

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BRUNA LUÍSA BONES

FILMES FINOS DERIVADOS DE HEXAMETILDISSILOXANO E ISOPROPANOL  
DEPOSITADOS POR POLIMERIZAÇÃO À PLASMA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO  
DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

Porto Alegre

2019

BRUNA LUÍSA BONES

FILMES FINOS DERIVADOS DE HEXAMETILDISSILOXANO E ISOPROPANOL  
DEPOSITADOS POR POLIMERIZAÇÃO À PLASMA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO  
DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Porto Alegre

2019

BRUNA LUÍSA BONES

FILMES FINOS DERIVADOS DE HEXAMETILDISSILOXANO E ISOPROPANOL  
DEPOSITADOS POR POLIMERIZAÇÃO À PLASMA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO  
DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS,  
como pré-requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia.

COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (Orientador)

---

Prof. Dr. Silvia Margonei Mesquita Tamborim (PPGQ-UFRGS)

---

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGE3M-UFRGS)

---

Dra. Maria Rita Ortega Vega (PPGE3M-UFRGS)

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Sonia e Airton, por todo amor, carinho e ensinamentos que me propiciaram. Com certeza vossas palavras de incentivo são as grandes responsáveis pela finalização de mais esta etapa.

Aos meus irmãos e minha família, pelo apoio em qualquer situação.

Ao meu companheiro, que mesmo longe nesta etapa não mediu esforços para me ajudar no que fosse preciso.

Ao Prof. Dr. Antonio Takimi, pela orientação, conhecimento transmitido e paciência.

Aos grandes amigos de laboratório, com os quais pude compartilhar tantos momentos bons, conversas, estudos e diversão.

Às amigadas que construí neste breve tempo em Porto Alegre, que me trouxeram distração e boas horas de lazer.

Ao pessoal do Eletrocorr, não só pelo apoio técnico, mas pela amizade que construímos.

Ao pessoal do Lapec, Lamad, Lamas, Ceomat, CMM e Lacor pela disponibilidade de realização dos ensaios.

A todos que de alguma forma contribuíram para elaboração deste trabalho e obtenção deste título, o meu reconhecimento.

## RESUMO

A polimerização à plasma permite a obtenção de filmes finos compatíveis com diversos materiais e com propriedades, espessuras e composição química controladas. A possibilidade de otimizar apenas propriedades superficiais do material faz com que esta tecnologia ganhe mais espaço na ciência moderna. Além disso, uma grande variedade de componentes orgânicos e inorgânicos, mesmo em pequenas quantidades, podem ser utilizados como precursores de deposição, e é a escolha adequada destas substâncias que garante aos filmes produzidos propriedades ópticas, inibidoras de corrosão, biocompatibilidade, resistência à abrasão, entre outras. Silanos e organossilanos são atualmente os precursores mais empregados para esta técnica, em particular o Hexametildissiloxano (HMDSO), por ser volátil, atóxico e não explosivo. Ainda, pela facilidade de obtenção e por propriedades potenciais para aplicação em substituição de processos de conversão, o Isopropanol é um componente promissor para deposição de filmes polimerizados por plasma. Neste trabalho, a partir da deposição por plasma em baixa pressão, filmes finos obtidos a partir de HMDSO e Isopropanol foram caracterizados em função da variação dos parâmetros de deposição. A caracterização dos filmes foi realizada por elipsometria, espectroscopia no infravermelho e de fotoelétrons por raios-x, ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. A avaliação das propriedades de corrosão e adesão foram observadas por ensaios de névoa salina, potencial de circuito aberto e *pull-off*. A taxa de deposição dos filmes de HMDSO foi cerca de até 40 vezes maior do que os filmes de Isopropanol, influenciado principalmente pela diferença na volatilidade de ambos. Filmes de HMDSO apresentaram caráter mais hidrofóbico, próximo à 90°, enquanto filmes de Isopropanol são mais hidrofílicos, 52°, devido à presença de grupos funcionais oxigenados polares. Foi possível identificar que revestimentos possuem espessuras nanométricas, formação homogênea, de baixa rugosidade e ausência de defeitos. Ao final de 24h de ensaio de névoa salina, os substratos de aço revestidos com filmes de HMDSO obtiveram menor grau de corrosão comparado a substratos fosfatizados. Já no teste de adesão os revestimentos de Isopropanol apresentaram valores médios iguais às amostras fosfatizadas. A funcionalização da superfície indicou que não só a tensão superficial interfere na adesão da tinta, mas

também a estrutura química do filme. Os resultados indicam que ambos filmes tem potencial para substituição de processos como a fosfatização em escala industrial.

**Palavras-chave:** Polimerização à plasma, HMDSO, Isopropanol, filmes finos, caracterização.

## ABSTRACT

Plasma polymerization allows obtaining thin films compatible with various materials and properties, thickness and chemical composition controlled. The possibility to optimize only material surface properties promote this technology in the modern science. Moreover, a wide variety of organic and inorganic components, even in small amounts, can be used as deposition monomers, and is the appropriate choice of these substances which ensures to the produced films optical properties, corrosion inhibitors, biocompatibility, abrasion resistance, and others. Silanes and organosilanes are currently the most used precursors for this technique, in particular Hexamethyldisiloxane (HMDSO), for being volatile, nontoxic and non-explosive. Furthermore, for the ease obtaining and for potential properties to application in substitution of conversion processes, Isopropanol is a promising component for the deposition of plasma polymerized films. In this work, from the deposition by plasma at low-pressure, thin films obtained from HMDSO and Isopropanol were characterized as a function of the variation on deposition parameters. The films characterization was performed by ellipsometry, infrared spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, contact angle, scanning electron and atomic force microscopy. The evaluation of corrosion and adhesion properties were observed by salt spray, open circuit voltage and pull-off tests. The deposition rate of HMDSO films was up to 40 times higher than the Isopropanol films, influenced mainly by the difference in the volatility of both. HMDSO films presented more hydrophobic character, close to 90°, while Isopropanol films are more hydrophilic, 52°, due the presence of polar oxygen functional groups. It was possible to identify that the coatings have nanometric thickness, homogeneous formation, low roughness and absence of defects. At the end of 24h of salt spray, steel coated by HMDSO films obtained lower degree of corrosion compared to phosphate substrates. In adhesion test, isopropanol coatings present average values equal to the phosphatized samples. Functionalization in the surface indicated that not only the surface tension interferes in the adhesion of the paint, but also the chemical structure of the film. The results indicate that both films have the potential to replace processes such as phosphating in industrial scale.

