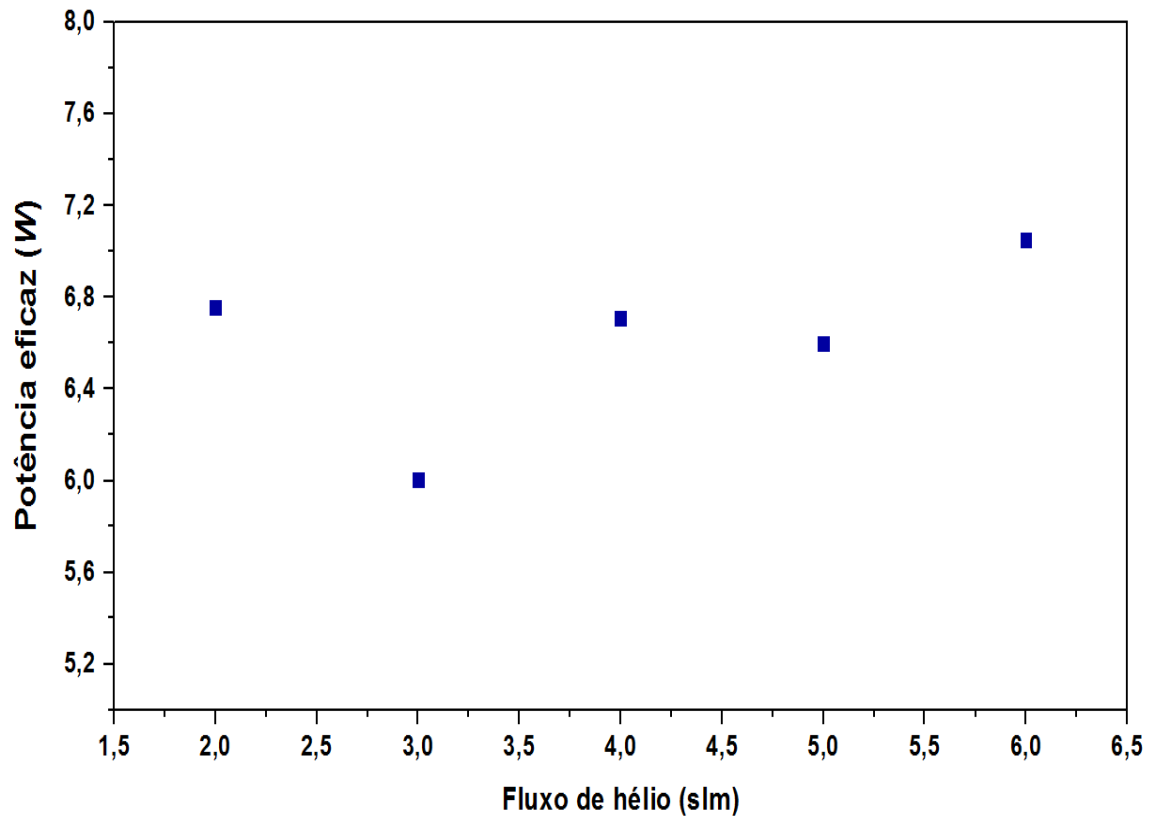


Figura 4.15 – Potência eficaz dos microjatos de plasma em função do fluxo de hélio.

#### 4.2.2 Espectroscopia Óptica de Emissão

Utilizando o mesmo aparato experimental empregado no estudo do primeiro dispositivo, pôde-se obter os espectros de emissão das microdescargas de hélio e argônio para o dispositivo 2. Uma vez que a pluma de plasma apresentou um comprimento variando, no geral, de 10 a 18mm, optou-se pela observação dos espectros em diversos pontos da pluma de plasma. A seguir, são mostrados alguns espectros em um dos microjatos de argônio e de hélio.



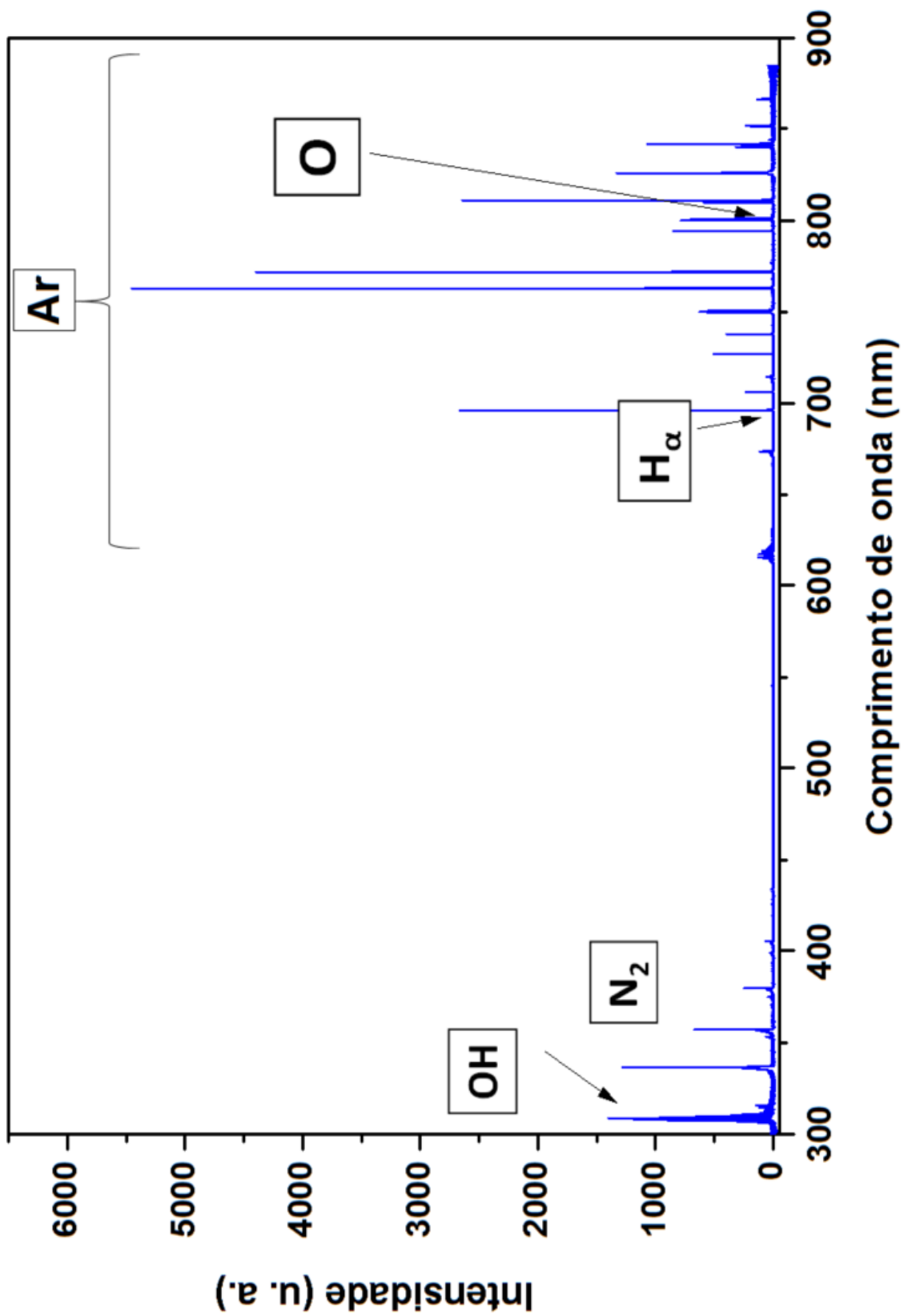


Figura 4.16 – Espectro típico das microdescargas de argônio estudadas no presente trabalho. Espectro coletado a partir da medida realizada no ponto 2 do microjato obtido com fluxo de 1,5slm.

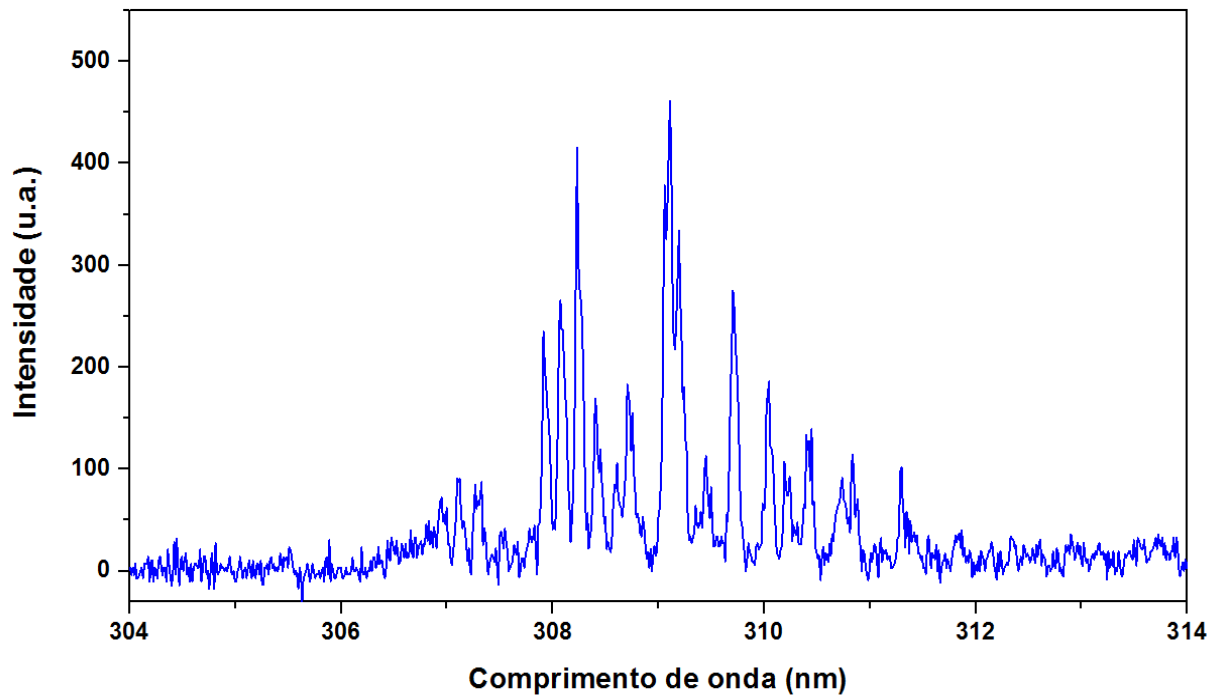


Figura 4.17 – Emissões da hidroxila, observada em uma microdescarga de argônio estudadas no presente trabalho. Espectro coletado a partir da medida realizada no ponto 2 do microjato obtido com fluxo de 1,5slm.

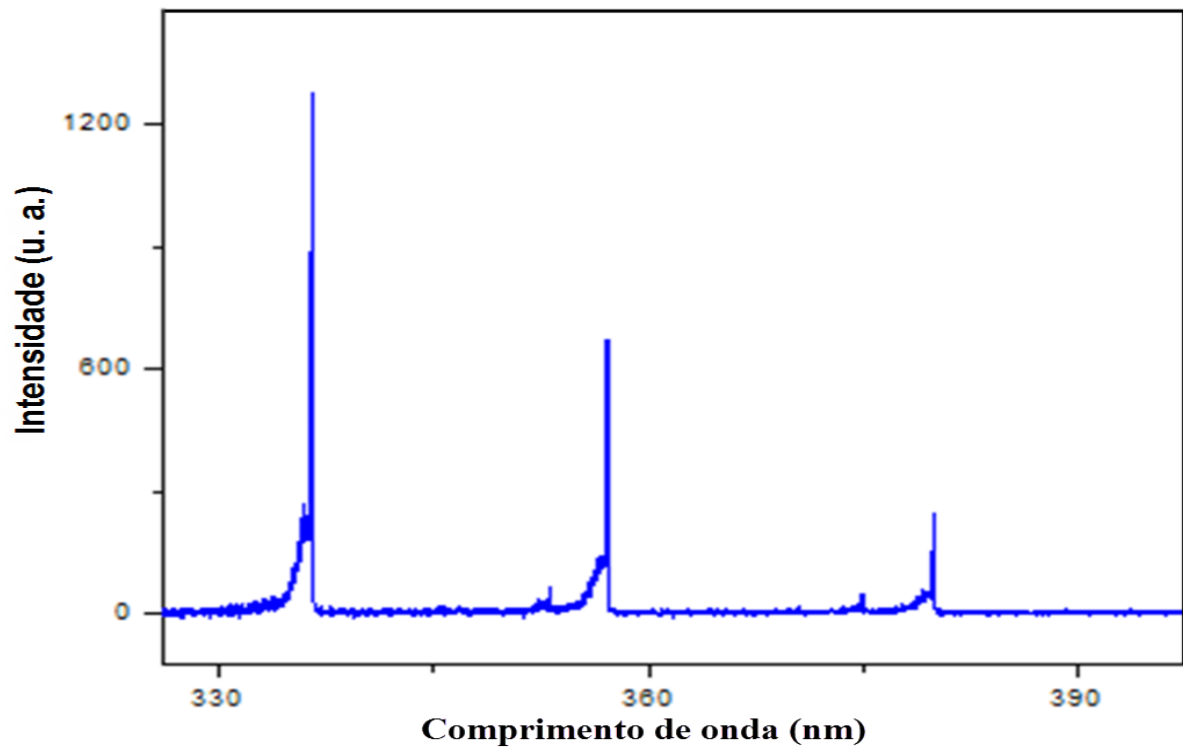


Figura 4.18 – Bandas do Nitrogênio observadas de uma microdescarga de argônio estudadas no presente trabalho. Espectro coletado a partir da medida realizada no ponto 1 do microjato obtido com fluxo de 3slm.

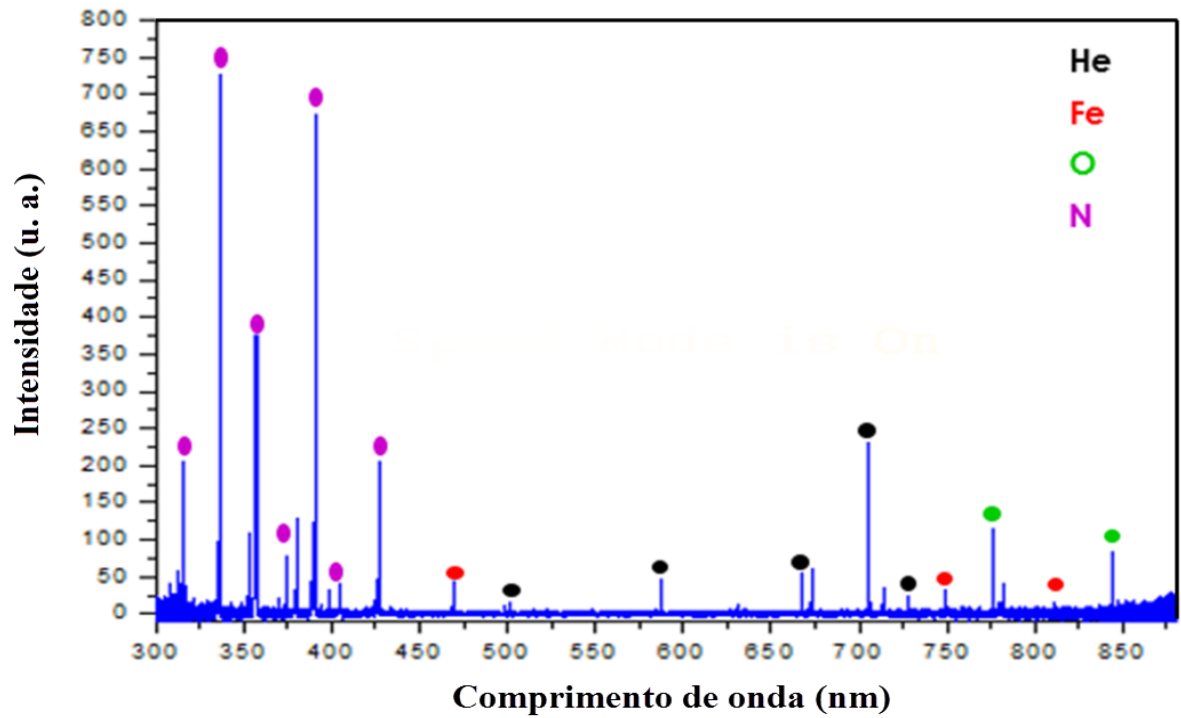


Figura 4.19 – Espectro típico das microdescargas de hélio estudadas no presente trabalho. Espectro coletado a partir da medida realizada no ponto 1 do microjato obtido com fluxo de  $3slm$ .

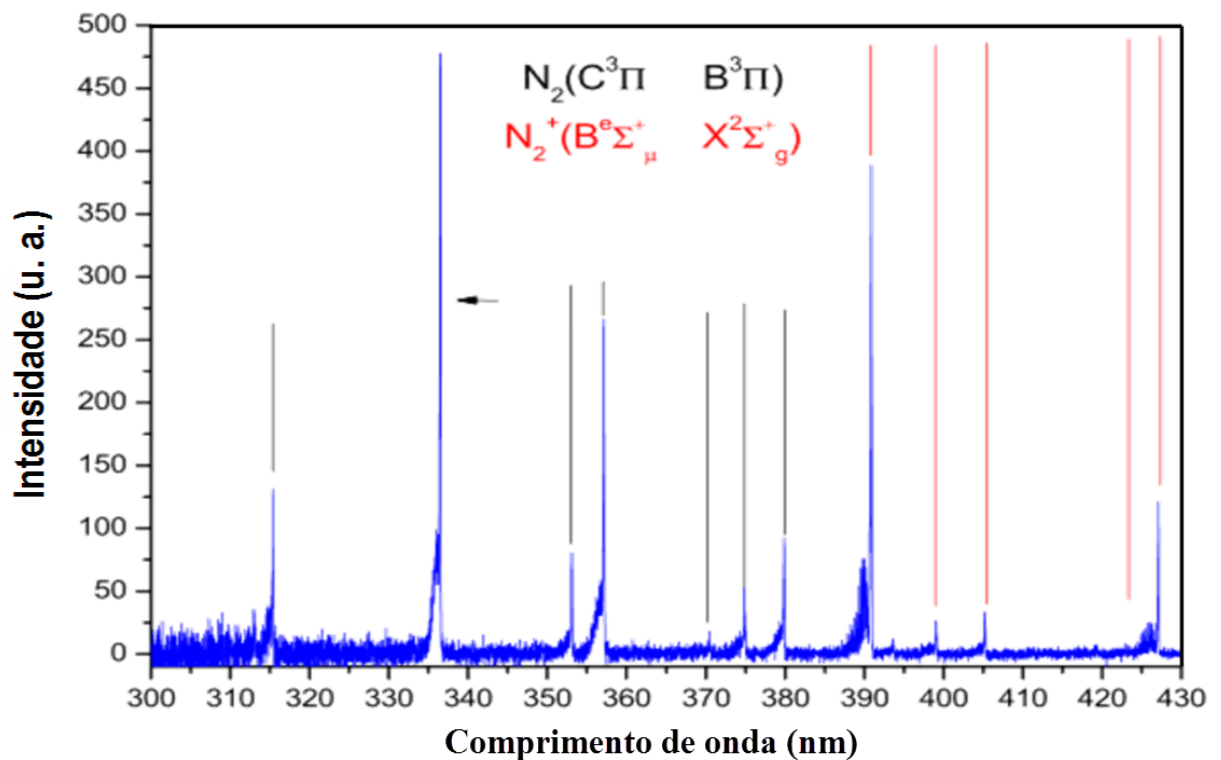


Figura 4.20 – Bandas do Nitrogênio observadas de uma microdescarga de hélio estudadas no presente trabalho. Espectro coletado a partir da medida realizada no ponto 1 do microjato obtido com fluxo de  $3slm$ .