**Key Words:** Plasma polymerization, HMDSO, Isopropanol, thin films, characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático com os quatro estados da matéria .....	17
Figura 2 – Descarga luminescente característica do processo de formação do plasma.....	18
Figura 3 – Representação das interações que ocorrem no processo de sputtering..	23
Figura 4 – Processo de PIII aplicado em um virabrequim de automóvel.....	25
Figura 5 – Comparação entre a rede de um filme formado por polimerização à plasma x polimerização convencional a partir de um mesmo precursor .....	28
Figura 6 – Representação esquemática do processo de a) sputtering b) etching.....	31
Figura 7 – Mecanismos envolvidos na polimerização à plasma.....	32
Figura 8 – Estrutura química do HMDSO .....	36
Figura 9 – Reações envolvidas no plasma de HMDSO .....	37
Figura 10 – Estrutura química do Isopropanol.....	44
Figura 11 – Fluxograma dos procedimentos adotados para deposição e caracterização dos filmes .....	47
Figura 12 – Desenho esquemático do reator utilizado para deposição.....	48
Figura 13 – Amostras utilizadas para deposição.....	49
Figura 14 – Fluxograma do procedimento de operação do reator.....	50
Figura 15 – Princípio de medição da técnica de elipsometria .....	51
Figura 16 – Representação esquemática da técnica de ATR-FTIR .....	52
Figura 17 – Princípio de funcionamento do AFM .....	54
Figura 18 – Amostras submetidas ao ensaio de névoa salina .....	56
Figura 19 – Equipamento utilizado para teste de adesão de tinta.....	56
Figura 20 – Tipos de falha possíveis de serem obtidos segundo a ASTM D4541 ....	57
Figura 21 – Espectros de ATR-FTIR do HMDSO e dos filmes ppHMDSO depositados sob o substrato de aço SAE 1020 .....	58
Figura 22 – Espectro de XPS do filme ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020.....	61
Figura 23 – Análise de EDS do filme ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020.....	63
Figura 24 – Análise de ângulo de contato em função do tempo dos filmes ppHMDSO .....	64

Figura 25 – Variação da espessura dos filmes depositados sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando HMDSO como precursor .....	65
Figura 26 – Variação da taxa de deposição dos filmes sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando HMDSO como precursor .....	66
Figura 27 – Mudança de coloração na superfície das amostras após a deposição de ppHMDSO sob o substrato de aço SAE 1020.....	67
Figura 28 – Imagem superficial do filme obtido após 120s empregando HMDSO como precursor sob o substrato de aço SAE 1020 .....	68
Figura 29 – Risco no ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020 para avaliação do comportamento da fratura .....	69
Figura 30 – Detalhe da interface substrato SAE 1020/filme ppHMDSO.....	69
Figura 31 – Imagens obtidas por AFM do substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e com a presença de filmes ppHMDSO .....	71
Figura 32 – Espectros de ATR-FTIR do isopropanol em comparação ao filme pplsopropanol obtido após 60s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020.....	74
Figura 33 – Análise de ângulo de contato em função do tempo dos filmes pplsopropanol.....	75
Figura 34 – Variação da espessura dos filmes depositados sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando isopropanol como precursor .....	76
Figura 35 – Variação da taxa de deposição dos filmes sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando isopropanol como precursor .....	76
Figura 36 – Risco no pplsopropanol obtido após 60s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020 para avaliação do comportamento da fratura .....	78
Figura 37 – Detalhe da interface substrato SAE 1020/filme pplsoporpanol .....	78
Figura 38 – Imagens obtidas por AFM dos filmes pplsopropanol depositados sob o substrato de aço SAE 1020.....	79
Figura 39 – Monitoramento de OCP do substrato de aço SAE 1020 revestido com os filmes ppHMDSO e pplsopropanol utilizando solução de NaCl 0,05M.....	81
Figura 40 – Aspecto superficial dos substratos de aço SAE 1020 revestidos após 4h de ensaio em névoa salina.....	83

Figura 41 - Aspecto superficial dos substratos de aço SAE 1020 revestidos após 24h de ensaio em névoa salina.....	84
Figura 42 – Força de adesão à tinta (MPa).....	86
Figura 43 – Imagens das superfícies após falha de adesão destacando a interface revestimento/tinta .....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definição das rugosidades obtidas por AFM .....	55
Tabela 2 – Picos de FTIR para o HMDSO e ppHMDSO .....	59
Tabela 3 – Valores médios obtidos para o ângulo de contato dos filmes ppHMDSO depositados sob o substrato de aço SAE 1020 .....	63
Tabela 4 – Valores de rugosidade obtidos por AFM para os filmes ppHMDSO .....	71
Tabela 5 - Valores médios obtidos para o ângulo de contato dos filmes pplsopropanol depositados sob o substrato de aço SAE 1020 .....	75
Tabela 6 - Valores de rugosidade obtidos por AFM para pplsopropanol .....	79
Tabela 7 – Grau de corrosão do substrato de aço SAE 1020 com e sem revestimento após 4 e 24h de ensaio em névoa salina.....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPA	Environmental Protection Agency
FEG	Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HMDSO	Hexametildissiloxano
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$n_e$	Densidade de elétrons
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
OCP	Potencial em Circuito Aberto
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PIII	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
PVD	Deposição Física de Vapor
PP	Polimerização à Plasma
sccm	Centímetro Cúbico Padrão por Minuto
WCA	Ângulo de contato
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	13
2 OBJETIVOS .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
3.1 CONTEXTO HISTÓRICO .....	16
3.2 A FÍSICA DO PLASMA .....	17
3.2.1 Plasma quente e plasma frio.....	19
3.3 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR PLASMA.....	20
3.3.1 Nitretação iônica.....	20
3.3.2 Cementação.....	21
3.3.3 PVD.....	22
3.3.4 PECVD.....	24
3.3.5 PIII.....	25
3.3.6 Funcionalização .....	26
3.3.7 Polimerização à plasma .....	27
3.4 HMDSO .....	35
3.5 FILMES A BASE DE SILANOS E SILOXANOS COMO ALTERNATIVA PARA PRÉ-TRATAMENTOS PARA PINTURA E PROTEÇÃO À CORROSÃO .....	40
3.6 ISOPROPANOL.....	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO.....	47
4.2 SUBSTRATO.....	48
4.2.1 Material .....	48
4.2.2 Limpeza do substrato .....	49
4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	49

4.4 FUNCIONALIZAÇÃO.....	50
4.5 FOSFATIZAÇÃO .....	50
4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA .....	51
4.6.1 Elipsometria .....	51
4.6.2 ATR-FTIR.....	52
4.6.3 XPS .....	53
4.6.4 Medição do ângulo de contato .....	53
4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
4.6.6 Microscopia de Força Atômica .....	54
4.6.7 Potencial de circuito aberto .....	55
4.6.8 Névoa Salina.....	55
4.6.9 Adesão à tinta .....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 FILMES DERIVADOS DE HMDSO.....	58
5.1.1 Caracterização química.....	58
5.1.2 Espessura e taxa de deposição .....	65
5.1.3 Caracterização morfológica.....	68
5.1.4 Pós tratamento com O <sub>2</sub> .....	72
5.2 FILMES DERIVADOS DE ISOPROPANOL.....	73
5.2.1 Caracterização química.....	73
5.2.2 Espessura e taxa de deposição .....	75
5.2.3 Caracterização morfológica.....	77
5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ENSAIOS DE CORROSÃO .....	80
5.4 ENSAIO DE ADESÃO .....	85
6 CONCLUSÕES .....	89
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92

## 1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, a modificação da superfície dos materiais sem alterar suas propriedades internas, seja por meio de tratamentos termoquímicos ou pela deposição de filmes, tem atraído grande atenção de pesquisadores. Essas alterações superficiais permitem alcançar melhores resultados anti-desgaste, anti-corrosivos, ópticos, de condutividade, entre outros (BEWILOGUA et al., 2009; DIMITRAKOPOULOS; MASCARO, 2001).

A possibilidade de variar uma gama de parâmetros, revestir diversos tipos de substratos (metais, polímeros, cerâmicos) e em alguns casos a não exigência de um controle atmosférico tão rigoroso, são características que tornam a deposição de filmes atraente para a modificação superficial. Dentre as tecnologias de deposição podemos destacar a utilização de laser, sol-gel, deposição química em fase vapor e aquelas baseadas em deposição por plasma (THIRY et al., 2016).

Algumas técnicas de deposição por plasma, pelo fato de atingirem baixas temperaturas no processo (PIHAN; TSUKRUK; FÖRCH, 2009) e serem desenvolvidas com a ausência de solventes, tornam-se mais vantajosas em relação a outros meios. De forma especial, o processo de deposição de filmes por polimerização pode ser destacado, uma vez que permite formar filmes com os mais variados precursores.

A técnica de polimerização à plasma se utiliza do princípio da fragmentação das moléculas de um monômero - definido algumas vezes como precursor - pelos íons, elétrons e radicais livres presentes no plasma e, por meio do rearranjo dos fragmentos, possibilita produzir filmes extremamente finos, na ordem de nanômetros até micrômetros, homogêneos e com estrutura amorfa, aleatória e ramificada - diferentemente dos processos convencionais de polimerização -, que permitem uma boa aderência ao substrato (TURRI, 2011; VAUTRIN-UL et al., 2000).

A escolha adequada do precursor permite produzir revestimentos com propriedades desejadas, como protetores contra corrosão, resistentes à abrasão, lubrificantes, bactericidas, entre outros (FRIEDRICH, 2012; VAN OOIJ et al., 2005). Um componente orgânico bastante estudado para deposição por plasma é o hexametildissiloxano (HMDSO). Pela variação de diversos parâmetros de deposição, é possível que filmes com diferentes estruturas possam ser formados

(D'AGOSTINO, 1990), justificada pela flexibilidade das bandas de Si–O–Si (VAUTRIN-UL et al., 2000). Além disso, a baixa toxicidade e inflamabilidade e a facilidade de obtenção comercial, promovem a escolha deste componente como precursor (KUROSAWA et al., 2006; PETIT-ETIENNE et al., 2007). Ainda, a alta disponibilidade laboratorial e por apresentar propriedades potenciais para aplicação em substituição de processos de conversão, o Isopropanol torna-se promissor para deposição de filmes polimerizados por plasma, porém, ainda há pouca disponibilidade de informações na literatura a respeito de sua utilização por esta técnica.

Neste trabalho, filmes finos derivados dos precursores HMDSO e Isopropanol foram depositados pelo processo de polimerização à plasma em baixa pressão (ppHMDSO e pplisopropanol). Em função do tempo de deposição, a espessura, composição química, molhabilidade e a morfologia dos filmes obtidos foram investigadas. Posteriormente os filmes foram testados quanto a proteção contra a corrosão e como promotores de adesão em processos de pintura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O desenvolvimento deste trabalho tem como principal objetivo analisar a influência dos parâmetros operacionais de deposição de filmes finos por polimerização à plasma em baixa pressão usando HMDSO (ppHMDSO) e Isopropanol (pplsopropanol) como precursores, e avaliar suas propriedades dos em relação à espessura, composições químicas, morfologia e sua aplicabilidade como *primers* para pintura.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construção de um reator para deposição de filmes por polimerização à plasma;
- Avaliar a influência da variação do tempo de exposição ao plasma na taxa de deposição e espessura dos filmes;
- Avaliar a variação da composição química;
- Avaliar a morfologia dos filmes formados;
- Avaliar o desempenho dos filmes obtidos quanto a resistência à corrosão e utilização destes filmes como *primers* para pintura empregando uma tinta de base poliuretânica;

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Por muitas vezes referido como o quarto estado da matéria, o plasma consiste em um gás parcialmente ionizado, composto por um número aproximadamente igual de partículas carregadas positiva e negativamente (íons e elétrons) (AUCIELLO et al., 1988; LILEY; POTTER; KELLEY, 2018). É um estado da matéria encontrado ao natural na atmosfera, mas ainda pode ser criado por diversas técnicas, como descargas elétricas, lasers, feixe de elétrons, fusão nuclear, entre outros (SHEN; BELL, 1979).

Apesar de ser um estado físico existente desde os primórdios do universo, em atividades cósmicas, seu conceito começou a ser compreendido apenas por volta do final do século XVIII, pelo interesse de três físicos ingleses em descargas elétricas: Michael Faraday, Joseph J. Thomson e John S. E. Townsend. Durante os anos seguintes, muitos físicos, químicos e astrônomos desenvolveram teorias sobre o assunto, porém, a palavra “plasma” foi sugerida apenas em 1927 pelo químico e físico norte-americano Irving Langmuir, enquanto trabalhava com descargas de vapor de mercúrio e descargas elétricas de gás na General Electric (MOTT-SMITH, 1971). Somente em 1952, com os físicos David Bohm e David Pines, foi considerado pela primeira vez o comportamento coletivo de elétrons em metais como distinto daquele em gases ionizados, e, a partir daí o conceito de plasma foi totalmente apreciado (LILEY; POTTER; KELLEY, 2018).

Como dito anteriormente, ainda antes de se definir o conceito de plasma, estudos já vinham sendo realizados. Em 1874, as primeiras observações da utilização do plasma para modificação de superfícies foram feitas por Wilde e Thenard, ao relatar a formação de produtos sólidos em um plasma de vapor orgânico (YASUDA, 1985; ZHANG, 2003). A partir de então, outros pesquisadores da química orgânica observaram a presença de materiais de alto peso molecular como subprodutos da reação. Esses materiais ficavam aderidos aos reatores e eram insolúveis na maioria dos solventes (SHEN; BELL, 1979).