Observa-se nas Figuras (4.16 – 4.20) que os espectros dos microjatos utilizando o argônio e hélio como gases de trabalho diferem entre si, as linhas intensas de ArI das transições entre os estados  $4p - 4s$  e  $5p - 4s$  e emissão do espectro do He foram observadas em suas respectivas plumas de plasma. Observam-se intensas linhas de transição na região de  $700 - 800nm$  (ArI  $4p - 4s$ ). Observa-se também no microjato de plasma o radical OH (primeira ordem, ultravioleta,  $A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0$ ) em  $306,36nm$ , as moléculas e átomos NO, NH, O ( $616; 777 nm, 3p - 3s$ ), N ( $750, 825$  and  $875nm$ ),  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, \nu = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, \nu' = 0, \epsilon = 11.1eV$  segundo sistema positivo),  $N_2$  ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ , primeiro sistema positivo),  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, \nu' = 0; 380$  para  $475nm$ ) e  $H\beta$  ( $486,13nm$ ) e os espectros de UV. As microdescargas de argônio apresentam maiores intensidades de emissão do OH, enquanto que nos microjatos de hélio essa intensidade foi muito baixa, impossibilitando determinar a temperatura da descarga por meio do *Boltzmann plot* da hidroxila.

- **Temperatura Rotacional dos Microjatos**

A temperatura rotacional das microdescargas foi determinada de maneiras diferentes, em função do espectro observado para os microjatos de argônio e o hélio. Como foi discutido no capítulo 4, pode-se obter a temperatura rotacional tanto pelo *Boltzmann plot*, quanto pela análise do espectro simulado de uma molécula diatômica.

A temperatura rotacional nos microjatos de argônio foi obtida através do *Boltzmann plot* da molécula de OH e para os microjatos de Hélio utilizou-se a emissão do primeiro sistema negativo do  $N_2^+$  via simulação de espectro obtida pelo LIFBASE.

Pode-se ver pelos gráficos da Figura 4.21 que os microjatos obtidos com o argônio como gás de trabalho apresentaram temperaturas rotacionais variando entre  $800K$  e  $2300K$ , de modo que foi possível observar uma correlação entre o fluxo e a temperatura obtida.

Os microjatos de argônio com  $0,5slm$  de fluxo apresentaram temperaturas de aproximadamente  $1900K$  e  $1734K$  nos pontos 0 e 1 respectivamente. Não foi possível determinar esse parâmetro nos próximos pontos da pluma de plasma em função da baixa emissão do OH. Em relação ao microjato correspondente ao fluxo de  $1slm$  foi observada uma temperatura por volta de  $2350K$  no ponto inicial da pluma, ponto 0, e um comportamento muito próximo ao linear nos dois próximos pontos 1 e 2, sendo que os valores de temperatura foram de aproximadamente  $1900K$  e  $1532K$  respectivamente. Novamente não foi possível determinar esse parâmetro em pontos mais avançados da pluma.

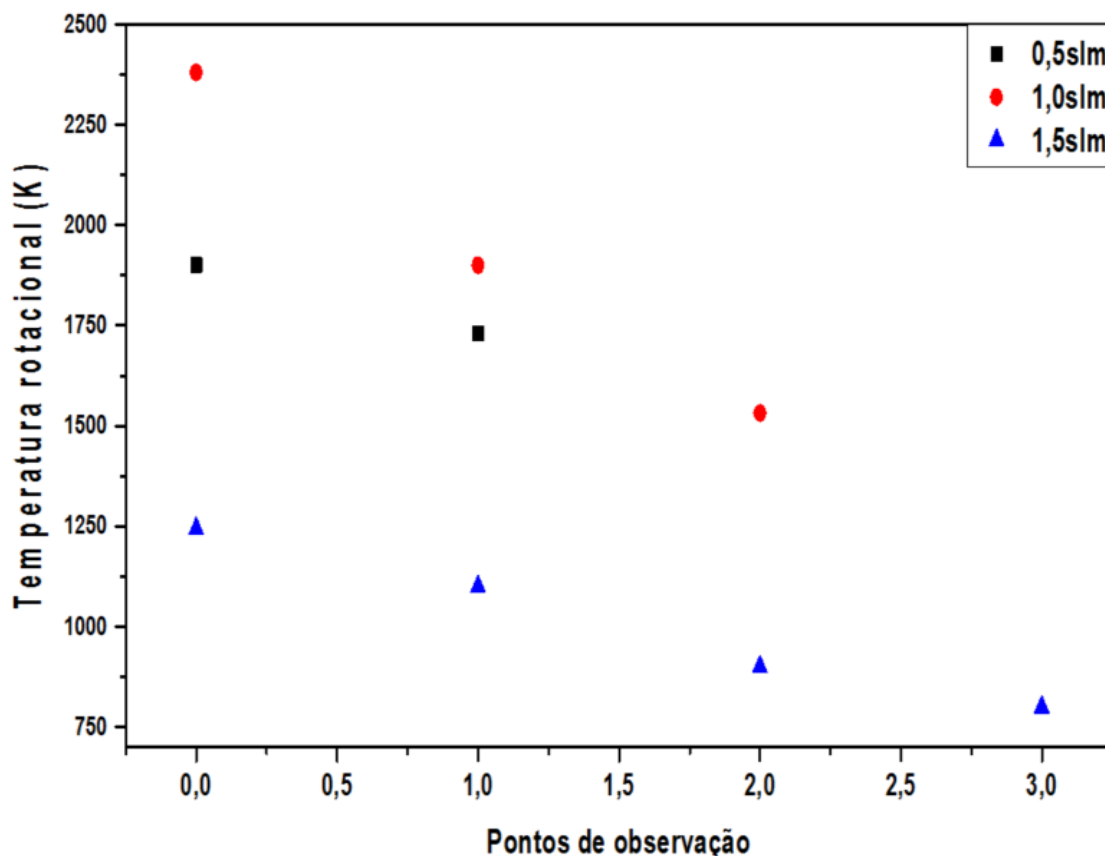
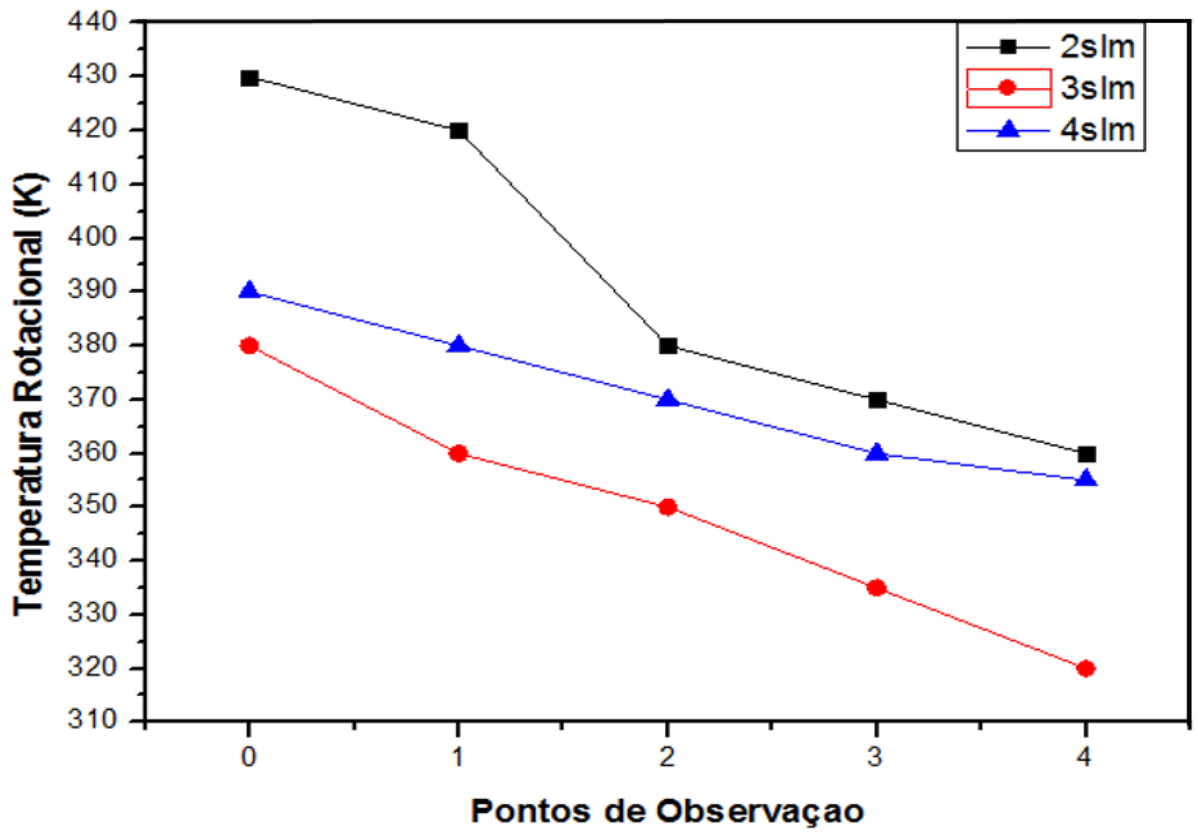


Figura 4.21 – Temperatura rotacional do OH obtida para os microjatos de argônio.

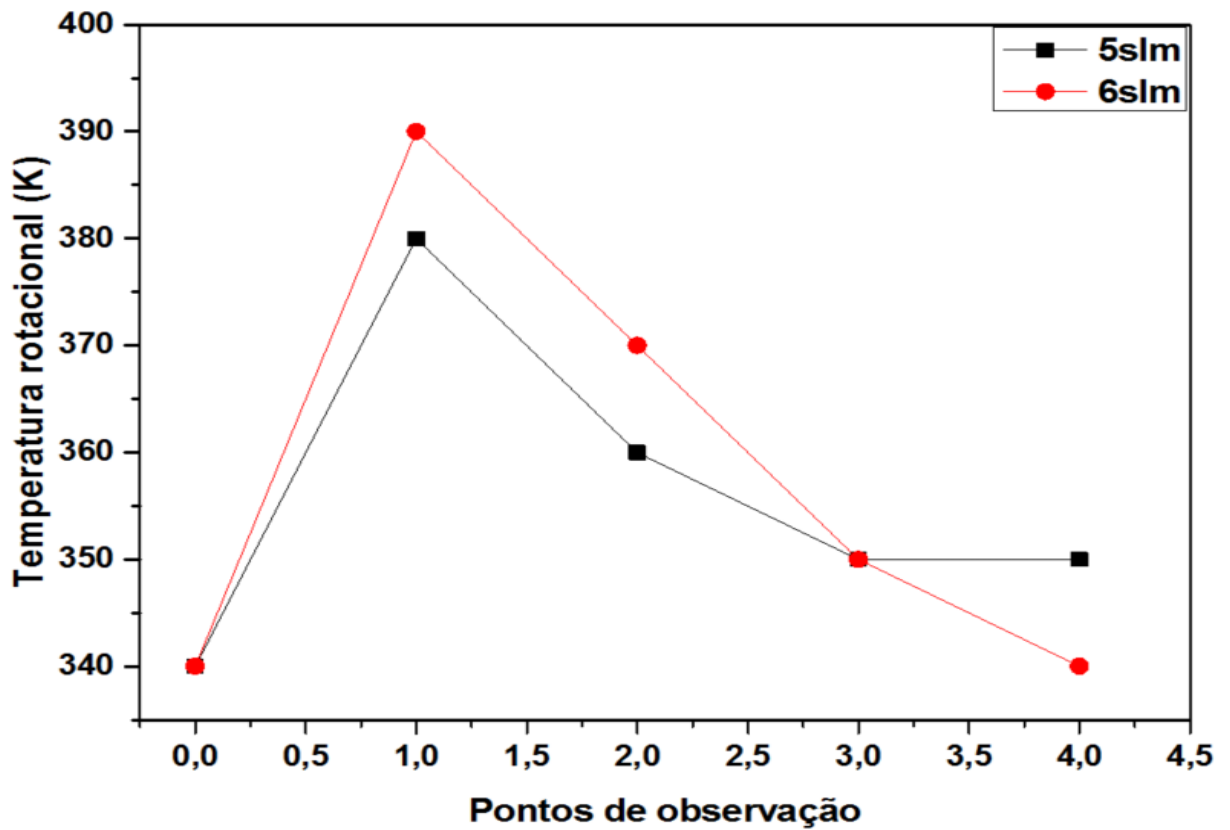
Notou-se também o mesmo tipo de comportamento para o microjato com um fluxo de 1,5slm de argônio. Pode-se observar no gráfico uma queda na temperatura no ponto de origem da pluma de plasma, sendo de aproximadamente 1200K e também se observa um decréscimo no seu valor até um valor ao redor de 790K. No último ponto de coleta, mais uma vez não foi possível observar a temperatura rotacional do OH em toda a extensão da pluma em função da queda de emissão do OH.

Em função dos resultados observados acima, percebe-se que a temperatura da pluma dos microjatos de argônio possui valores em um intervalo alto, acima de 800K, o que limita bastante as áreas de aplicação do mesmo, uma vez que esse intervalo de valores supera o ponto de fusão da maioria dos polímeros, bem como torna o dispositivo inviável para aplicações na área de saúde.

A Figura 4.22 apresenta os gráficos (a) e (b) de temperatura rotacional para os microjatos de hélio em função da posição de observação. A temperatura rotacional foi obtida pela comparação entre o espectro simulado do primeiro sistema negativo do nitrogênio e o espectro obtido experimentalmente.



(a)



(b)

Figura 4.22 (a - b) – Temperatura rotacional em função do fluxo de hélio.

Nota-se de início uma queda na temperatura rotacional em função do gás de trabalho. Enquanto os microjatos de argônio apresentaram um intervalo de  $800K$  a  $2300K$  para a temperatura rotacional, ao usar o hélio como gás de trabalho esse intervalo caiu, e ficou entre aproximadamente  $330K$  e  $430K$ . Observa-se dois tipos de comportamento para a temperatura do microjato de plasma em função do fluxo para o gás hélio. Para fluxos de  $2slm$  determinou-se no primeiro ponto de observação uma temperatura de  $430K$ , e seu decréscimo à medida que se avança na pluma de plasma, chegando ao valor de  $370K$ , no quarto ponto de observação do espectro. Não foi possível determinar esse parâmetro no final da pluma devido à péssima relação sinal/ruído.

Já para os fluxos de  $3$  e  $4slm$  o comportamento se mostrou semelhante. Ambos apresentam  $380K$  e  $390K$ , respectivamente, no início da pluma de plasma. No próximo ponto, os valores caem para  $360K$  e  $380K$ , respectivamente, e se mantêm em queda praticamente linear ao longo dos pontos de observação do espectro emitido pela pluma de plasma. O valor calculado no final da pluma foi de  $320K$  para o jato operando com fluxo de  $3slm$  e  $360K$  para o fluxo de  $4slm$ .

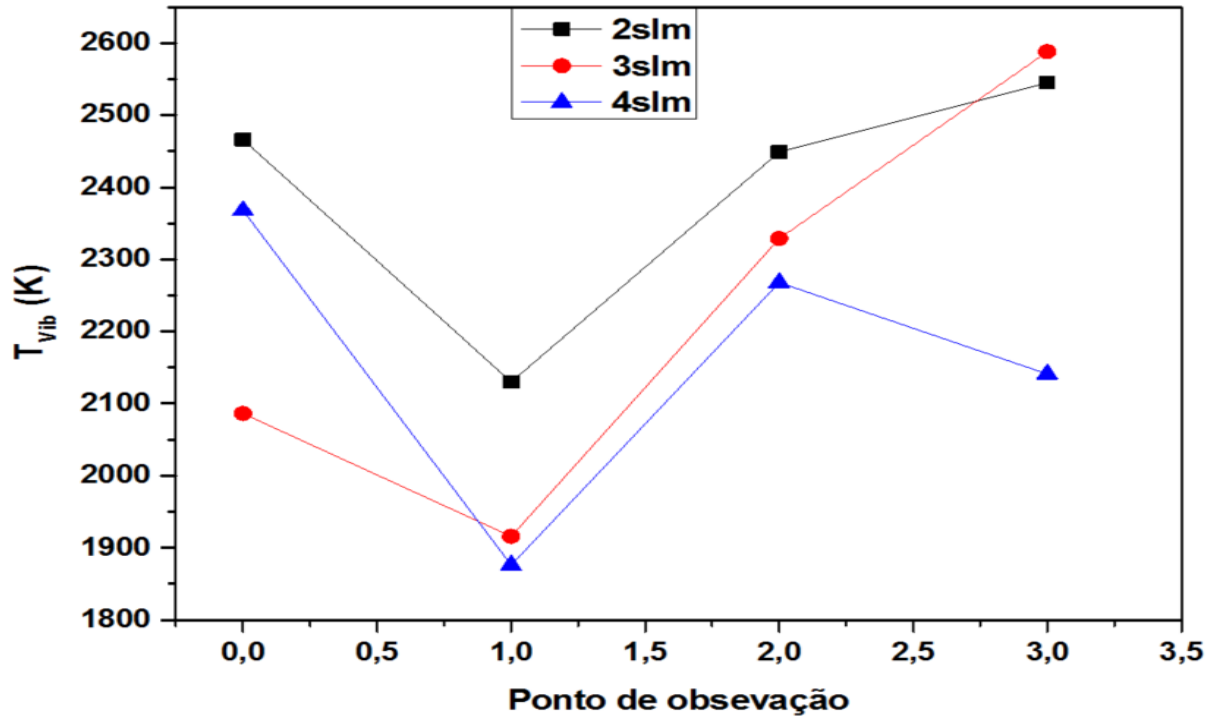
Os microjatos de plasma gerados com fluxos de  $5$  e  $6slm$  apresentaram tanto comportamento quanto valores muito semelhantes. Ambos começam com uma temperatura rotacional de  $340K$  no início da pluma, ponto 0, e mostram um aumento na temperatura no segundo ponto, sendo encontrado  $380K$  e  $390K$  respectivamente. Para então cair para  $340K$  e  $350K$  no final da pluma.