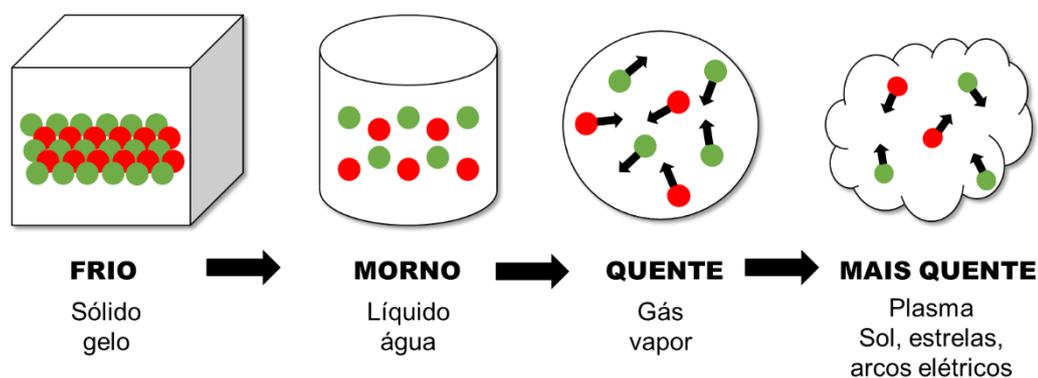
Em 1960, J. Goodman demonstrou que um filme de 1mm de espessura de estireno polimerizado à plasma depositado em uma folha de titânio, obteve resultados satisfatórios como dielétrico para uma bateria nuclear (SHEN; BELL, 1979).

Apesar de ainda não ser um fenômeno muito bem compreendido, muito têm-se estudado e muitos avanços foram obtidos no campo de aplicação do plasma, devido a algumas propriedades únicas possíveis de se obter com esta técnica.

### 3.2 A FÍSICA DO PLASMA

Em sua obra, Eliezer e Eliezer (2001) fazem uma explicação simplista, mas muito interessante do que é o plasma: ao fornecer energia para um sólido, ou seja, aquecê-lo, ele se transforma em um líquido; com mais energia ele se transformará em um gás e se o processo continuar teremos o plasma, o quarto estado da matéria. Este processo está esquematizado na Figura 1.

**Figura 1 – Diagrama esquemático com os quatro estados da matéria**



Fonte: Adaptado de ELIEZER; ELIEZER, 2001

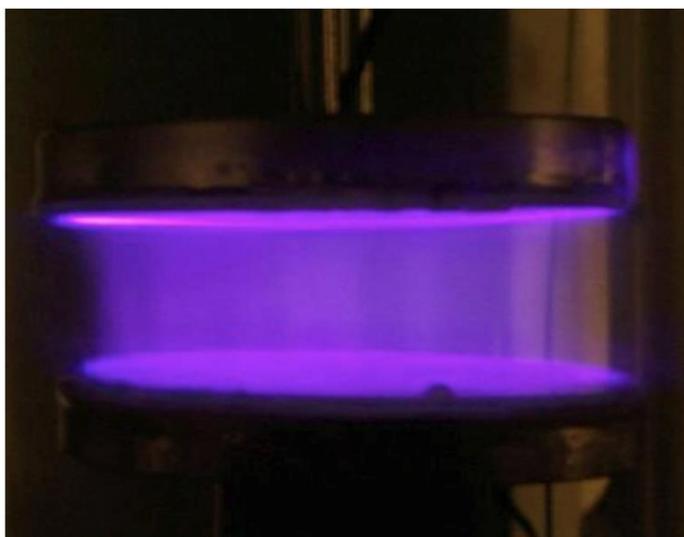
Neste último estado – o plasma –, as ligações atômicas estão completamente dissociadas em elétrons e íons, ou seja, é formado um gás ionizado. Quanto maior a temperatura, maior será o número de colisões entre os átomos, o que definirá o grau de ionização do plasma (WOLF, 2013).

Porém, se torna inviável elevar as temperaturas (que por vezes chegam a cerca de 5000 K) de um gás para ionizá-lo e conseqüentemente formar o plasma. Portanto, em escalas laboratoriais, é possível atingir este estado por meio de corrente elétrica ou ondas de rádio. Neste caso, ocorre a conversão de energia elétrica do campo elétrico em energia potencial das espécies do gás. O campo elétrico acelera os elétrons livres presentes nos gases, aumentando sua energia cinética (colisões inelásticas), que por sua vez, ao colidir com outros átomos libera mais elétrons, e assim sucessivamente, até que se tenha uma infinidade de partículas interagindo entre si. Este processo, conhecido como efeito cascata, ocorre

até que o grau de ionização desejado seja alcançado (GOLDSTON; RUTHERFORD, 1995; WOLF, 2013).

Seguido do processo de ionização, ocorre o relaxamento do átomo, ou seja, o retorno ao seu estado fundamental, uma vez que espécies em estados excitados possuem tempo de vida extremamente curtos. Concomitantemente, este relaxamento causa a emissão de fótons, responsável pela descarga luminescente característica dos processos à plasma, conforme Figura 2 (CHAPMAN, 1980; YASUDA, 2005). Em função dos elementos químicos presentes na reação, a coloração desta descarga pode variar.

**Figura 2 – Descarga luminescente característica do processo de formação do plasma**



Fonte: CRYO-EM, 2015

De modo geral, o plasma é um bom condutor de eletricidade, diferentemente de um gás que é isolante, devido ao livre movimento dos elétrons, portadores de correntes elétricas (ELIEZER; ELIEZER, 2001).

Diversas são as formas de ativar o plasma e utilizá-lo para modificação de superfícies. O método que será empregado pode gerar plasmas de baixa temperatura (plasmas frios) ou plasmas de altas temperaturas (plasmas quentes), que serão descritos a seguir. É esta ampla faixa de temperatura que permite que a tecnologia do plasma seja utilizada para modificação da superfície (CHEN et al., 2019; MOLOSSI et al., 2017; MUI et al., 2018; ROCHA et al., 2011) e deposição de revestimentos (CHO; BOO, 2012; KODAIRA et al., 2017; MOREIRA et al., 2014; ZANINI et al., 2007), tratamento de resíduos sólidos (CHANGMING et al., 2018;

ZENG et al., 2019), purificação do ar (BAHRI et al., 2016; FANG; HALLAM; BERMÚDEZ, 2016), limpeza de superfícies (DONG et al., 2016; MUÑOZ; BRAVO; CALZADA, 2017; WU et al., 2018), entre outros (WOLF, 2013).

### 3.2.1 Plasma quente e plasma frio

Todas as partículas que constituem o plasma e que transferem energia durante as colisões, frequentemente são caracterizadas por uma temperatura relacionada a esta energia, expressa por “eV” ( $1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$ ) (THIRY et al., 2016). Com base nesta temperatura relativa entre as partículas, o plasma é classificado em diferentes formas: térmicos (quentes) ou não-térmicos (frios).

Quando elétrons, íons e espécies neutras encontram-se em temperaturas iguais ou muito próximas, é possível afirmar que o plasma está em estado de equilíbrio térmico. É o caso do plasma térmico, onde um gás é aquecido em temperaturas elevadas, até que inicie mudanças em suas propriedades e consequente dissociação atômica (ionização). Segundo Wolf (2013), comumente esses plasmas são provenientes de tochas ou em descargas de alta pressão, podendo alcançar temperaturas próximas a  $11200 \text{ K}$ . O plasma térmico é utilizado em alguns processos de soldagem (MIG, TIG, arco elétrico), corte a plasma, deposição química de materiais e recentemente vem sendo aplicado no processamento de resíduos (HARRY, 2010; HUCZKO, 1995).

Por outro lado, se a temperatura dos elétrons for muito maior do que íons e partículas neutras, o plasma se encontra em estado de não-equilíbrio, ou seja, somente uma pequena fração de partículas estão ionizadas, então denomina-se este fenômeno de plasma frio. Esta condição de não-equilíbrio ocorre porque a variação da temperatura dos elétrons pode ser de 1 a 10 eV, enquanto outras partículas estão próximas da temperatura ambiente ( $0,025 \text{ eV}$ ). Porém, a baixa densidade de elétrons permite que as superfícies em torno do plasma permaneçam em temperaturas relativamente baixas (THIRY et al., 2016). Os plasmas frios normalmente são obtidos em descargas de baixa pressão, com fontes de radiofrequência, microondas ou descargas pulsadas, pois reduzem a colisão de elétrons e aumentam a densidade de íons “frios” (CONRADS; SCHMIDT, 2000). O plasma frio é predominantemente utilizado para modificações de superfície, como a polimerização à plasma, objeto deste estudo.

### 3.3 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR PLASMA

A modificação de superfícies por plasma visa alterar determinadas propriedades superficiais sem alterar as propriedades intrínsecas do substrato. Esses processos são muito versáteis e permitem modular as propriedades superficiais em uma ampla faixa, desde cristalinidade, morfologia e principalmente composição química do material (THIRY et al., 2016). Além disto, outras vantagens de processos à plasma podem ser citados:

- Tempos de tratamento mais curtos comparado com outras técnicas (YOSHIDA et al., 2013);
- Aplicação em diversas áreas, como indústria têxtil, química, microeletrônica, polímeros, biomateriais, etc, e diversas geometrias de materiais (WOLF, 2013);
- Processos consideravelmente de boa reprodutibilidade e facilidade de monitoramento de parâmetros, permitindo obter diagnósticos confiáveis (CHU et al., 2002);
- Utilização reduzida ou até mesmo inexistente de solventes, sendo uma alternativa ambientalmente viável.

A seguir, serão descritos alguns processos alternativos de modificação de superfície de materiais que podem envolver a ativação por plasma.

#### 3.3.1 Nitretação iônica

O processo de nitretação talvez seja um dos processos mais conhecidos de modificação de superfície por plasma. Ela consiste em um processo de difusão de nitrogênio monoatômico na superfície do aço, aquecendo-o a uma temperatura entre 490 °C e 570 °C com o objetivo de obter uma camada dura e resistente ao desgaste, pela formação de nitretos (COUTINHO, 2013; SANTOS, 2003)

No processo de nitretação iônica (ou nitretação por plasma), a peça a ser nitretada é colocada em um reator e funcionará como cátodo, enquanto que as paredes do reator desenvolvem o papel de ânodo. O ar é então substituído por uma mistura composta de nitrogênio e hidrogênio ( $N_2-H_2$ ), chamado atmosfera nitretante, que é mantida à baixa pressão. O gás é ionizado com a aplicação de uma diferença de potencial da ordem de 300 a 1000 V, entre o cátodo e o ânodo, formando o plasma. Os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície da

peça, enquanto os elétrons são direcionados para as paredes. A energia proveniente deste bombardeamento iônico cria uma descarga incandescente suficiente para promover o aquecimento da peça, limpar sua superfície e intensificar a difusão do nitrogênio (PINEDO, 2004; QUANDT, 2002).

Considerando o sistema Fe-N simples, a microestrutura típica na superfície nitretada é formada por duas camadas (PINEDO, 2004):

-Camada de compostos: mais externa, conhecida também como camada branca e formada por nitretos  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) e/ou  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Apresenta, geralmente de 20 a 25  $\mu\text{m}$  de espessura, variando em função do tempo, temperatura e composição do gás do processo. Esta camada é muito dura e frágil, podendo lascas em uso, mas uma leve retificação após a nitretação pode removê-la.

-Camada de difusão, onde ocorre a precipitação fina e homogênea de nitretos que promovem o endurecimento da matriz. Sua espessura pode chegar a 1 mm e também depende dos parâmetros de processo descritos acima.

### 3.3.2 Cementação

De forma semelhante à nitretação, o processo de cementação também visa o aumento da dureza superficial e resistência ao desgaste de peças, porém, por meio da difusão de carbono na superfície proveniente de uma mistura de gases contendo hidrocarbonetos, como por exemplo, o  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . A obtenção dessa camada cementada ocorre de forma muito semelhante ao que foi descrito na nitretação: uma diferença de potencial é aplicada entre a peça (cátodo) e as paredes do reator (ânodo), as moléculas de gás são dissociadas e na superfície da peça ocorre reação e/ou absorção dos átomos de carbono.

A alta concentração de carbono resulta em expansão dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, tensões residuais compressivas na malha, endurecendo a superfície e aumentando também a resistência à fadiga (SCHEUER, 2011). Esse processo é bastante aplicado em engrenagens, pinhões e eixos, mas devido à alta temperatura envolvida (podendo chegar à 900 °C), o nível de deformação em geral é grande (LEITÃO; MEI; LIBARDI, 2012).

Quando a atmosfera em que ocorre o processo constituir-se de uma mistura de gases ricos em nitrogênio e ricos em carbono, ocorre o que é conhecido como carbonitretação, combinando propriedades obtidas pela nitretação e cementação concomitantemente.

### 3.3.3 PVD

Nos processos de Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*) o material a ser depositado é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida sob a forma de átomos ou moléculas e transportado sob a forma de vapor até o substrato a ser revestido, onde se condensará, formando um filme sólido (MATTOW, 2010; WESTWOOD, 1989). Não ocorrem reações químicas neste processo, por isso este processo é recomendável para deposição de metais e ligas.

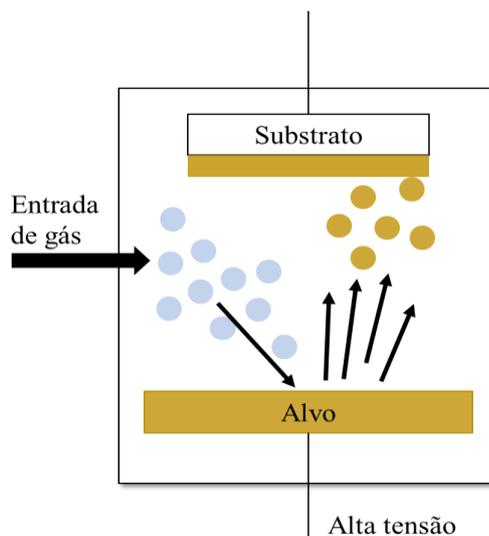
Os processos de PVD são diferenciados entre si pela forma com que o vapor é gerado. O método mais conhecido de PVD que envolve a utilização de plasma é o *sputtering*.