Baseado nos resultados observados e os comparando com os resultados para o argônio, determinou-se que os microjatos utilizando hélio como gás de trabalho apresentam uma maior possibilidade de aplicação na modificação de superfícies, uma vez que suas temperaturas são menores, chegando em muitos casos a serem inferiores à  $370K$ . Em função disso os microjatos obtidos com o Hélio como gás de trabalho apresentam uma maior compatibilidade para aplicações em uma grande variedade de polímeros, sendo possível até sua aplicação na biologia e biomedicina, uma vez que observamos temperaturas ao redor de  $330K$  no fim da pluma para o fluxo de  $3slm$ .

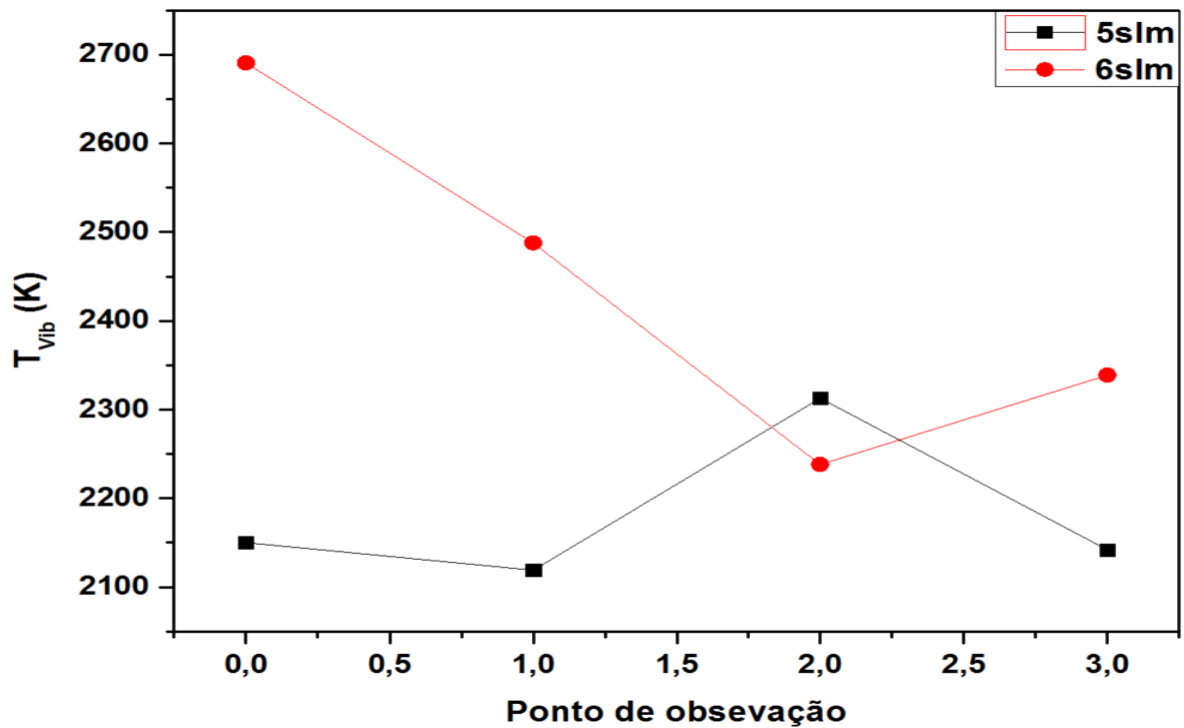
- **Temperatura Vibracional**

Esse parâmetro está relacionado à energia transferida ao movimento vibracional de uma molécula. A temperatura vibracional é um importante parâmetro na determinação do

estado de equilíbrio termodinâmico de um plasma. Viu-se também no capítulo 3 a aplicação do Boltzmann *plot* na obtenção da temperatura vibracional por meio das emissões do nitrogênio molecular.



(a)



(b)

Figura 4.23 (a - b) – Comportamento de temperatura vibracional ao longo do microjato de plasma em função do fluxo de hélio.



Os gráficos (a) e (b) da Figura 4.23 mostram o comportamento da temperatura vibracional ao longo das plumas formada pelos microjatos de plasma, em função do fluxo de hélio aplicado na descarga.

De modo geral a temperatura vibracional variou entre aproximadamente  $1850K$  e  $2700K$ . Ao observar o comportamento pode-se notar que os fluxos de 2, 3 e  $4slm$  mostram um comportamento parecido, onde há uma queda na temperatura vibracional entre o primeiro e segundo pontos de medida, e voltando a aumentar nos demais pontos da pluma de plasma exceto para o fluxo de  $4slm$ , onde a o valor cai no último ponto de observação.

Os fluxos de 5 e  $6slm$  mostraram um comportamento distinto dos demais. No fluxo de  $5slm$  observa-se pouca variação entre os pontos 0 e 1 da pluma de plasma, saindo de  $2150K$  para aproximadamente  $2125K$ , observa-se a temperatura de  $2300K$  ponto 2 e por fim  $2150K$  no último ponto de observação. Não foi possível realizar a medida no último ponto do microjato devido ao grande nível de ruído no espectro. O fluxo de  $6slm$  apresenta uma temperatura vibracional de  $2700K$  no primeiro ponto de observação do plasma, após isso a temperatura cai de forma praticamente linear até o terceiro ponto, onde é de aproximadamente  $2225K$ , logo depois ela se eleva a  $2350K$ . Novamente não foi possível determinar esse parâmetro no último ponto da descarga devido à relação sinal/ruído não permitir a identificação de uma das bandas de emissão da molécula.

- **Temperatura de Excitação**

Serão apresentados a seguir, os resultados obtidos para as curvas que mostram o comportamento da temperatura de excitação eletrônica dos microjatos obtidos com o gás argônio. Tal parâmetro foi determinado pelo método gráfico de Boltzman também denominado por Boltzmann *plot*, conforme descrito no Capítulo 3.

A Figura 4.24 apresenta um gráfico do método *Boltzmann plot* obtido para um dos espectros medidos durante a realização de um dos nossos experimentos. Há uma grande diferença na distribuição dos pontos quando comparamos esse resultado com outros trabalhos [38;40]. No entanto pode-se perceber, em destaque, que dentre os pontos observados há alguns que apresentam um comportamento satisfatório quando comparado com a teoria, sendo assim foram eles os utilizados para obter esse parâmetro.

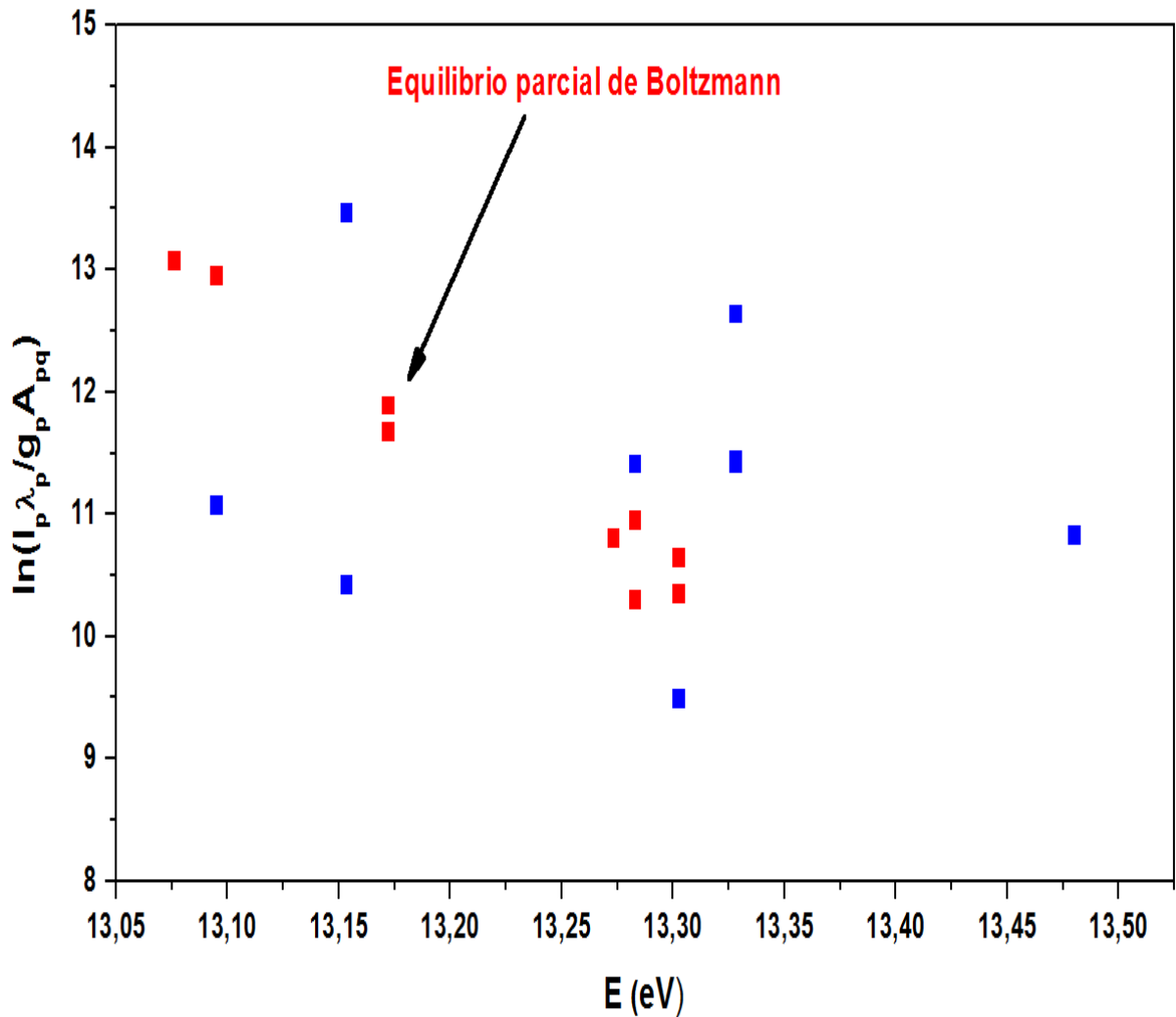


Figura 4.24 – Detalhe do Boltzmann plot realizado com as emissões do argônio.

Pode-se ver Figura 4.25 um comportamento semelhante para a temperatura de excitação eletrônica quando comparamos os diferentes fluxos usados no experimento. No fluxo de  $0,5 \text{ slm}$  a temperatura de excitação eletrônica foi de aproximadamente  $1070 \text{ K}$  no início da pluma de plasma, e seu valor aumentou à medida que vamos caminhando para a outra extremidade do microjato, onde se vê um valor de aproximadamente  $1750 \text{ K}$ .

Os microjatos obtidos com fluxos de  $1$  e  $1,5 \text{ slm}$  apresentaram valores de temperatura de excitação eletrônica muito próximos no início da pluma, por volta de  $1000 \text{ K}$ . Há um aumento desse valor à medida que se avança na pluma do microjato de plasma, bem como se aumenta a diferença entre os valores determinados em cada fluxo. Até que, no fim da pluma de plasma, se observa os valores de aproximadamente  $1310 \text{ K}$  e  $1230 \text{ K}$  para os fluxos de  $1$  e  $1,5 \text{ slm}$  respectivamente.

Um comportamento crescente da temperatura de excitação eletrônica é observado para todos os fluxos usados nesse trabalho. Há poucos relatos na literatura onde pode-se ver que a temperatura de excitação aumenta à medida que nos afastamos do local de produção do plasma [17;47]. Tal comportamento pode decorrer em função do grande número de colisões átomo-átomo e átomo-molécula, bem como da transferência de energia entre partículas em estados metaestáveis, já que a descarga é realizada em pressão atmosférica e em ambiente aberto.

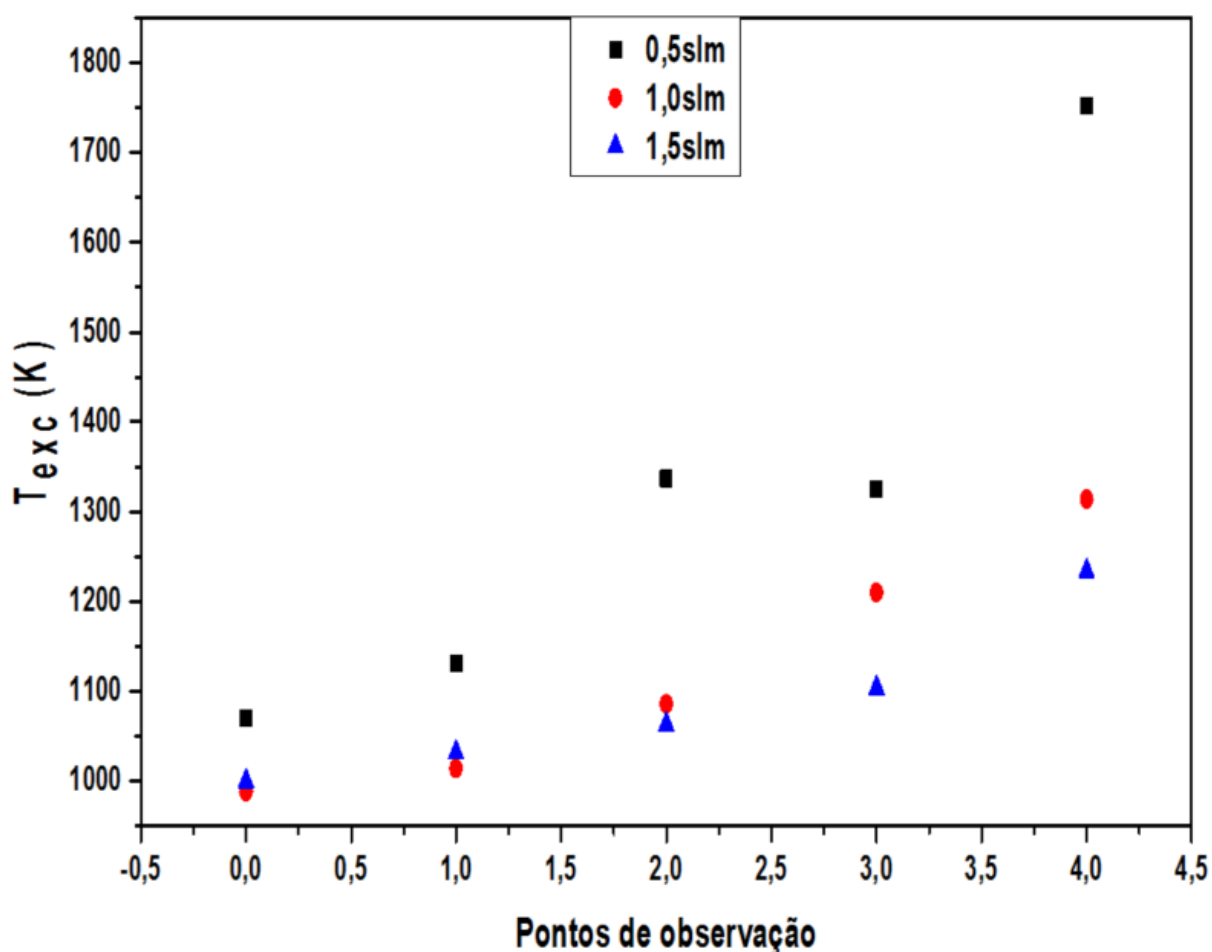


Figura 4.25 – Temperatura de excitação eletrônica para as microdescargas de argônio.

### 4.3 Caracterização Superficial do PEAD

Utilizou-se o hélio como gás de trabalho, pois sua temperatura rotacional se mostrou mais adequada à aplicação pretendida na tese, que é de tratar superfícies de materiais sensíveis à temperatura. Foi escolhido o Polietileno De Alta Densidade (PEAD), pois o mesmo encontrará grande uso em diversos ramos da indústria, indo da aplicação em embalagens,

peças automotivas, próteses mecânicas e telas cirúrgicas. Essa escolha se deu com o objetivo de eliminar ao máximo a influência desse parâmetro no tratamento do PEAD, visto que apesar do seu ponto de fusão estar em torno de  $150^{\circ}\text{C}$ , há uma série de plastificantes que são fortemente afetados pela ação térmica. Sendo assim foram escolhidos três pontos de operação ao longo da pluma de plasma, na metade de sua extensão, em  $\frac{3}{4}$  e na extremidade final de seu comprimento, pontos 2, 3 e 4 respectivamente. Os três pontos possuem temperaturas rotacionais variando de  $350\text{K}$  a  $320\text{K}$ . Além disso, foram estudados diferentes tempos de tratamento: 5, 15, 30, 45 e 60 segundos. Abaixo, na Figura 4.26 é mostrada uma imagem onde o microjato de plasma atua na superfície do PEAD.

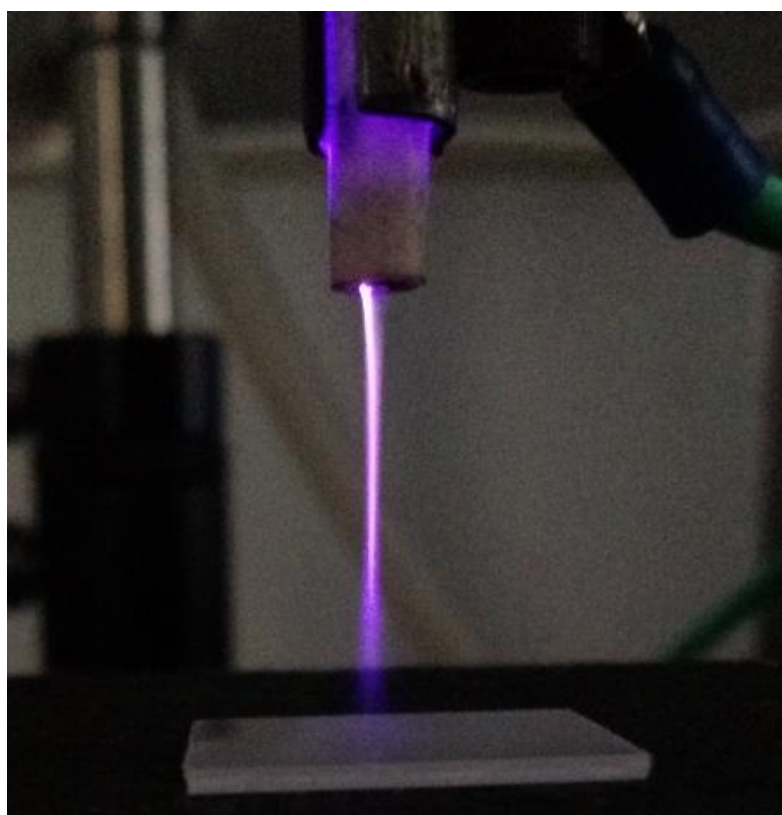


Figura 4.26 – Amostra de PEAD sendo tratada pelo microjato de plasma.

Conforme apresentado no Capítulo 3, há diversos mecanismos responsáveis pelas modificações superficiais dos polímeros, tanto do ponto de vista químico, via incorporação de grupos polares, quanto do ponto de vista físico, pela modificação da rugosidade da superfície. A goniometria foi largamente aplicada com o objetivo de observar se o jato de plasma causava alguma modificação significativa na superfície do PEAD, e fornecer dados pertinentes ao desenvolvimento do trabalho.

- **Microscopia de Força Atômica**

A morfologia do PEAD foi examinada usando a microscopia de força atômica em um aparelho Veeco Multimode localizado no LAS-INPE. Foram feitas imagens do topo das amostras, para a partir daí comparar as diferenças entre a superfície do PEAD não submetido ao tratamento a plasma, com as amostras tratadas em 3 pontos da pluma de plasma com diferentes tempos de tratamento. Como visto pela espectroscopia ótica de emissão, o microjato de plasma obtido com o hélio como gás de trabalho apresenta diversas espécies reativas, entre elas o oxigênio atômico, hidroxila, nitrogênio molecular excitado e ionizado.

Ao interagirem com a superfície do polímero essas espécies desencadeiam uma série de reações que levam à funcionalização da superfície, via criação/incorporação de grupos funcionais, C=O, C-O e COOH, como apontados tanto pelo FTIR-ATR quanto pelo XPS [52;55;79]. Observa-se na Figura 4.27, imagens obtidas pelo AFM da superfície da amostra de referência do PEAD, que apresentou cerca de  $42,6\text{nm}$  na rugosidade quadrática média. Além disso, é possível notar a presença de algumas ranhuras, provenientes do processo de fabricação/transporte do polímero.

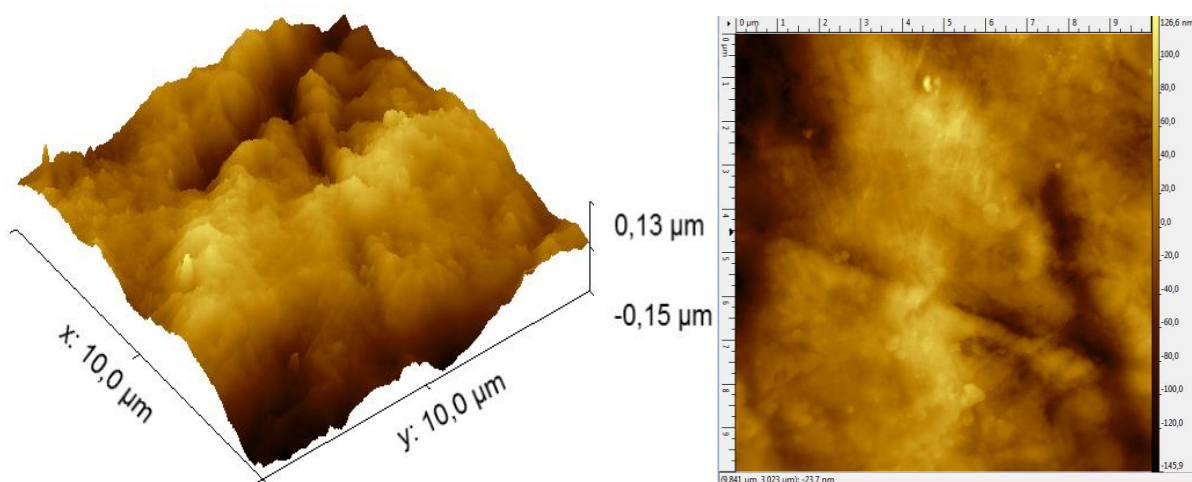


Figura 4.27 – Imagens de AFM da amostra de referência. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .

Abaixo são mostradas imagens de AFM das amostras tratadas pelo microjato de plasma na metade de sua extensão, ponto 2.

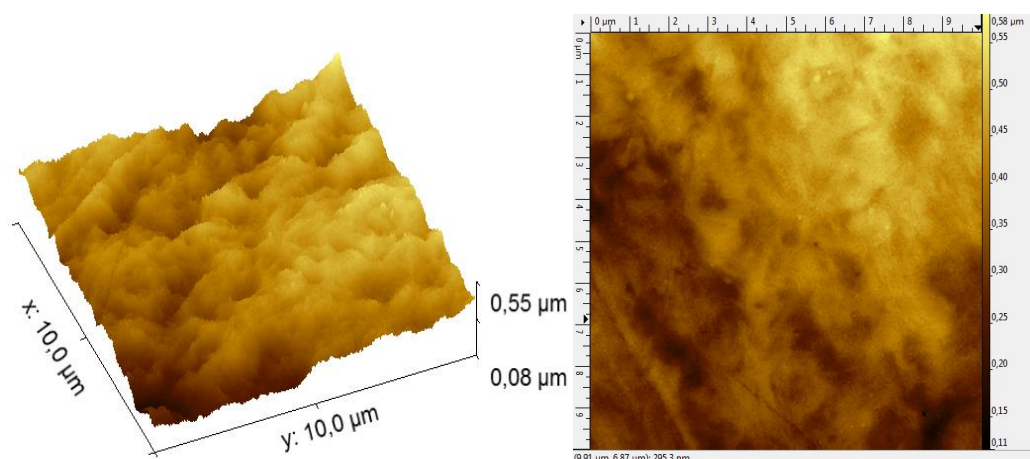


Figura 4.28 Imagens de AFM da amostra tratada por 5 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu m$ .

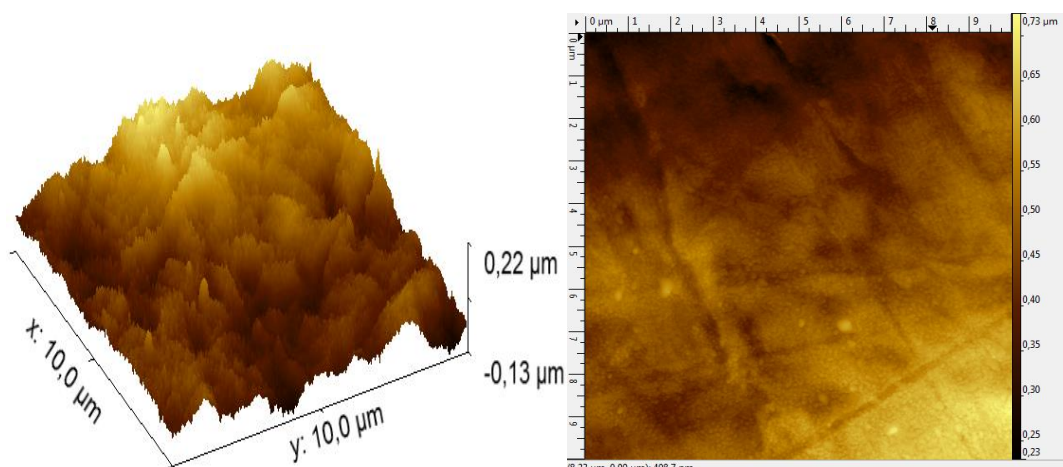


Figura 4.29 – Imagens de AFM da amostra tratada por 15 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu m$ .

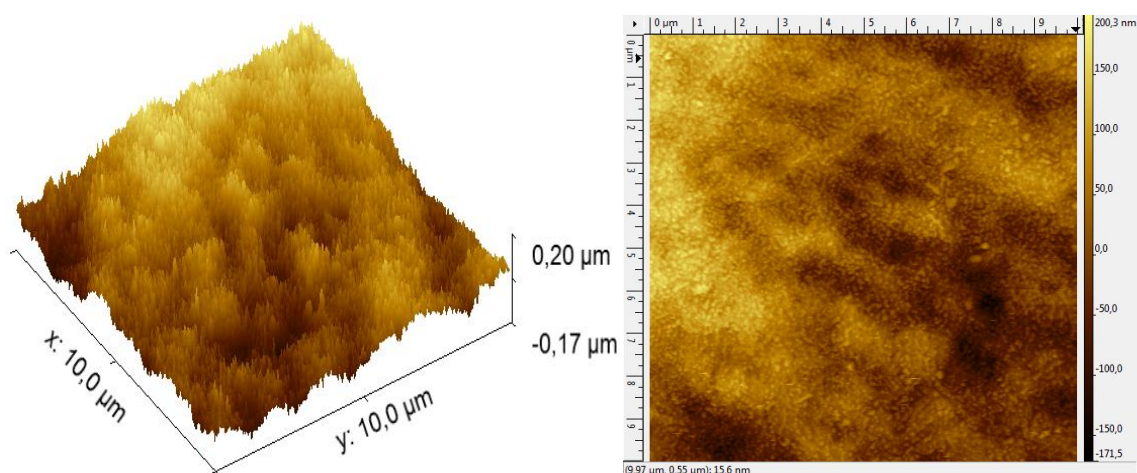


Figura 4.30 – Imagens de AFM da amostra tratada por 30 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu m$ .

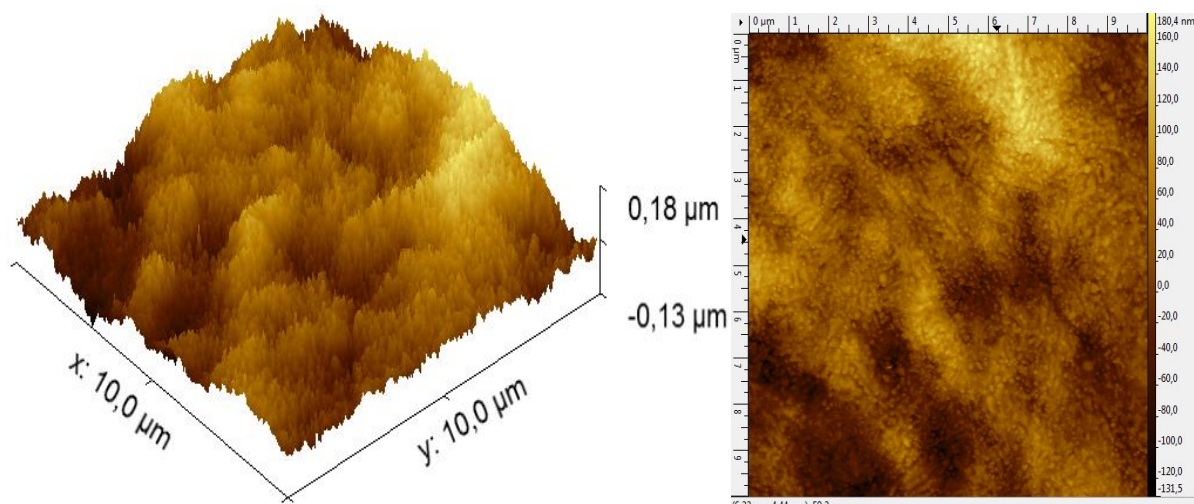


Figura 4.31 – Imagens de AFM da amostra tratada por 45 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu m$ .

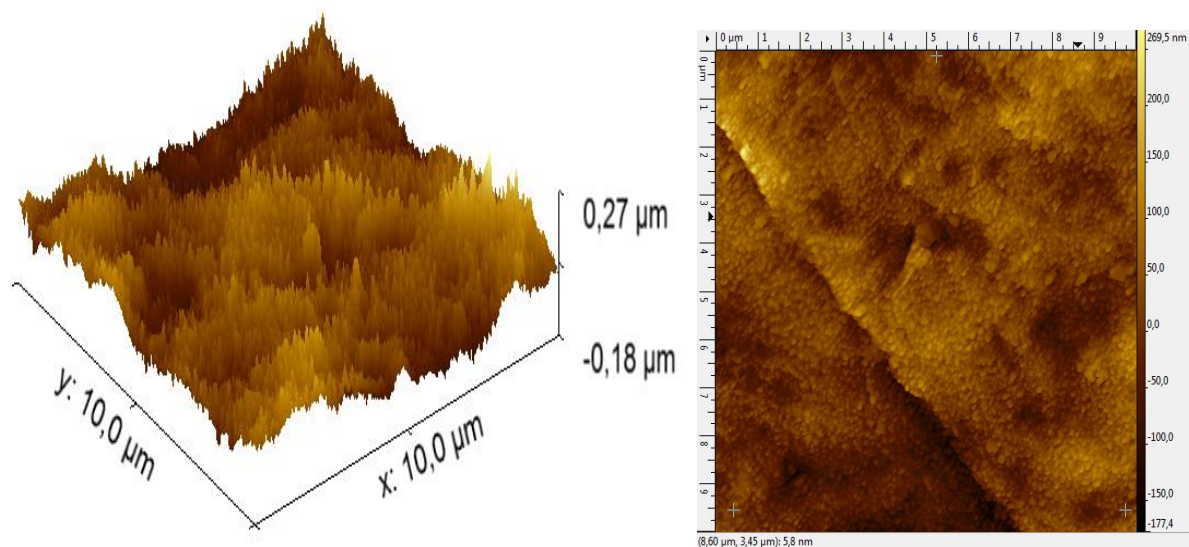


Figura 4.32 – Imagens de AFM da amostra tratada por 60 segundos na metade da pluma de plasma. À esquerda perfil 3d e à direita imagem do topo, ambas nas dimensões  $10 \times 10 \mu m$ .

Nota-se que à medida que o tempo de tratamento aumenta, ocorre o surgimento de estruturas na superfície das amostras, ocasionando uma modificação em sua rugosidade. Essas estruturas estão diretamente ligadas à formação dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH, e são chamados pela literatura de *Low molecular oxidised weight (LMWOM)*. Tais estruturas apresentam um aspecto nodular como observado em [57;84]. Abaixo, na Figura 4.33, é apresentado no detalhe imagens  $2 \times 2 \mu m$  da superfície das amostras acima, onde é possível ver de forma mais nítida a formação dessas estruturas granulares.

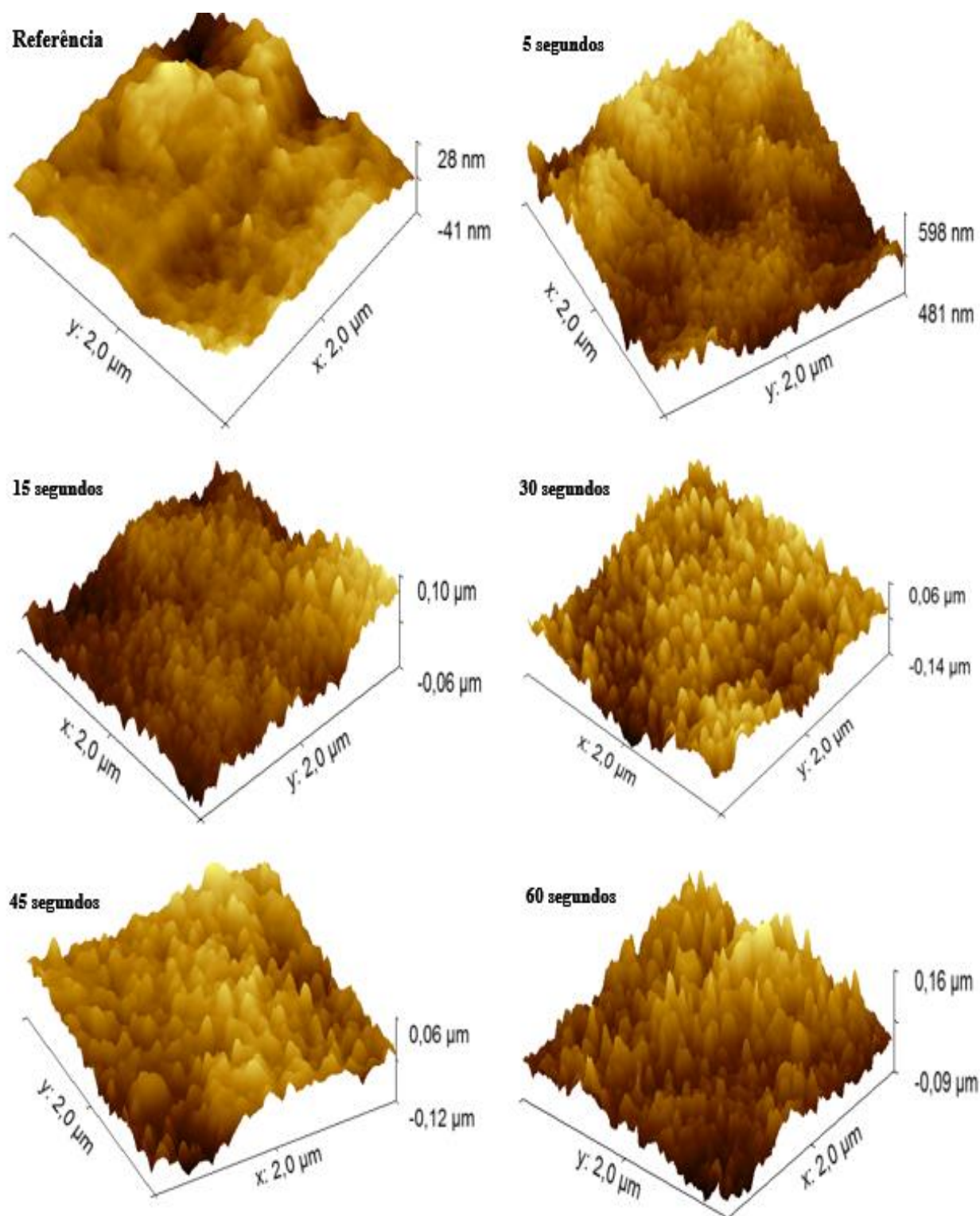


Figura 4.33 – Micrografias da superfícies da referência e das amostras tratadas, no ponto 2 da pluma de plasma, dimensões  $2 \times 2 \mu m$ .

Observa-se nas imagens da Figura 4.33, o surgimento de estruturas nodulares, mesmo na amostra tratada por 5 segundos, que vão crescendo à medida que o tempo de tratamento é aumentado, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento, maior a ação das espécies reativas



encontradas na pluma de plasma. No entanto é possível notar uma mudança nesse comportamento quando o tempo de tratamento é superior a 30 segundos, a imagem de AFM da amostra submetida a 45 segundos apresenta uma superfície com estruturas menores que as observadas no tempo de 30 segundos de tratamento. Esse efeito pode ser atribuído à corrosão da superfície, que pode chegar a fragilizar o polímero de modo a induzir o desprendimento de suas camadas mais superficiais. Esse tipo de ação tem impacto na rugosidade da amostra, como pode-se notar na Figura 4.34, onde é ilustrada a evolução da rugosidade quadrática média em função do tempo de tratamento, para as amostras tratadas no ponto 2 da pluma de plasma.