No *sputtering*, a peça a ser recoberta e o material de recobrimento (na forma sólida), conhecido como alvo, são colocados dentro de um reator sob condição de vácuo. Um gás (geralmente argônio) ou uma mistura de gases são introduzidos no reator e uma tensão entre os eletrodos é aplicada gerando íons e elétrons e formando o plasma (CHAPMAN, 1980).

Devido à polarização do alvo os cátions são acelerados na sua direção. Para que a deposição por *sputtering* aconteça, é necessário que a energia cinética das partículas que incidem sobre o alvo seja maior do que a energia de ligação entre os átomos que o compõem. Quando isso ocorre, os átomos da rede do alvo são empurrados para novas posições, originando migração superficial dos átomos, danos à superfície e ejeção de alguns átomos para a fase gasosa. Estes últimos, ao serem ejetados serão depositados em algum lugar do reator, inclusive sobre o material do substrato (peça) (STEDILE, 1993). Para que esse processo de deposição seja possível, valores típicos de tensão são da ordem de 500 a 1000 V.

Todos os processos que envolvem a deposição por *sputtering* são puramente físicos. Este processo está esquematizado na Figura 3.

**Figura 3 – Representação das interações que ocorrem no processo de sputtering**



Fonte: Adaptado de THIN FILM CONSULTING, 2015

Aplicando uma das variações da deposição por *sputtering* (*Dual Ion Beam Sputtering Deposition*), que utiliza dois feixes de íons (um para focalizar o alvo e outro para reação no substrato), Zhu et al. (2018) obtiveram filmes de carboneto de tungstênio em substratos de Si em diferentes temperaturas de deposição e tensões da fonte de íons. De forma geral, foi possível obter filmes com melhor aderência, maior densidade e maior módulo de Young com a elevação da temperatura e da tensão aplicada. Estes filmes são muito utilizados industrialmente devido às suas propriedades físicas e mecânicas, como a alta dureza e resistividade química, porém quando obtidos por métodos tradicionais são muito passíveis de delaminação, trincas e deslocamento.

Variando parâmetros do processo, como a distância de pulverização, Song et al. (2018) obtiveram revestimentos de TiN utilizando PS-PVD (*Plasma Spray -PVD*) em ligas de Ti e observaram que a reação de nitretação não ocorreu apenas no jato de plasma (superficial), mas também no substrato. Com a variação, o revestimento híbrido depositado variou de estrutura densa para porosa.

Utilizando outras técnicas de PVD à plasma, Varnagiris et al. (2017) incorporaram SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> como aditivos em uma matriz de poliestireno expandido, mostrando que este método é adequado para incorporação de aditivos em polímeros termosensíveis, onde a baixa temperatura é necessária.

### 3.3.4 PECVD

Um dos processos de deposição química mais conhecido é a Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD*), que permite a deposição em substratos com temperaturas inferiores do que outros processos de CVD (Deposição Química de Vapor), um processo de síntese de materiais obtido de uma reação química de um reagente que se encontra na fase de vapor que formará um filme sólido em alguma superfície (SIVARAM, 1995).

O gerenciamento do processo de decomposição e deposição é obtido pela ativação térmica do monômero com gases reativos, como hidrogênio, nitrogênio, entre outros. Portanto, ambos os reagentes são introduzidos entre dois eletrodos paralelos ligados à uma fonte de radio-frequência (RF), que excita os gases reagentes em um plasma, provocando reações químicas e formando novas espécies que serão depositadas em um substrato (OHRING, 2002). Devido à facilidade de ionização de determinados gases, o plasma criado é relativamente baixo, conseqüentemente, o processo ocorrerá em baixas temperaturas. Ainda segundo Wolf (2013), uma das desvantagens inerentes a este processo, são os subprodutos das reações CVD, que podem ser altamente voláteis.

Filmes  $\text{SiN}_x$  foram preparados por Lin et al. (1998) por meio do processo PECVD em diferentes concentrações de silano ( $\text{SiH}_4$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e  $\text{N}_2$  como diluente, para avaliar a permeabilidade de água nestes filmes. Foi estudada a variação da razão  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$ , bem como a variação da frequência do sistema e os filmes foram avaliados antes e depois de serem armazenados em uma câmara com temperatura e umidade controladas, resultando em sua oxidação parcial. O método gravimétrico foi utilizado para avaliar a permeabilidade do vapor de água, mostrando que a menor razão de  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$  sob condição de baixa frequência, permitiu a formação de filmes mais estáveis e barreiras de umidade mais efetivas.

Também utilizando PECVD Bowen e Cheneler (2019), depositaram filmes fluoropolímero ( $\text{CF}_x\text{O}_y$ ) em baixa pressão utilizando gás  $\text{C}_4\text{F}_8$  como precursor. Estes filmes frequentemente são utilizados para microfabricação e obtenção de camadas hidrofóbicas e suas propriedades físicas de estabilidade e degradação foram estudadas. Para isto, os filmes foram expostos a diversas atmosferas, como UV e nitrogênio, onde não apresentaram perda significativa de material. Porém, sob exposição em plasma de  $\text{SF}_6$  (comumente usado em conjunto com  $\text{C}_4\text{F}_8$ ) a tendência

de degradação foi maior. Até temperaturas próximas a 175 °C, a estabilidade dos filmes foi satisfatória. A recuperação elástica dos filmes, avaliada por testes de *nanoscratch* e AFM, sugerem que estes filmes minimizam o desgaste, portanto, são potenciais para aplicações como barreiras dielétricas, em dispositivos micro fluídicos (válvulas), vidros super-hidrofóbicos, etc.

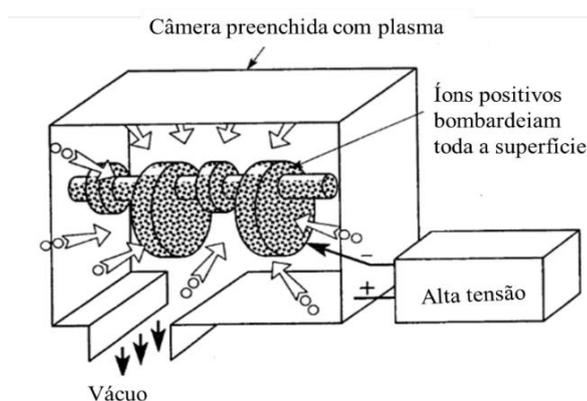
### 3.3.5 PIII

A Implantação Iônica por Imersão em Plasma (*Plasma Immersion Ion Implantation – PIII*) consiste em imergir em plasma a peça a ser tratada e aplicar repetitivos pulsos negativos de alta tensão em relação a potencial de plasma. A tensão aplicada afasta os elétrons para longe da peça enquanto os íons positivos do plasma fazem o movimento inverso, ou seja, são acelerados em direção à peça, ocorrendo sua implantação (ANDERS, 2000; CHU et al., 1996).