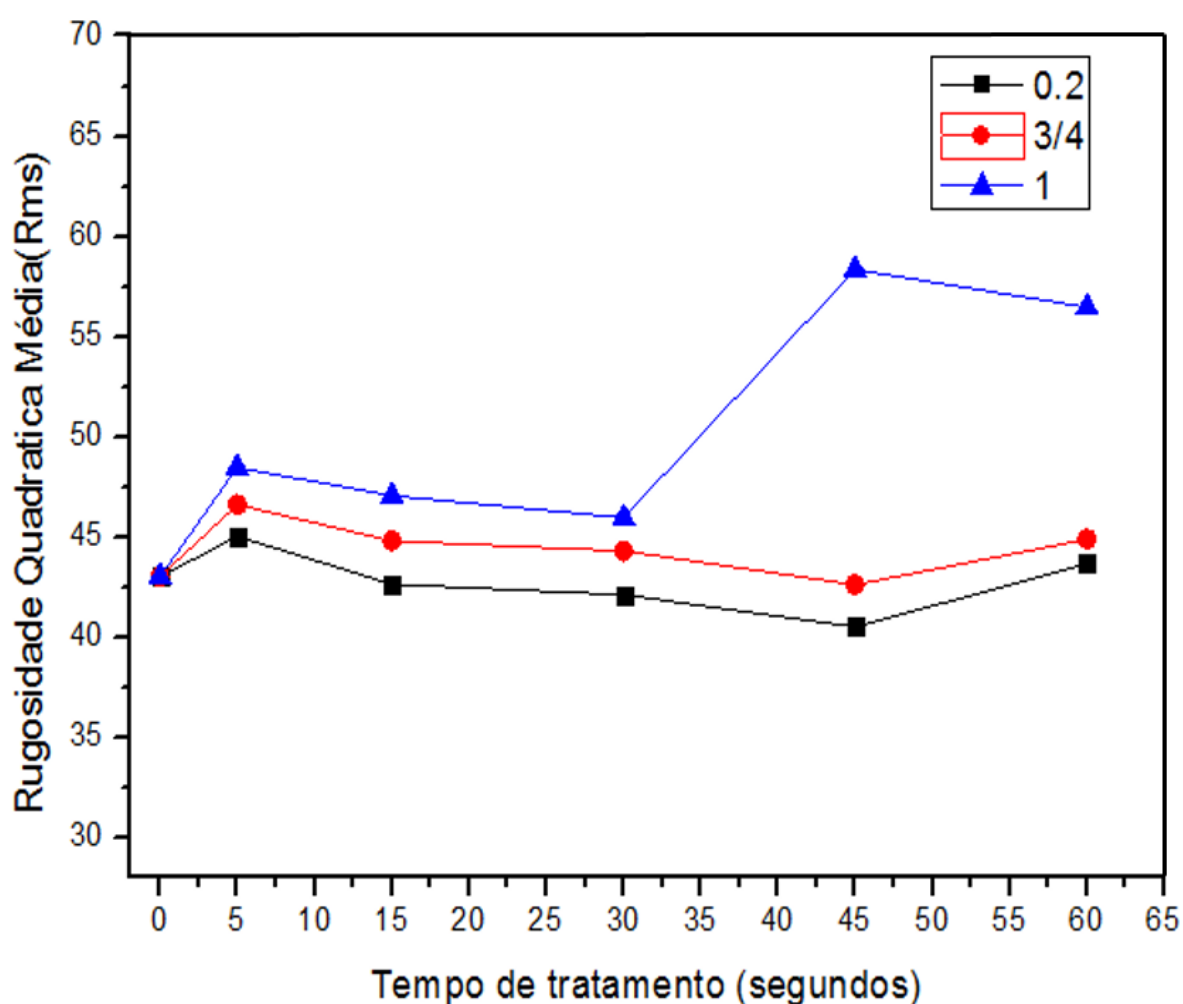


Figura 4.34 – Rugosidade em função do tempo para tratamento realizado nos pontos 2, 3 e 4 da pluma de plasma.

Nota-se na Figura 4.34 o comportamento da rugosidade quadrática média em função do tempo de tratamento nos três pontos da pluma de plasma. A amostra sem tratamento possui

uma rugosidade quadrática média com valor ao redor de  $43\text{nm}$ . Observa-se que o tratamento realizado por 5 segundos elevou os valores e rugosidade para aproximadamente  $45,46,6$  e  $48,5\text{nm}$  nas amostras tratadas nos pontos 2, 3 e 4 respectivamente. É possível notar que os valores da rugosidade média quadrática, para os tratamentos de 15 e 30 segundos, diminuíram para as amostras tratadas nos três pontos chegando a valores de aproximadamente  $42,44,3$  e  $46\text{nm}$  para as amostras tratadas nos pontos 2, 3 e 4 respectivamente. Após isso, tempo de tratamento de 45 segundos, nota-se uma mudança de comportamento para as amostras tratadas no ponto 4, final da pluma de plasma, enquanto observamos uma sutil diminuição da rugosidade quadrática média para as amostras tratadas no ponto 2 e 3, a amostra tratada no ponto 4 apresenta um aumento no valor da rugosidade média quadrática para  $58,3\text{nm}$  e posteriormente baixando para  $56,5\text{nm}$  no tratamento de 60 segundos.

Como se pôde notar tanto pelas imagens de AFM quanto pela Figura 4.34, o tratamento exercido pelo microjato de plasma modificou a superfície do PEAD de modo a formar estruturas nodulares em sua superfície, modificando assim sua topografia de forma inequívoca. No entanto, a rugosidade média quadrática se mostrou pouco afetada pelo tratamento exercido pelo microjato de plasma, uma que vez que seus valores se encontram ao redor de aproximadamente  $43\text{nm}$ , com exceção do tratamento realizado por 45 segundos, que apresentou estruturas ligeiramente diferentes das observadas nos outros tempos de tratamento, bem como um valor abaixo da média observada, o que pode estar associado com algum processo corrosivo causado pela ação do microjato de plasma.

É reportado pela literatura que após um determinado tempo de tratamento, chega-se à completa funcionalização da superfície e de algumas camadas internas de um polímero. Após isso, é estabelecida uma dinâmica entre a corrosão das camadas mais superficiais e a funcionalização de suas camadas mais profundas [84]. O que pode justificar algumas diferenças observadas na rugosidade média quadrática em função do ponto de tratamento, visto que há uma variação na quantidade de espécies reativas ao longo da pluma de plasma, variação essa que será responsável por uma dinâmica diferente para cada local de tratamento no qual o polímero pode ser submetido.

- **Ângulo de Contato e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

Foram realizados os tratamentos para cada posição ao longo da pluma de plasma e seus tempos subsequentes. Na Figura 4.35, abaixo, temos um gráfico mostrando a curva de

comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, para as amostras tratadas no ponto 2 da pluma de plasma.

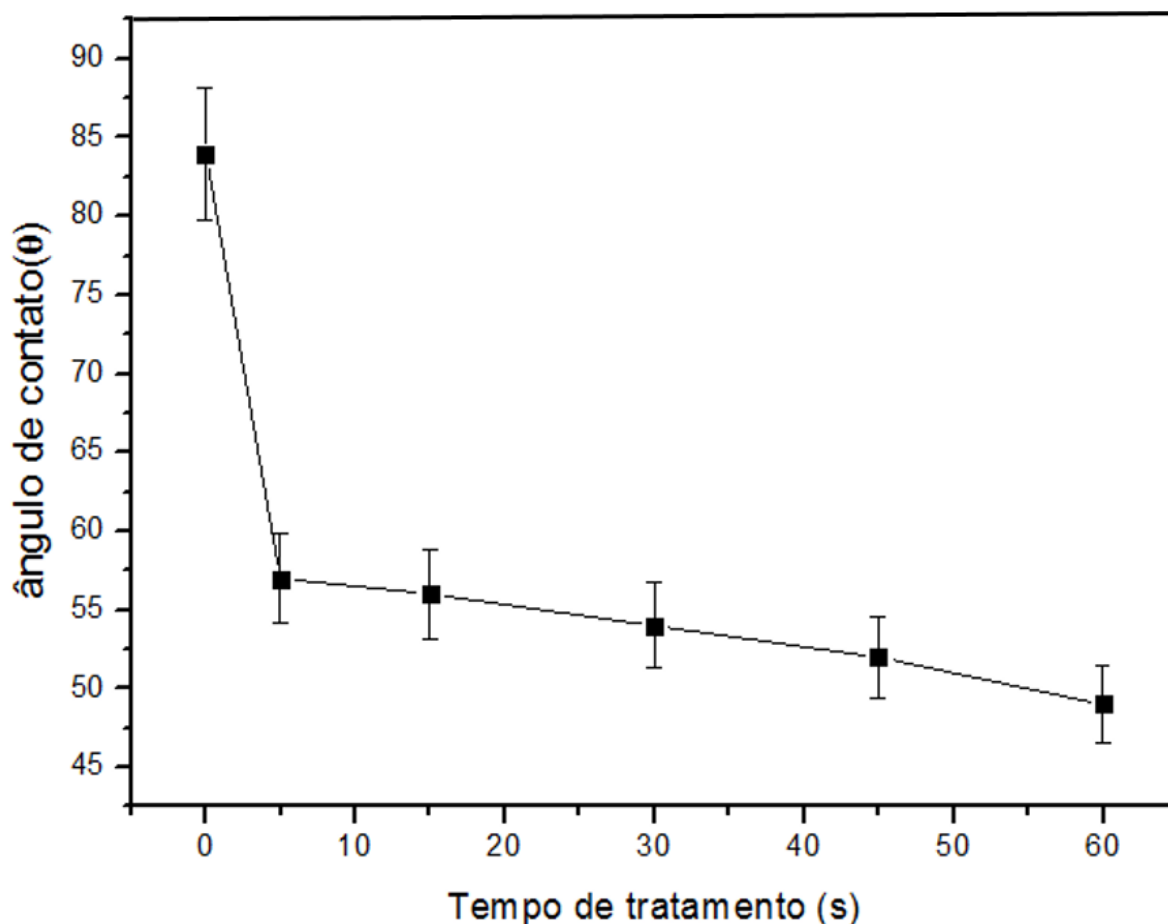


Figura 4.35 – Comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas na metade da pluma de plasma.

Observa-se logo de início uma diminuição do ângulo de contato de aproximadamente  $83^\circ$  para um valor aproximado de  $56^\circ$ , com um erro inferior a 5%. Observa-se também uma diminuição do ângulo de contato à medida que o tempo de tratamento é elevado, chegando a um valor de  $50^\circ$  para o tratamento realizado por 60 segundos. Já a Figura 4.36 mostra as curvas de comportamento do ângulo de contato para as amostras tratadas nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma. Nota-se que os valores do ângulo de contato novamente diminuem bastante já no tratamento realizado por 5 segundos em ambas as amostras, sendo seus valores de  $54^\circ$  e  $61^\circ$  para os tratamentos realizados nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma, respectivamente. No entanto, foi observado que à medida que o tempo de tratamento aumenta os ângulos de contato, de ambas as distâncias de tratamento, apresentaram uma queda praticamente linear em seus valores a partir dos 15 segundos de tratamento. Nota-se também

que os valores de ângulo de contato para as amostras tratadas no ponto 3 da pluma de plasma apresentam valores inferiores para todos os tempos de tratamento. Como visto no capítulo 2, os ângulo de contato dos materiais poliméricos podem variar sob a influência da polaridade de sua superfície quanto pela rugosidade da mesma, ou seja, tantos os grupos polares inseridos via tratamento a plasma, quanto as modificações na topografia do material realizadas por esse mesmo tratamento, tem forte influência no ângulo de contato observado na fase inicial do trabalho. Sendo assim, as caracterizações a seguir permitem uma maior compreensão acerca das modificações superficiais realizadas pelo tratamento do microjato de plasma.

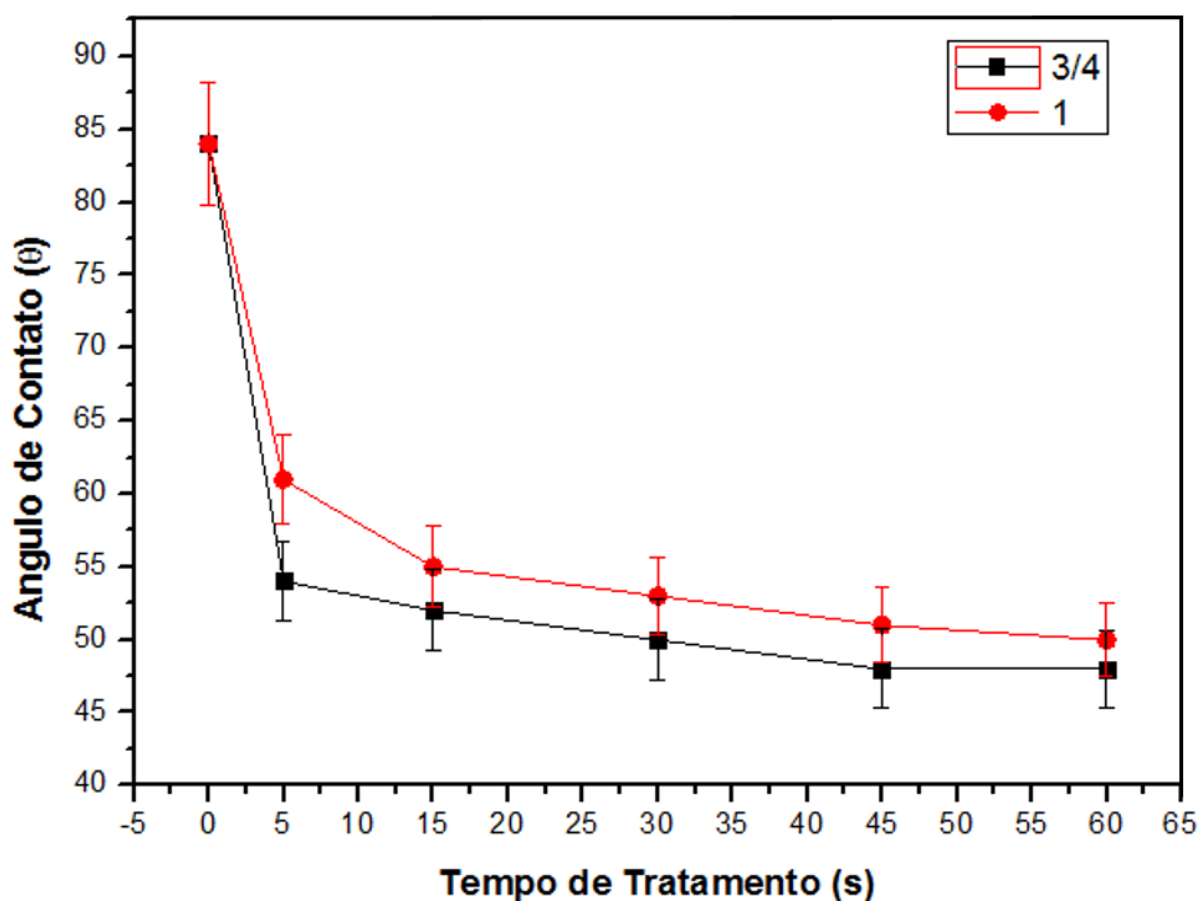


Figura 4.36 – Comportamento do ângulo de contato em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma.

Como mostrado anteriormente, no Capítulo 2, a inserção de grupos polares na superfície dos materiais poliméricos, também é de grande importância para que haja alteração na sua energia superficial, e por fim uma mudança em seu ângulo de contato. Uma técnica amplamente utilizada, com o objetivo de observar se houve a incorporação de tais grupos

funcionais, é a espectroscopia de infravermelhos por transformada de fourier (FTIR). Aqui utilizou-se o modo de reflectância total atenuada (ATR), pois esse modo permite que se faça uma investigação mais precisa da superfície do material. Abaixo, na Tabela 4.1, são enumerados os picos assinatura do polietileno de alta densidade, e mais alguns que serão importantes na discussão relativa à incorporação dos grupos funcionais já citados anteriormente. Também é mostrada na Figura 4.29 um gráfico contendo o espectro de FTIR da amostra referência do polietileno de alta densidade.

Tabela 4.2 Bandas do polietileno de alta densidade (referência e amostra tratada com plasma).

<b>Pico</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
1	719,731	C-C Deformação angular da cadeia (-CH <sub>2</sub> -)
2	1150	C-O Estiramento assimétrico
3	1318	O-H Deformação (C-OH)
4	1463,1473	C-H Deformação (-CH <sub>2</sub> -)
5	1640	C=O Estiramento de hidrogênio ligado à ácido carboxílico
6	1730	C=O Estiramento de grupo cetona
7	2848	C-H Estiramento (-CH <sub>2</sub> -)
8	2916	C-H Estiramento (-CH <sub>2</sub> -)
9	3100 – 3600	O-H Estiramento(C-OH)

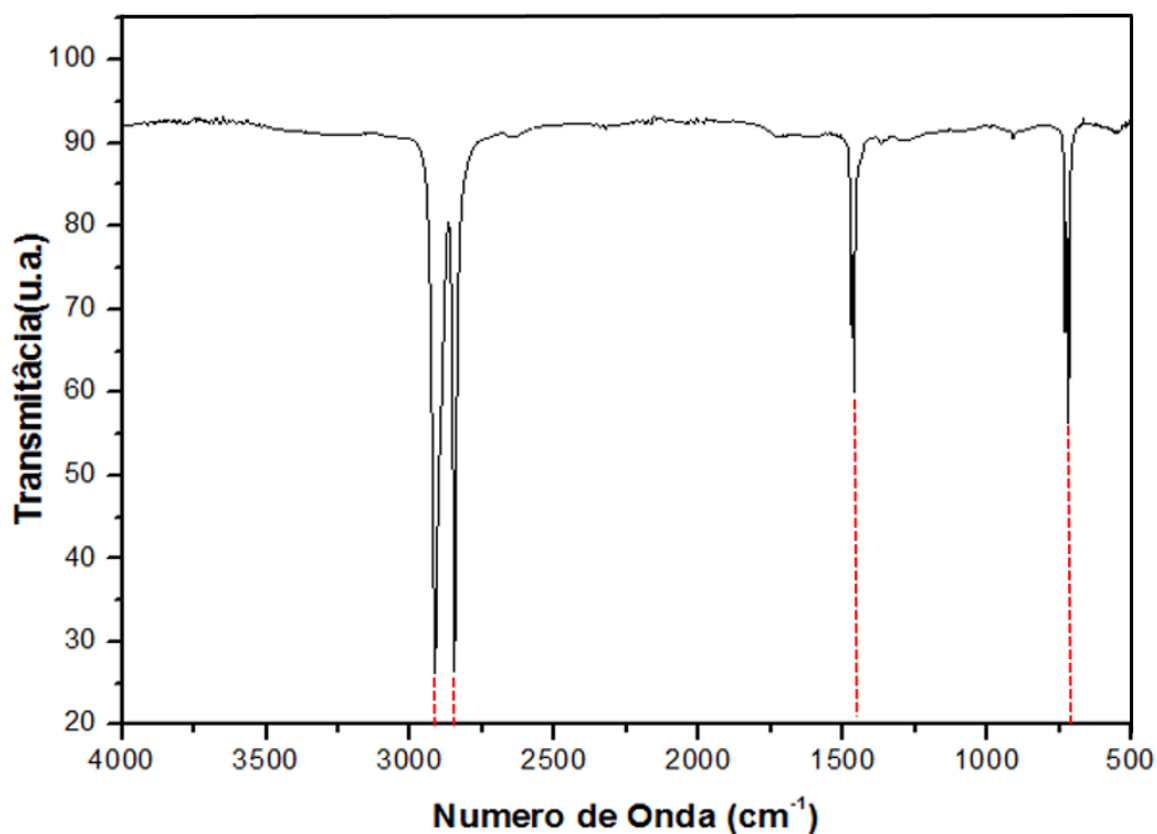


Figura 4.37 – Picos assinatura do polietileno de alta densidade observados via FTIR-ATR.

Pode-se observar na Figura 4.37 acima, que a amostra referência de PEAD apresenta picos relacionados à vibração de ligações 1, 4, 7 e 8 da Tabela 4.2. Nota-se que há somente a presença das vibrações envolvendo ligações C-C e C-H, ou seja, apenas as bandas características do material se manifestaram na análise da amostra de referência. Já na Figura 4.38, abaixo, são mostradas os gráficos de amostras tratadas por 15 segundos nos três pontos da pluma de plasma.

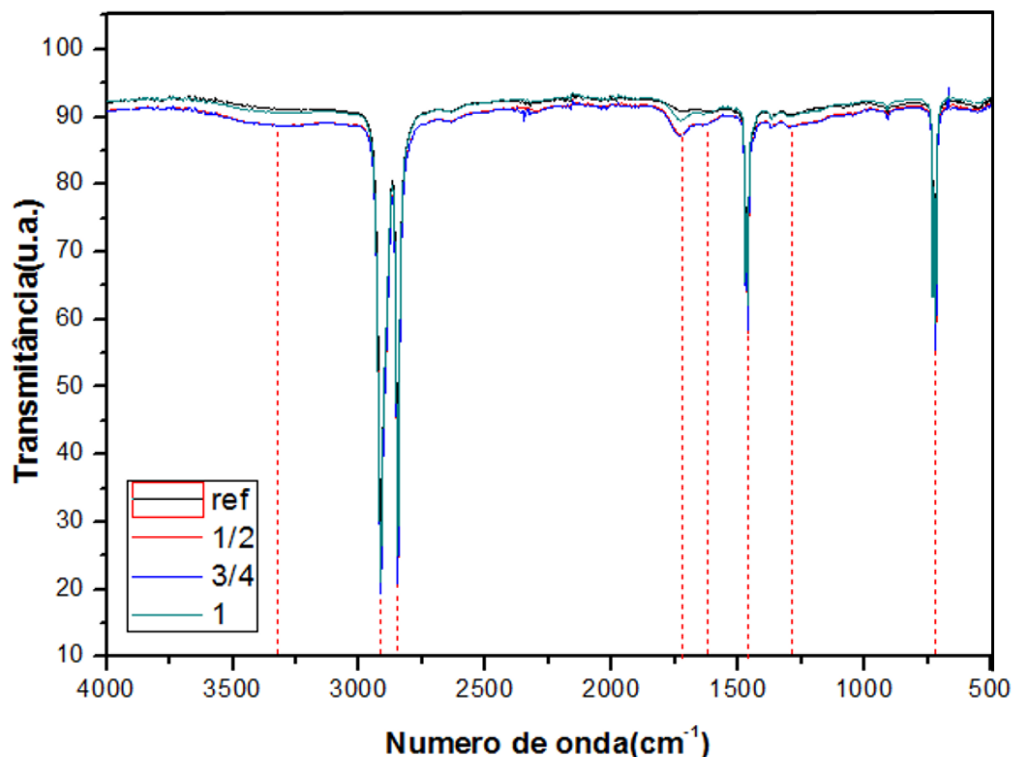


Figura 4.38 – Comparação entre os espectros de FTIR-ATR da referência com amostras tratadas por 15 segundos nas três diferentes posições da pluma de plasma.

Nota-se na figura acima, que o tratamento a microplasma induziu uma modificação no PEAD que permitiu a inserção de novos grupos funcionais em sua superfície. Grupos esses observados em todas as amostras tratadas, independente do tempo de exposição e da posição na pluma de plasma. Essas novas bandas/picos estão associadas a ligações entre carbono e oxigênio ( $1150\text{cm}^{-1}$ ,  $1640\text{cm}^{-1}$  e  $1730\text{cm}^{-1}$ ), bem como ligações entre oxigênio e hidrogênio ( $1318\text{cm}^{-1}$ ,  $3100 - 3600\text{cm}^{-1}$ ). Sendo que cada um dessas bandas estão associados à uma vibração molecular específica, que são mostradas na Tabela 4.1.

No entanto é salutar mencionar que a técnica de FTIR-ATR apresenta uma limitação, apesar dela ser largamente empregada e eficiente para a verificação da incorporação dessas novas ligações na superfície dos materiais de modo qualitativo. Ela apresenta uma leve desvantagem quanto à profundidade de penetração da radiação. Sabe-se pela literatura que as modificações superficiais realizadas por tratamentos a plasma possuem uma profundidade limitada a algumas dezenas de nanômetros [47;50]. No entanto a profundidade de penetração da radiação em polímero é da ordem de alguns micrometros, sendo assim se faz necessário o uso de uma técnica capaz de analisar apenas as camadas mais superficiais do material em questão.

Em função disto foi necessário utilizar a técnica de XPS, com o objetivo de realizar essa análise, e a partir daí obter dados quantitativos acerca tanto dos elementos químicos incorporados, quanto dos grupos funcionais sintetizados, em função do tempo e da posição das amostras ao longo da pluma de plasma.

- **Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)**

Devido à sua grande sensibilidade, utiliza-se o XPS para uma aferição mais precisa quanto a química da superfície dos materiais. Observa-se na Figura 4.39, que as curvas de XPS, amostra de referência e material tratado, apresentaram picos relacionados ao carbono, oxigênio, nitrogênio e silício, sendo que é possível observar que a ação do microjato de plasma exerceu forte influência sobre os picos relacionados ao oxigênio e nitrogênio, elevando a intensidade dos mesmos. Por meio desse tipo de curva foi possível obter a concentração de cada elemento químico presente nas amostras, para cada condição de tratamento, que é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Concentração atômica dos elementos químicos na superfície do PEAD tratado na metade da pluma de plasma.

Tempo de tratamento	Elemento químico (% atômica)				
	C	O	N	Si	Na
Referência	97,45	1,7	0,53	0,32	0
5	86,02	12,6	1,06	1,8	0,11
15	86,43	11,4	1,36	0,72	0,05
30	85,43	12,65	1,35	0,51	0,06
45	85,21	12,89	1,2	0,64	0,06
60	86,97	11,56	1,03	0,4	0,04



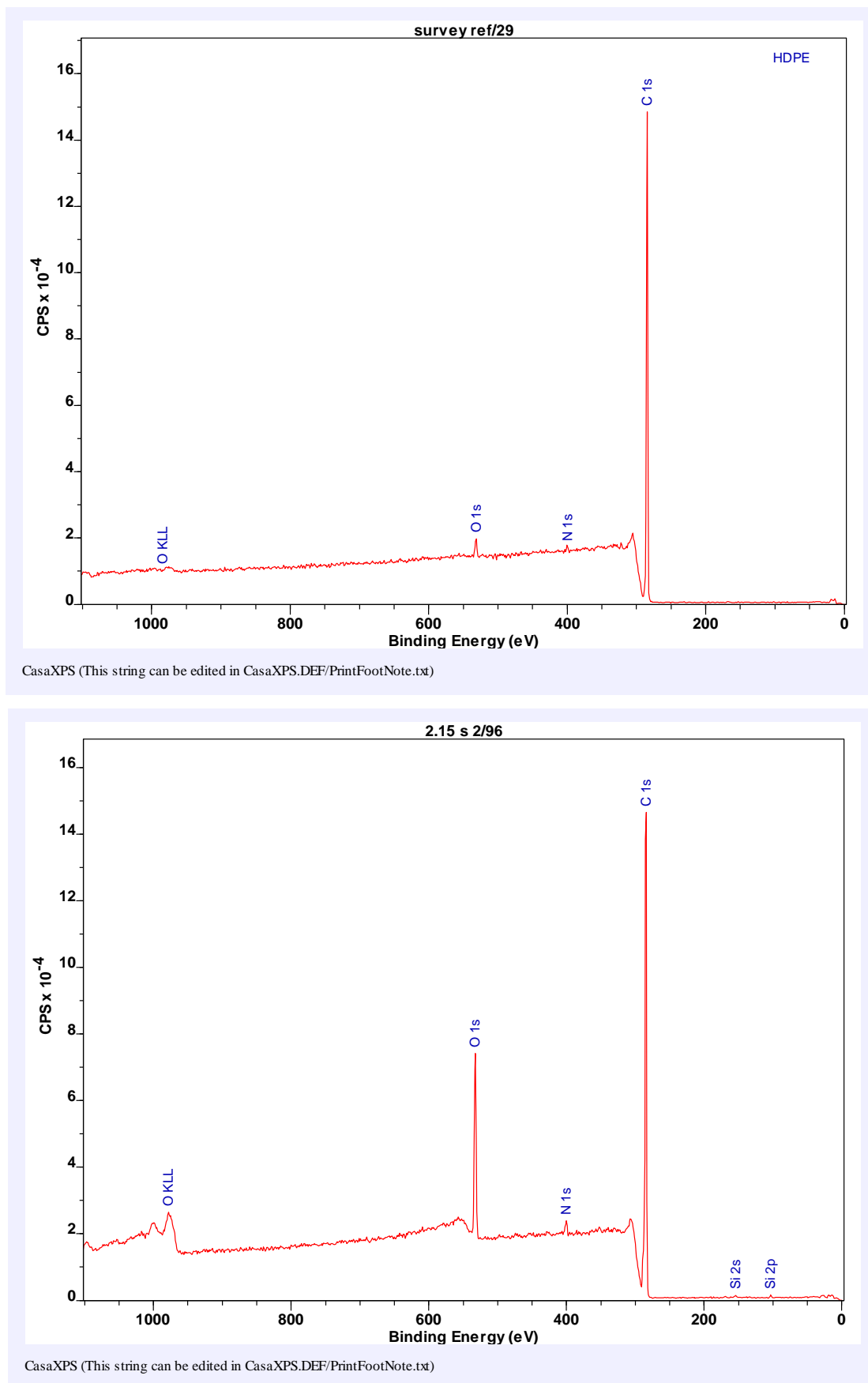
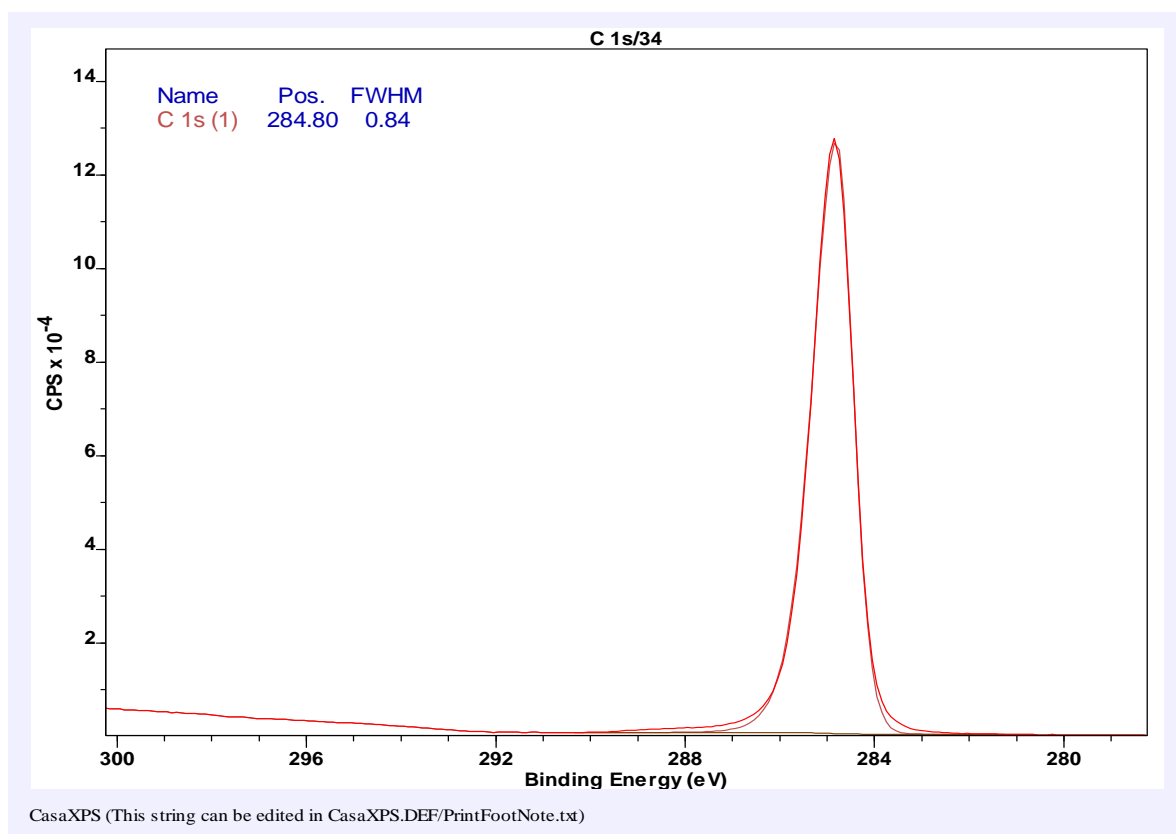


Figura 4.39 – Curvas de XPS do PEAD para a amostra de referência e uma amostra tratada por 15 segundos, na metade do comprimento da pluma de plasma.

O que se observa da Tabela 4.3 é uma considerável mudança na concentração dos elementos presentes na superfície do PEAD para o tratamento de 5 segundos realizado pelo microjato de plasma. Nota-se que enquanto os valores de concentração atômica do carbono caem de 97,45% para 86,02%, ao mesmo tempo que a concentração do oxigênio aumenta 1,7% para 12%, esses valores sofrem uma discreta modificação com o aumento do tempo de tratamento realizado pelo microjato de plasma. O que não explica a mudança observada no ângulo de contato, Figura 4.27. Lá se vê que o ângulo de contato sofre uma queda abrupta mesmo no tempo mínimo de tratamento, primeiros 5 segundos, e vai tendo seu valor diminuído à medida que se aumenta o tempo de tratamento. Visto isso, se faz necessário aprofundar a análise dos espectros de XPS obtidos e investigar se há alguma forma de correlacionar os resultados de goniometria em termos dos grupos funcionais inseridos na superfície do PEAD.

Para tal foi necessário obter espectros de alta resolução do pico C1s em 284,8eV, apresentado na Figura 4.40. A partir da análise detalhada desses picos, é possível obter, de modo quantitativo, as proporções das concentrações de cada espécie química presente na superfície da amostra, e dessa forma fazer uma correlação mais precisa quanto às mudanças observadas no ângulo de contato, e assim verificar o peso de cada diferente mecanismo na mudança das propriedades superficiais do material estudado.



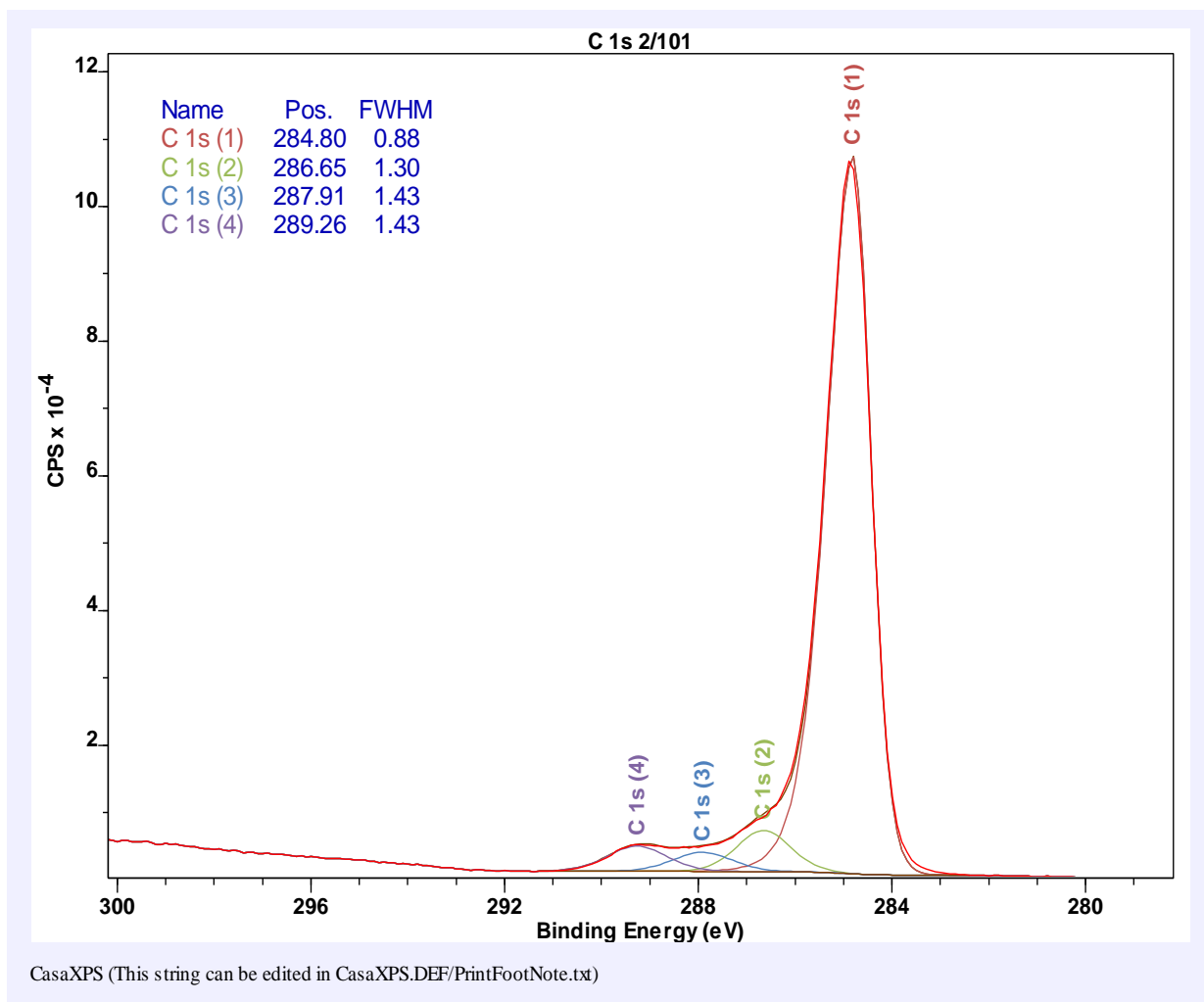


Figura 4.40 – Curvas de alta resolução do pico C<sub>1s</sub> do PEAD para a amostra de referência e uma amostra tratada por 15 segundo, na metade do comprimento da pluma de plasma. a) espectro da amostra referência, b) amostra tratado por 15 segundos na metade do comprimento da pluma de plasma.