Este processo é bastante utilizado para formação de nitretos, óxidos e carbonetos em superfícies, para aumentar a dureza, resistência à corrosão e ao desgaste. (OHRING, 2002). Uma grande vantagem desta técnica, é a possibilidade de atuar em toda superfície da peça a ser tratada, independente do seu formato e das irregularidades da superfície (ANDERS, 2000).

A Figura 4 ilustra a configuração de um reator para deposição por PIII.

**Figura 4 – Processo de PIII aplicado em um virabrequim de automóvel**



Fonte: Adaptado de OHRING, 2002

Huang et al. (2018) visando reduzir a liberação de íons metálicos em ligas Ti-6Al-4V utilizadas para próteses dentárias, depositaram nitrogênio por PIII na liga. A formação de TiN na superfície foi essencial para aumento da dureza, resistência à

corrosão e adesão antibacteriana, promovendo o uso desta técnica para aplicações dentárias. De forma similar, alumínio e nitrogênio foram introduzidos em substratos de cobre por An et al. (2015) e resultados satisfatórios de aumento da resistência à oxidação e resistência antibacteriana também foram encontrados.

### **3.3.6 Funcionalização**

Como o próprio nome sugere, a funcionalização consiste em adicionar grupos funcionais à superfície e modificar algumas propriedades superficiais. Uma das formas de realizá-la é por meio de pós-tratamento com plasma de O<sub>2</sub>, ar ou gases nobres. Alguns autores ainda nomeiam este procedimento como “ativação da superfície” (PIHAN; TSUKRUK; FÖRCH, 2009).

Os mecanismos de modificação superficial que reiteram no processo de funcionalização são diretamente dependentes do tipo de gás utilizado na formação do plasma. No caso da utilização de gases nobres, irá ocorrer a quebra seletiva de ligações e possivelmente dessorção de espécies de cadeias curtas. Caso não sejam utilizados gases nobres, o que ocorre é a formação de novos grupos químicos.

A principal modificação decorrente da funcionalização é variação na energia livre da superfície. Suni et al. (2002) sugerem que a funcionalização por plasma induz uma desordem superficial, que aumenta a difusão de água na interface como consequência do aumento significativo de grupos OH. Por esse motivo, esse processo é muito utilizado para aumento da molhabilidade de superfícies.

Pérez et al. (2018) estudaram a influência da funcionalização com plasma de argônio e com plasma de ar em politereftalato de etileno (PET), além dos seus efeitos quando essas superfícies foram submetidas ao envelhecimento. Após a ativação em plasma de ar, a formação de grupos polares na superfície do PET o tornaram mais hidrofílico, reduzindo o ângulo de contato de 84° para 26°. Porém, após seu armazenamento (15 dias), houve aumento desses valores até quase atingir o estado inicial, o que sugere que a superfície funcionalizada não é estável e que após armazenamento há perda de eficiência da funcionalização. Um efeito semelhante, mas não tão acentuado foi encontrado após a ativação da superfície com plasma de argônio, provando a dependência do gás a ser utilizado. Para ambos os casos também, foi observado o aumento da rugosidade superficial logo após o tratamento, mas que retornam aos valores iniciais após envelhecimento. Quimicamente, a análise de XPS mostrou redução na quantidade de carbono e

aumento na quantidade de oxigênio, responsável pela alteração da molhabilidade superficial. Ligações C-C são reduzidas, enquanto C=O aparecem na ativação com ar ou argônio.

Baseada nos mesmos mecanismos da funcionalização, outro processo tem grande efetividade: a limpeza por plasma. Após a quebra das ligações orgânicas dos contaminantes da superfície pela alta energia do plasma e a reação com espécies oxigenadas, hidrocarbonetos e outras moléculas de baixo peso molecular e alta pressão de vapor são formadas e evacuadas do reator durante o processo. Em outras palavras, induz-se o processo de ablação química (etching).

### 3.3.7 Polimerização à plasma

Como o próprio nome sugere, a polimerização à plasma (PP) refere-se à formação de polímeros sob influência do plasma. O termo *glow discharge polymerization* (polimerização por descarga luminiscente) também tem sido utilizado para descrever este fenômeno, uma vez que o meio mais prático de realizar a polimerização envolve o uso de descarga elétrica luminiscente no vácuo, embora possa ser realizada por outros meios (YASUDA, 1985).

A técnica de polimerização à plasma permite principalmente formar filmes finos com propriedades químicas e físicas únicas, diferentes das obtidas por polimerização convencional (CHU et al., 2002). Além disso, uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados para formação destes filmes (SHEN; BELL, 1979). Segundo Morosoff (1990), as seguintes características ainda podem ser citadas a respeito dos filmes formados por PP:

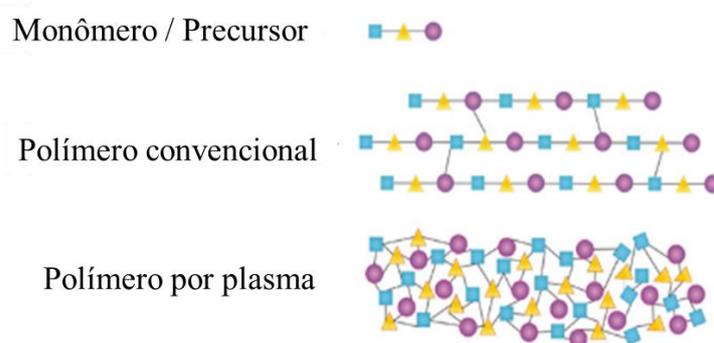
- Filmes com espessura na ordem de 500 Å até 1 µm podem ser facilmente formados;
- Os filmes em geral apresentam alta aderência em diversos substratos, como polímeros, vidros, metais, etc;
- São altamente reticulados e sem fissuras (*pinhole-free*).

Apesar da terminologia “polimerização”, a semelhança desta técnica com a formação de revestimentos poliméricos convencionais (sol-gel, deposição interfacial, *dip coating*, etc) é pouca. Segundo Thiry et al. (2016), o termo “precursor” para a molécula a partir da qual o material é constituído na PP, é preferível em substituição

ao termo “monômero”, para evitar confusões com a polimerização convencional. Este então será o termo utilizado no decorrer deste trabalho.

Conforme pode ser visto na Figura 5, a polimerização à plasma converge a uma rede aleatória com densidade de reticulação muito maior que em polímeros tradicionais, frequentemente caracterizados por apenas uma unidade de repetição. Devido a isto, filmes depositados por plasma são mais estáveis e menos passíveis a alterações morfológicas (THIRY et al., 2016; VANDENBOSSCHE; HEGEMANN, 2018).