Pode-se ver na Figura 4.40 o espectro em alta resolução do pico C<sub>1s</sub> das amostras de referência e de uma amostra tratada por 15 segundos na metade do comprimento da pluma de plasma, ponto 2. A curva observada no primeiro espectro foi deconvolvida em apenas um pico com centro localizado em 284.80eV. Já o espectro da amostra submetida ao tratamento a plasma foi deconvolvida em 4 picos, sendo eles centrados em 284.8, 286.65, 287.91 e 289.26eV. Eles estão associados à ligações C-C, C-O, C=O e grupos carboxílicos (COOH), respectivamente[85;88].

Como se nota por estes resultados, o tratamento realizado pela pluma de plasma incorporou grupos funcionais na superfície do PEAD. Foi feito um estudo com o objetivo de observar o comportamento dos grupos funcionais em função do tempo de tratamento das amostras, Figura 4.41.

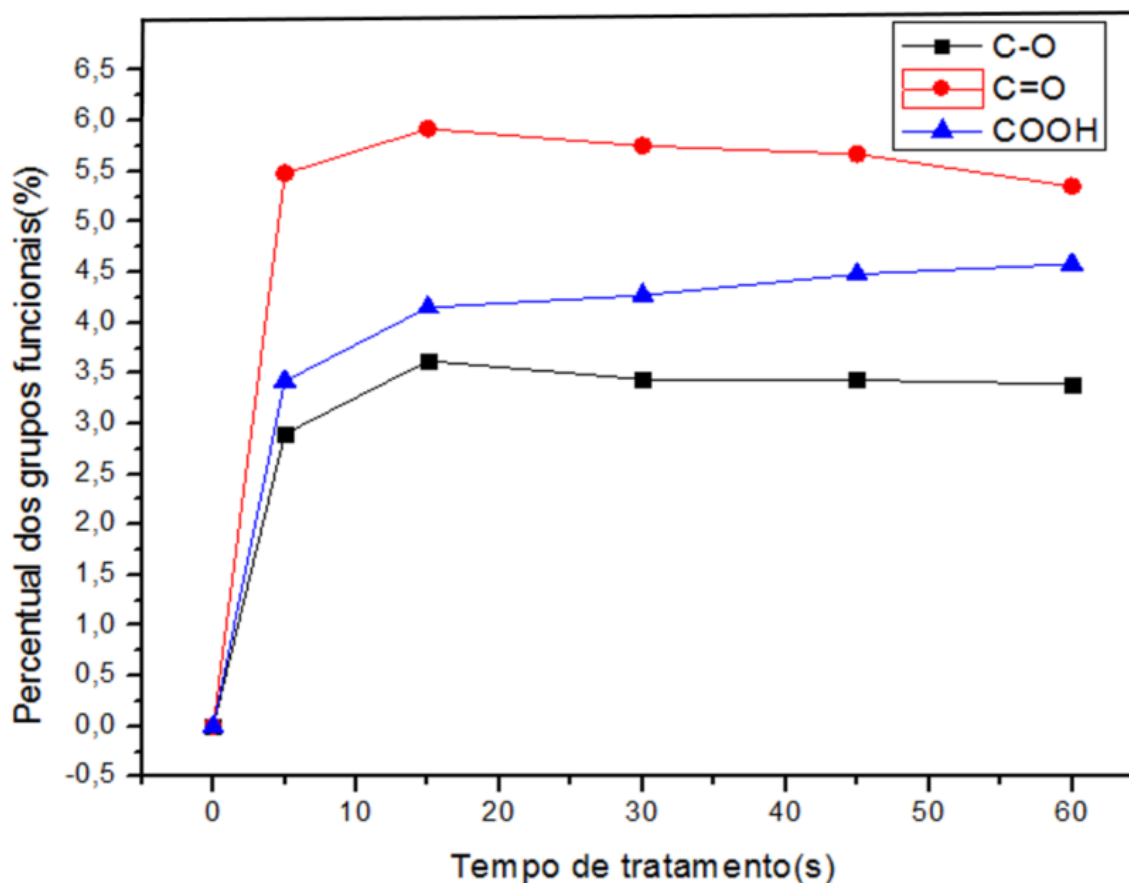


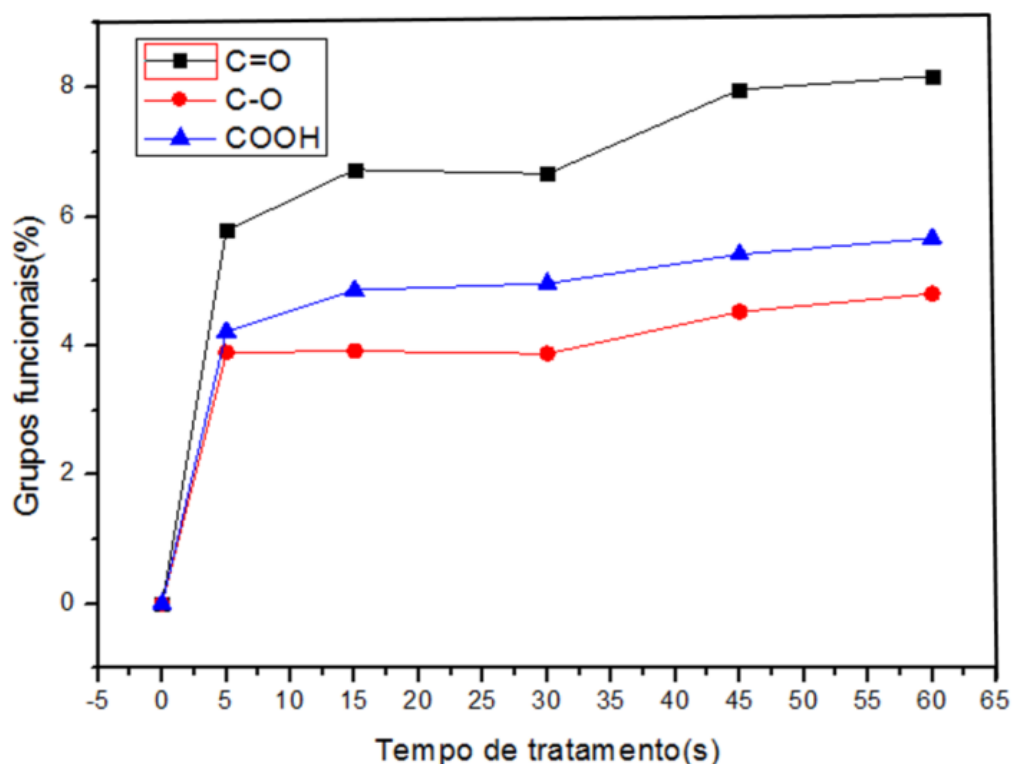
Figura 4.41 – Percentual dos grupos funcionais, C-O, C=O e grupos carboxílicos(COOH), em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas no ponto 2 da pluma de plasma.

É possível ver na Figura 4.41 que o tratamento a plasma foi capaz de incorporar grupos funcionais na superfície do PEAD, ou seja, houve funcionalização do material de estudo. Nota-se o surgimento dos grupos C-O, C=O e COOH, já no tratamento a plasma realizado por 5 segundos, onde seus valores chegaram a 2,9, 5,5 e 3,4% respectivamente. Seguindo para o tratamento realizado por 15 segundos, é possível visualizar que todos os grupos funcionais apresentaram um aumento em sua porcentagem, com o grupo relacionado à ligação C-O indo de 2,9 para 3,6%, o grupo C=O de 5,5 para 5,9% e o COOH de 3,4 para 4,2 %.

Foi observado um comportamento diferente nas amostras submetidas a tratamento de 30, 45 e 60 segundos. É possível observar na Figura 4.41 que a porcentagem do grupo

funcional C-O cai para aproximadamente 3,4% e permanece praticamente constante até o tratamento de 60, onde seu valor cai para aproximadamente 3,3% no tratamento de 60 segundos. O grupo funcional C=O, apresenta um comportamento semelhante, nele observamos que seus valores caem quase que linearmente à medida que o tempo de tratamento é aumento, saindo de 5,9% para o tempo de 15 segundos e chegando a aproximadamente 5,3% para 60 segundos de tratamento. Enquanto isso, a porcentagem do grupo funcional COOH, apresentou uma característica distinta, onde seus valores continuaram crescendo, de maneira praticamente linear, à medida que o tempo de tratamento foi aumentando, saindo de 4,3% para o tratamento realizado por 30 e chegando a aproximadamente 4,6% em 60 segundos.

São apresentados na Figura 4.42 os gráficos com o comportamento dos grupos funcionais em função do tempo de tratamento para o ponto em  $\frac{3}{4}$  do comprimento da pluma de plasma e sua extremidade.



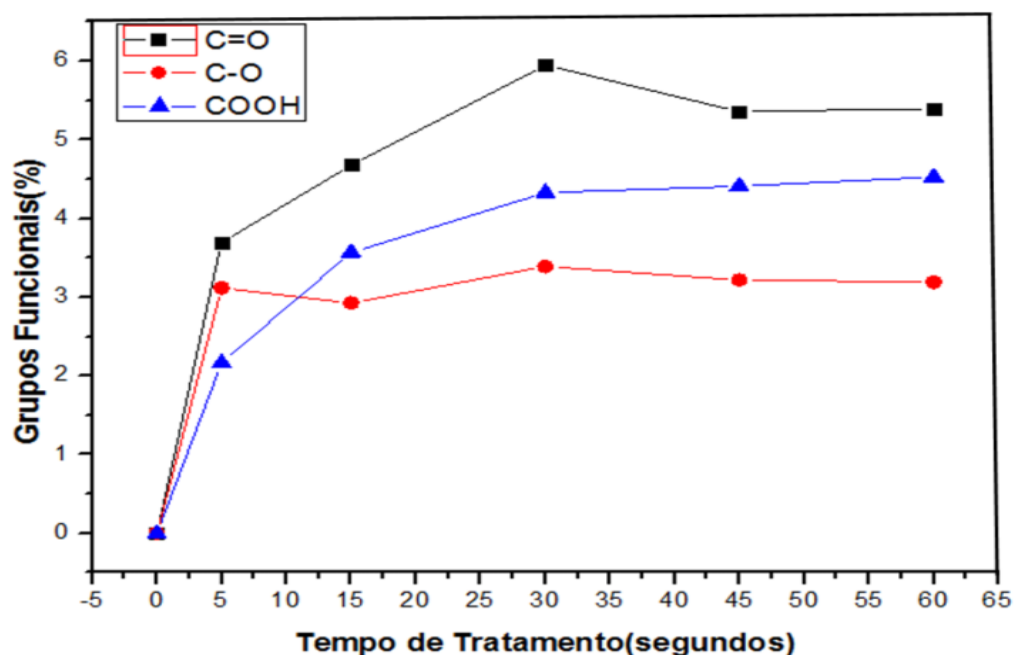


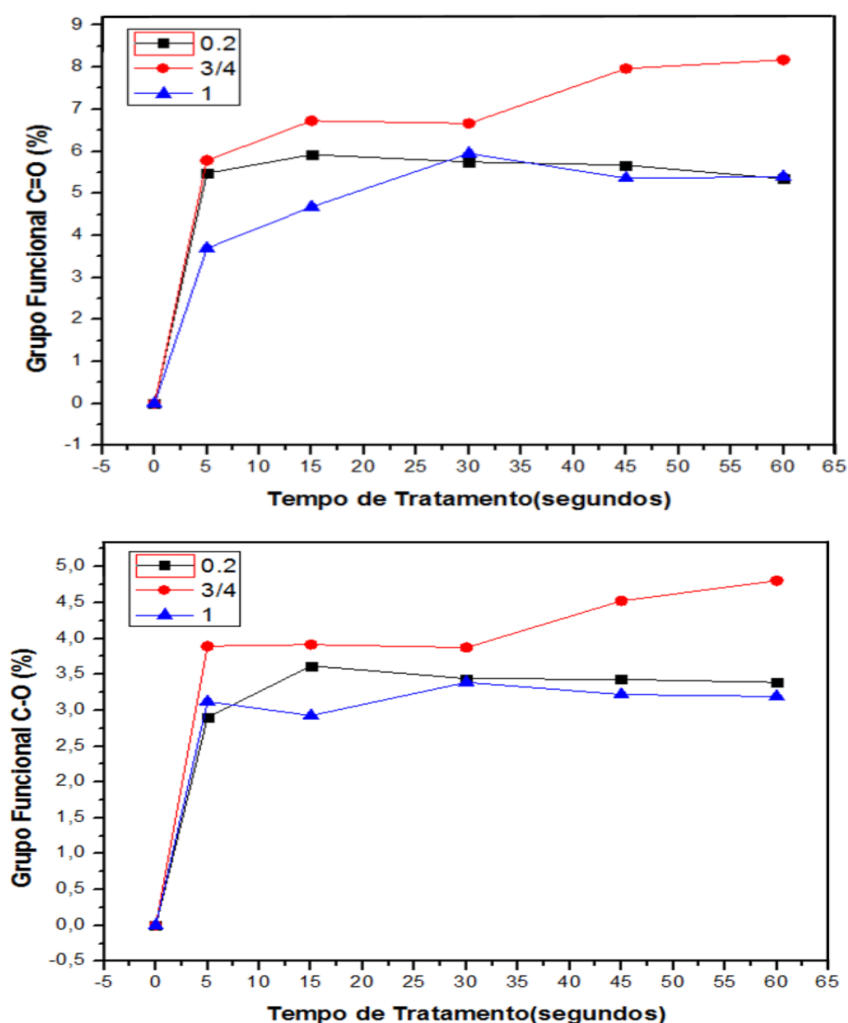
Figura 4.42 – Percentual dos grupos funcionais, C-O, C=O e grupos carboxílicos(COOH), em função do tempo de tratamento, para amostras tratadas nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma.

Observa-se na Figura 4.42, que os tratamentos realizados nos pontos 3 e 4 da pluma de plasma foram capazes de incorporar os mesmo grupos funcionais observados nos tratamentos realizados na metade da pluma de plasma. Pode-se notar na Figura 4.34a um grande crescimento nas porcentagens dos grupos funcionais já nos primeiros 5 segundos de tratamento, as porcentagens foram de 5,8% para C=O, 3,9% para C-O e 4,2% para o grupo funcional COOH, já em 4.34b se observamos valores de 3,6% para C=O, 3,1% para C-O e 2,1% para COOH. É possível observar também que, para o tratamento realizado no ponto 3 da pluma de plasma, as porcentagens dos grupos funcionais se elevam à medida que o tempo de tratamento evolui, exceto no tratamento realizado por 30 segundos, onde houve uma pequena queda nas porcentagens dos grupos C=O e COOH.

Nos tempos subsequentes as porcentagens dos três grupos funcionais continuaram a aumentar, chegando aos valores de 8,2% para o grupo C=O, 4,8 para C-O e por fim 5,7% para o grupo funcional COOH. Um comportamento semelhante é observado para as amostras tratadas no ponto 4 da pluma de plasma, onde observa-se uma queda na porcentagem dos grupos funcionais C=O no tratamento realizado por 45 e para C-O no tratamentos realizados por 15 e 45 segundos. Após isso seus percentuais voltam a aumentar e atingem valores de 5,4% para o grupo funcional C=O, 3,2% para o C-O e 4,5% para o COOH.

Vê-se na Figura 4.43 curvas comparando a evolução da percentagem dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH em função da posição de tratamento na pluma de plasma, e nota-se que os três grupos funcionais apresentaram maiores percentagem de incorporação no ponto 3 da pluma de plasma. O que pode estar relacionado com a ação das espécies observadas via espectroscopia ótica de emissão, apesar delas se repetirem ao longo da pluma de plasma. É muito provável que sua densidade varie ao longo da mesma, em função das diversas reações entre o hélio, nitrogênio, oxigênio e vapor de água presentes na atmosfera [89;91].

Sendo assim pode-se observar a influência direta da incorporação dos grupos funcionais na molhabilidade do PEAD. Os resultados de goniometria mostraram que o ângulo de contato apresentou menores valores para as amostras tratadas no ponto 3 da pluma de plasma, e justamente nesse ponto observamos uma maior incorporação dos grupos funcionais evidenciando que a molhabilidade, para esse caso de estudo, está intimamente ligada à incorporação desses grupos funcionais.



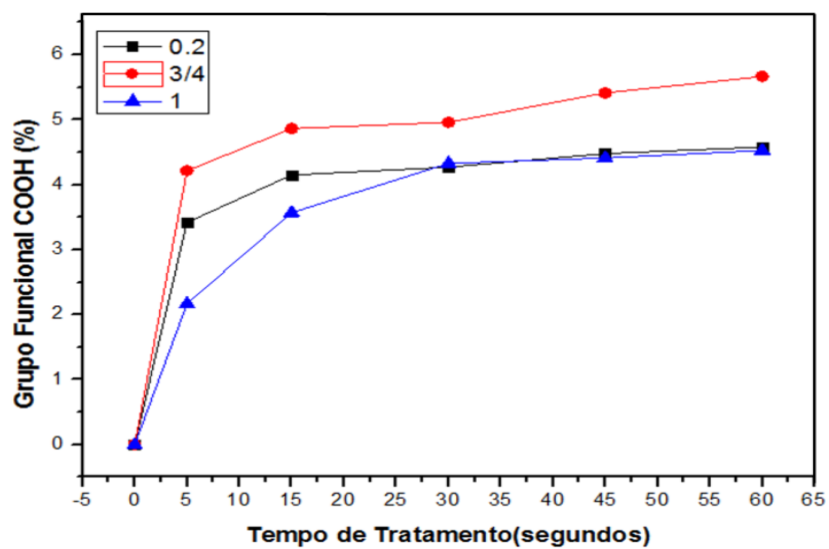


Figura 4.43 – Percentagem dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH, respectivamente, em função posição de tratamento na pluma de plasma.



## 5 Conclusões

Foram construídos dois dispositivos que permitiram gerar microdescargas de argônio e hélio em pressão atmosférica e ambiente aberto. Obtiveram-se os parâmetros elétricos, como tensão e corrente para todas as descargas de hélio. Outros parâmetros como temperaturas rotacionais, vibracionais e de excitação eletrônica também foram determinados. Através de medidas espectroscópicas as temperaturas rotacionais e vibracionais mostraram que ambos os microjatos se encontram fora do equilíbrio termodinâmico.

Desses estudos se observou que a temperatura rotacional do OH nas descargas de argônio variou de aproximadamente  $800K$  a  $2300K$ , enquanto que nas descargas de hélio mostraram uma variação entre  $320K$  e  $420K$ , aproximadamente. O que faz com que as microdescargas obtidas, no presente estudo, com o hélio como gás de trabalho sejam mais adequadas para as aplicações como a modificação superficial de polímeros, eliminação de microorganismos e até mesmo aplicação in vivo do dispositivo.

Utilizou-se o segundo dispositivo, para se obter tempos de tratamento superficial mais próximos aos reportados pela literatura, com os jatos operando em um fluxo de hélio de 3 slm. Todos os pontos, bem como os tempos de tratamento se mostraram eficientes na modificação superficial do PEAD.

Imagens obtidas via microscopia de força atômica mostraram uma sutil mudança na rugosidade quadrática média das superfícies tratadas, levando-se a crer que este não era o parâmetro primordial para o comportamento observados no ângulo de contato.

Espectros FTIR evidenciaram a incorporação de grupos polares na superfície do material, grupos tais como C=O, C-O, COOH e OH. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x mostraram a evolução dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH com tempo de tratamento. Esses resultados mostraram uma relação direta entre o comportamento da molhabilidade e a incorporação dos grupos funcionais na superfície do PEAD, bem como evidenciaram o ponto 3 como o de maior eficiência do tratamento.

## 6 Trabalhos Futuros

- Explorar outras geometrias e configurações para obtenção dos jatos de plasma
- Incorporar novas técnicas de caracterização que permitam aferir quantitativamente as espécies formadas ao longo da pluma de plasma.
- Adaptar/automatizar o sistema para a incorporação de uma plataforma que permita o tratamento de grandes áreas.
- Investigar a eficiência do atual dispositivo na modificação superficial de outros polímeros, além de metais e cerâmicas.
- Realizar estudos de jatos de plasma na biomedicina, inativação de microorganismos, coagulação de sangue, regeneração de tecidos, entre outros.

## Referências

- [1] BECKER, K. H. *et al*, Microplasmas: Scientific challenges & technological opportunities. **European Physical Journal D**, v. 60, n. 3, p. 437–439, 2010.
- [2] TACHIBANA, K. Microplasma generation in artificial media and its potential applications. **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 6, p. 1189–1199, 2010.
- [3] KUNHARDT, E. E., Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 28, n. 1, p. 189–200, 2000.
- [4] CHAN, C.-M.; KO, T.-M.; HIRAOKA, H., Polymer surface modification by plasmas and photons, **Surface Science Reports**, v. 24, n. 1–2, p. 1–54, 1996.
- [5] TSUCHIYA, Y.; AKUTU, K.; IWATA, A. Surface modification of polymeric materials by atmospheric plasma treatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1–4, p. 100–107, 1997.
- [6] CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge process: sputtering and plasma etching**. New York: Wiley, 1980. 406 p.
- [7] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3 ed. Nova York: Springer-Verlag, 2004. 678p.
- [8] CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**. 2 ed. New York, NY: Plenum, 1984.
- [9] NASSER, E. **Fundamental of gaseous ionization and plasma electronics**. [S.1.]: John Wiley & Sons, Inc, 1971.
- [10] ENGEL, A. von. **Ionized gases**. 2. ed. Oxford: Oxford university press, 1976.
- [11] LIEBERMANN, A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and material processing**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [12] TENDERO, C. *et al*. Atmospheric pressure plasmas: A review, **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2–30, 2006.
- [13] SANTOS, A. L. R. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.
- [14] BRAITHWAITE, N St J, Introduction to gas discharges, **Plasma Sources Science and Technology**, v. 9, n. 4, p. 517–527, 2000.

- [15] ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of plasma processing technology** – fundamentals, etching, deposition and surface Interactions, New Jersey, 1989.
- [16] SISMANOGLU, B. N. **Caracterização de microplasmas anulares e tubulares. Aplicação em microjatos de plasma.** 2005. 163f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. São José dos Campos.
- [17] CORREA, J. A. S. **Construção e caracterização de microtochas de plasma em radio-freqüência para misturas de argônio-hidrogênio.** 2009. 189f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [18] SCHUTZE, A. *et al*, The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. **Plasma Science, IEEE Transactions**, v. 26, n. 6, p. 1685–1694, 1998.
- [19] PAPADAKIS, P. Microplasmas: A Review. **The Open Applied Physics Journal**, v. 4, n. 1, p. 45–63, 2011.
- [20] KIM, S. J.; CHUNG, T. H.; BAE, S. H., Characteristic study of atmospheric pressure microplasma jets with various operating conditions. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 14, p. 4251–4254, 2009.
- [21] MIURA, N. **Design, modeling, and diagnostics of microplasma generation at microwave frequency**, n. May, 2012.
- [22] FOEST, R.; SCHMIDT, M.; BECKER, K., Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 248, n. 3, p. 87–102, 2006.
- [23] YOUSFI, M. *et al*. Low-temperature plasmas at atmospheric pressure: toward new pharmaceutical treatments in medicine. **Fundamental and Clinical Pharmacology**, v. 28, n. 2, p. 123–135, 2014.
- [24] WELTMANN, K. D. *et al*, Atmospheric-pressure plasma sources: prospective tools for plasma medicine. **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 6, p. 1223–1237, 2010.
- [25] SANKARAN, R. M.; GIAPIS, K. P, High-pressure micro-discharges in etching and deposition applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 23, p. 2914–2921, 2003.
- [26] WELTMANN, K.-D.; VON WOEDTKE, Th., Basic requirements for plasma sources in medicine. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 55, n. 1, p. 13807, 2011.

- [27] IZA, F. *et al*, Microplasmas: sources, particle kinetics, and biomedical applications. **Plasma Processes and Polymers**, v. 5, n. 4, p. 322–344, 2008.
- [28] WINTER, J. *et al*, **Understanding microplasmas**, 2011.
- [29] SCHOENBACH, K. H; BECKER, K. H. 20 years of microplasma research: a status report. **The European Physical Journal D**, v. 70, n. 29, p. 1–22, 2016.
- [30] WINTER, J; BRANDENBURG, R; WELTMANN, K-D, Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 64001, 2015.
- [31] FANTZ, U, Basics of plasma spectroscopy. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 15, n. 4, p. S137–S147, 2006.
- [32] COOPER, J, Plasma spectroscopy. **Reports on Progress in Physics**, v. 29, n. 1, p. 35–130, 2002.
- [33] SISMANOGLU, B. N. **Estudo e caracterização de microplasmas luminescentes através da espectroscopia óptica de emissão**. 2010. 200f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [34] BALCON, N.; AANESLAND, A.; BOSWELL, B. Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon. **Plasma Sources Sci. Technol.** v.16 2007.
- [35] BRAIN, D. H. **Elements of diatomic molecular spectra**. Massachusettes: Addison-Wesley, 1968. 160p.
- [36] GOMES, M. P. **Microplasmas em equilíbrio de excitação**. 2011. 214f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [37] DIEKE, H.; CROSSWHITE, H. M. The ultraviolet bands of OH. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Transfer**, v. 2, p. 97-199, dec. 1961.
- [38] VAN DER SIJDE, B; VAN DER MULLEN, J. A. M. Temperature determination in non-lte plasmas. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Transfer**, v. 44, n. 1, p. 39–46, 1990.
- [39] JONKERS, J.; VAN DER MULLEN, J. A .M., The excitation temperature in (HELIUM) Plasmas, **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, 1999.
- [40] SARANI, A.; NIKIFOROV, A. Y.; LEYS, C. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H<sub>2</sub>O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements. **Physics of Plasmas**, v. 17, n. 6, p. 8pp, 2010.

- [41] IZA, F.; HOPWOOD, J. A, Rotational, vibrational, and excitation temperatures of a microwave-frequency microplasma, **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 32, n. 2, 2004.
- [42] WILLIAM, D. C. Jr; DAVID, G. R. **Materials science and engineering: An introduction**, [s.l.: s.n.], 2010.
- [43] ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials**, [s.l.: s.n.], 1993.
- [44] ZIVIC, F. *et al.* Friction coefficient of UHMWPE during dry reciprocating sliding. **Tribology in Industry**, v. 36, n. 3, p. 281–286, 2014.
- [45] BUDDY, D. *et al.*, **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**, [s.l.: s.n.], 2004.
- [46] FRANCESCO, P. **Advanced polymers in medicine**, [s.l.: s.n.], 2014.
- [47] 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.
- [48] PONCIN-EPAILLARD, F.; BROSSE, J. C.; FALHER, T. Cold plasma treatment: surface or bulk modification of polymer films, **Macromolecules**, v. 30, n. 15, p. 4415–4420, 1997.
- [49] SHENTON, M. J. *et al.* Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 95–109, 2002.
- [50] CARRINO, L.; MORONI, G.; POLINI, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion, **Journal of Materials Processing Technology**. v. 121, n. 2–3, p. 373–382, 2002.
- [51] KOLSKÁ, Z. *et al.* PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization, **Vacuum**, v. 86, p. 643–647, 2012.
- [52] LAI, J. *et al.* Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. **Applied Surface Science**, v, 12, 2006.
- [53] CHENG, C.; LIYE, Z.; ZHAN, R. J. Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet. **Surface and Coatings Technology**, v.23, n.2, 2006.
- [54] SARANI, A. *et al.* Surface modification of polypropylene with an atmospheric pressure plasma jet sustained in argon and an argon/water vapour mixture. **Applied Surface Science**, v, 2, 2011.

- [55] REZAEI, F. *et al.* Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 371–381, 2016.
- [56] 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.
- [57] KOSTOV, K. G. *et al.* Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies. **Surface and Coatings Technology**, v. 287, 2013.
- [58] JUNG, H. *et al.* A simple approach to surface modification using polytetrafluoroethylene (PTFE) with laminar and turbulent flows of micro plasma jets at atmospheric pressure. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 6, p. 535–541, 2011.
- [59] BITAR, R. *et al.* Atmospheric pressure plasma activation of PP films with a localized  $\text{RF}$  plasma, **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1074–1083, 2016.
- [60] WELTMANN, K-D; VON WOEDTKE, T. Plasma medicine—current state of research and medical application. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 59, n. 1, p. 14031, 2017.
- [61] SOBOTA, A; GUAITELLA, O; ROUSSEAU, A, The influence of the geometry and electrical characteristics on the formation of the atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Sources Science and Technology**, 2014.
- [62] LIU, J. J; KONG, M. G. Sub-60 °C atmospheric helium–water plasma jets: modes, electron heating and downstream reaction chemistry, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 34, p. 345203, 2011.
- [63] NERSISYAN, G; GRAHAM, W. G. Characterization of a dielectric barrier discharge operating in an open reactor with flowing helium, **Plasma Sources Science and Technology**, v. 25, 2004.
- [64] NAGAI, J. M. **Estudo dos principais processos de ionização e dissociação numa descarga em  $\text{N}_2$** . 2004. 216f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [65] SOUZA-CORRÊA, J. A.; *et al.* Electric and spectroscopic properties of argon-hydrogen RF microplasma jets at atmospheric pressure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, 2010.
- [66] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de, Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

- [67] PATEL, R. M. *et al*, Polyethylene: An account of scientific discovery and industrial innovations. **ACS Symposium Series**, v. 1000, p. 71–102, 2009.
- [68] DEMIRORS, M. The history of polyethylene, **ACS Symposium Series**, v. 1080, p. 115–145, 2011.
- [69] SASTRI, V. R. **Plastics in medical devices: properties, requirements and applications**, [s.l.: s.n.], 2013.
- [70] AWAJA, F. Autohesion of polymers. **Polymer (United Kingdom)**, v. 97, p. 387–407, 2016.
- [71] AWAJA, F. *et al*, Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 948–968, 2009.
- [72] PERKIN ELMER. ATR accessories: an overview. Nota técnica, 2004. Disponível em: <[https://shop.perkinelmer.com/Content/technicalinfo/tch\\_atraccessories.pdf/](https://shop.perkinelmer.com/Content/technicalinfo/tch_atraccessories.pdf/)>. Acesso em: 06 Jun. 2016.
- [73] GONZALEZ, E.; HICKS, R. F. Surface analysis of polymers treated by remote atmospheric pressure plasma. **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3710–3719, 2010.
- [74] EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**, p. 257, 2010.
- [75] BILLINGSLEY, D. J. *et al*, Single-molecule studies of DNA transcription using atomic force microscopy. **Physical Biology**, v. 9, n. 2, p. 21001, 2012.
- [76] GARCÍA, R.; PERÉZ, R. Dynamic atomic force microscopy methods, **Surface Science Reports**, v. 47, n. 6–8, p. 197–301, 2002.
- [77] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction of Surface Analysis and XPS**, [s.l.: s.n.], 2003.
- [78] MORENT, R. *et al*, Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 597–600, 2008,.
- [79] 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.
- [80] WOLF, R. A. **Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification**, [s.l.: s.n.], 2012.
- [81] PARK, H. S. *et al*, Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet with a capillary electrode. **Physics of Plasmas**, v. 17, n. 3, 2010.



- [82] OLIVEIRA, C. *et al.* Optical measurements of atmospheric pressure direct current he/h<sub>2</sub> microplasma in open air for surface modification. **American Journal of Condensed Matter Physics**, v. 4(3A), p. 19-27, 2014.
- [83] ARAGÃO, E. C. B. B. *et al.*, Low temperature microplasma jet at atmospheric pressure for inducing surface modification on polyethylene substrates. **American Journal of Condensed Matter Physics**, v. 4, n. 3A, p. 1–7, 2014.
- [84] KOSTOV, K. G. *et al.*, Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367–375, 2014.
- [85] KÜHN, G *et al.*, Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, n. 0, p. 796–801, 1999.
- [86] VAN DEYNSE, A. *et al.*, Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 269–278, 2015.
- [87] MORENT, R. Surface modification of polyethylene in an argon atmospheric pressure plasma jet. **Surface & Coatings Technology**, n. 10, August, 2015.
- [88] LOMMATZSCH, U. *et al.*, Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement. **Plasma Processes and Polymers**, v. 14, 2007.
- [89] POPELKA, A. *et al.*, Anti-bacterial treatment of polyethylene by cold plasma for medical purposes. **Molecules**, v. 17, n. 1, p. 762–785, 2012.
- [90] NORBERG, S. A; JOHNSEN, E.; KUSHNER, M. J. Formation of reactive oxygen and nitrogen species by repetitive negatively pulsed helium atmospheric pressure plasma jets propagating into humid air. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 35026, 2015.
- [91] YAN, W.; ECONOMOU, D. J. Simulation of a non-equilibrium helium plasma bullet emerging into oxygen at high pressure (250-760 Torr) and interacting with a substrate, **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 12, 2016.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">TD</p>	2. DATA <p style="text-align: center;">12 de dezembro de 2017</p>	3. REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/TD-040/2017</p>	4. N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">129</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Modificação superficial do polietileno de alta densidade via microjatos de plasma operando em pressão atmosférica.			
6. AUTOR(ES):  <b>Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Microjatos de plasma. 2. Pressão atmosférica. 3. Modificação superficial.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Jatos de plasmas; Pressão atmosférica; Espectroscopia óptica; Polietilenos; Mistura de gases; Plasmas(Física); Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <p style="text-align: right;"><b>X Nacional      Internacional</b></p> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu; coorientador: Marcelo Pêgo Gomes. Defesa em 13/11/2017. Publicada em 2017.			
11. RESUMO:  O presente trabalho consiste na confecção, caracterização e aplicação de microjatos de plasma operando em pressão atmosférica. Confeccionou-se microjatos tanto em geometria espiral quanto em geometria coaxial, utilizando para isso folhas de cobre, tubos de aço cirúrgico, bem como tubos de alumina com alto grau de pureza e terminais elétricos. A espectroscopia óptica foi usada para caracterizar as temperaturas rotacionais vibracionais e de excitação dos microjatos, onde conseguimos observar no primeiro dispositivo que a temperatura do gás He variou de <b>320 a 370K</b> para a potência elétrica da descarga variando de <b>3 a 10W</b> . Para os demais gases; Argônio, Nitrogênio, ar atmosférico e misturas, $T_e$ variou de <b>370 a 520K</b> . A temperatura de excitação eletrônica foi estimada através das linhas excitadas de Ar, as descargas que não operaram com Argônio como gás de trabalho eram alimentadas com pequenas frações desse gás menos de 10% em volume, resultando <b>0,85eV</b> para esta faixa de potência, aplicou-se esse dispositivo na modificação superficial do PEAD, no entanto eram necessários tempos de tratamento, ao compararmos com a literatura, muito elevados para se obter modificações consideráveis da molhabilidade de sua superfície, fez-se então um segundo dispositivo, no qual a temperatura vibracional em um intervalo de <b>1800K a 2700K</b> e a temperatura rotacional indo de <b>320K a 430K</b> , para os microjatos de hélio, e uma temperatura de excitação eletrônica num intervalo de <b>1000K a 1800K</b> e rotacional indo de <b>800K a 2000K</b> , para os microjatos utilizando o argônio como gás de trabalho. Em função desses resultados, determinou-se que os microjatos utilizando hélio como gás de trabalho seriam aplicados na modificação superficial do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), para tal foram usados três pontos diferentes do jato obtido com vazão de 3slm, pontos <b>2, 3 e 4</b> , observou-se modificações tanto químicas quanto físicas já nos primeiros 5 segundos de tratamento além de uma evolução dos grupos funcionais C=O, C-O e COOH à medida que o tempo de tratamento avança, foi possível observar também que o ponto 3 apresentou uma significativa diferença tanto na molhabilidade quanto na incorporação de grupos funcionais em sua superfície, evidenciando que há regiões onde o tratamento exercido pela pluma de plasma apresenta uma eficiência maior que outras.			
12. GRAU DE SIGILO:  <p style="text-align: center;"><b>(X) OSTENSIVO      ( ) RESERVADO      ( ) SECRETO</b></p>			