**Figura 5 – Comparação entre a rede de um filme formado por polimerização à plasma x polimerização convencional a partir de um mesmo precursor**



Fonte: Adaptado de THIRY et al., 2016

A diferença entre ambos processos vai muito além da morfologia e estrutura química obtida. Nas técnicas convencionais de formação de filmes, em especial o sol-gel (um dos processos mais utilizado para este fim), é exigido maior controle do processo e da solução, além do tempo de preparação ser muito maior. No sol-gel, partículas coloidais dispersas em um fluido estável (sol) serão gelificadas em função de reações de condensação (gel), criando uma estrutura reticulada baseada na hidrólise e polimerização inorgânica do material (BRINKER; SCHERER, 1990; ZHELUDKEVICH; SALVADO; FERREIRA, 2005). Porém, diversas condições podem afetar a qualidade do revestimento obtido, dentre elas: o pH da solução, a composição do solvente, a proporção dos reagentes e o tempo de hidrólise (que pode levar dias) (DA COSTA, 2012). A formação do filme só é completa após a cura da camada, que deve ser realizada em estufa com temperatura que pode variar em média de 100 a 300 °C durante minutos ou até horas. Além disso, é estritamente

necessário que o substrato a ser revestido esteja completamente livre de contaminantes superficiais, sendo necessário a preparação de desengraxante alcalino (MENEZES, 2015). Este conjunto de fatores, adicionalmente ao alto custo da matéria prima e o risco para a saúde de algumas soluções, por muitas vezes torna os processos de polimerização convencionais inviáveis em escala industrial.

De acordo com Shen e Bell (1979), uma grande variedade de parâmetros influenciará na taxa de deposição do precursor na polimerização à plasma, porém uma das características mais interessantes deste processo é que os precursores não precisam necessariamente possuir grupos funcionais reativos para serem polimerizáveis, permitindo que filmes possam ser formados a partir de moléculas simples, como por exemplo metano ( $\text{CH}_4$ ), o que não seria possível por polimerização convencional. Porém, as propriedades dos filmes depositados por esta técnica não serão definidas apenas em função do precursor utilizado, mas em especial em função dos parâmetros definidos para formação do plasma (ZHANG, 2003).

### *3.3.7.1 Mecanismos de polimerização à plasma*

Em sua configuração usualmente encontrada, a polimerização à plasma ocorre em um reator composto basicamente por dois eletrodos paralelos entre si, uma válvula para injeção de um gás orgânico de baixo peso molecular (precursor) e um orifício para bombeamento de vácuo. O precursor flui para dentro do reator, e ao ser exposto a um campo elétrico em um estado de baixa pressão, a descarga luminescente (plasma) é formada. A alta energia transferida pelo campo elétrico libera elétrons, que por meio de colisões elásticas e inelásticas com moléculas, eletrodos e outras superfícies liberam mais elétrons, que atingem altas energias e, conseqüentemente, altas temperaturas. No entanto, acontece que os elétrons não alcançam um equilíbrio termodinâmico com as moléculas de gás, caracterizando o “plasma frio”, já citado anteriormente, portanto, não ocorre degradação térmica de reagentes e produtos (D’AGOSTINO, 1990).

O resultado destas diversas colisões é a fragmentação do precursor, seu rearranjo e posterior deposição contínua dentro do reator (D’AGOSTINO, 1990; MORAES, 1986). O que não for consumido pela descarga, como o precursor não convertido e os subprodutos gasosos são bombeados para fora do sistema.

Segundo Yasuda (1985), uma etapa essencial para o processo de polimerização à plasma é a ionização, embora não seja a etapa inicial, pelo fato da ruptura de ligações ocorrer com maior frequência do que a formação de íons. Shen e Bell (1979) afirmam que a concentração de radicais livres no plasma, principalmente em plasmas frios, é de cinco a seis vezes maior que a concentração de íons, ou seja, a ruptura de ligações não é consequência da ionização de moléculas, e sim ambos processos ocorrem simultaneamente.

Em termos de radicais livres, dois tipos de reações para deposição de filmes podem ocorrer: polimerização induzida por plasma e polimerização no regime de plasma (YASUDA, 1985). No primeiro caso, também conhecido como polimerização molecular, não há fragmentação das moléculas de precursor e a cadeia polimérica é formada através da junção de unidades moleculares reativas. Portanto, a estrutura molecular do filme tende a ser similar à estrutura inicial do precursor. Já na polimerização no regime de plasma, há fragmentação do precursor pela colisão com elétrons energéticos e a grande quantidade de espécies reativas permitem a recombinação de moléculas, dando origem a novas cadeias poliméricas (RANGEL, 1995).

Deste modo, a polimerização no regime de plasma é limitada à fase de vapor e à interface em contato com o plasma, enquanto que na polimerização induzida não há limitação quanto à fase. Embora ocorra esta diferenciação, na utilização de precursor convencionais (vinil, por exemplo), ambos processos podem ocorrer simultaneamente (YASUDA, 1985).

De maneira concorrente à deposição de filme, outra reação pode acontecer: a ablação. Se a ablação for mais rápida que a deposição, nenhuma deposição será observada (D'AGOSTINO, 1990). Ela pode ocorrer física (*sputtering*) ou quimicamente (*etching*).

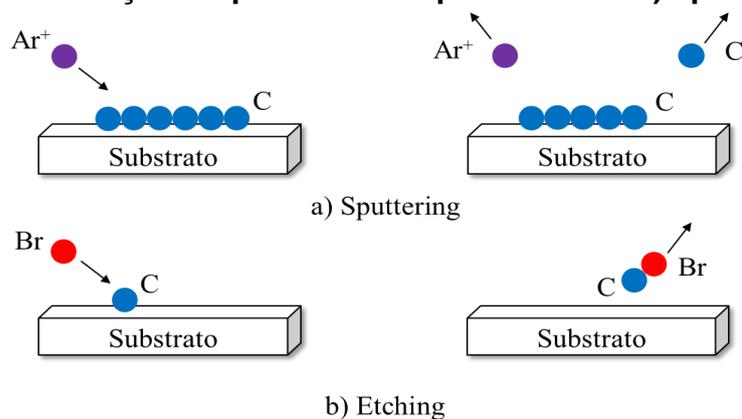
Similar ao que foi descrito previamente, a ablação física irá ocorrer quando íons de um gás venham a se chocar com a superfície da amostra, considerada como alvo neste caso. Esta energia de colisão é suficiente para deslocar a estrutura cristalina e, conseqüentemente, ejetar um átomo da superfície do material para a fase gasosa. Este processo está ilustrado na Figura 6a.

A ablação química (Figura 6b) acontece quando gases reativos são misturados na descarga com a substância orgânica e ocorrem reações químicas entre as espécies do plasma e a superfície da amostra e/ou o filme depositado. As

reações que formam espécies químicas voláteis e que não participam da polimerização são então retiradas pelo sistema de vácuo (RANGEL, 1995; ZHANG, 2003).

Yasuda (1985) afirma ainda que o processo de ablação não necessariamente resulta em remoção do material, mas que este material pode ser redepositado em outras regiões do reator.

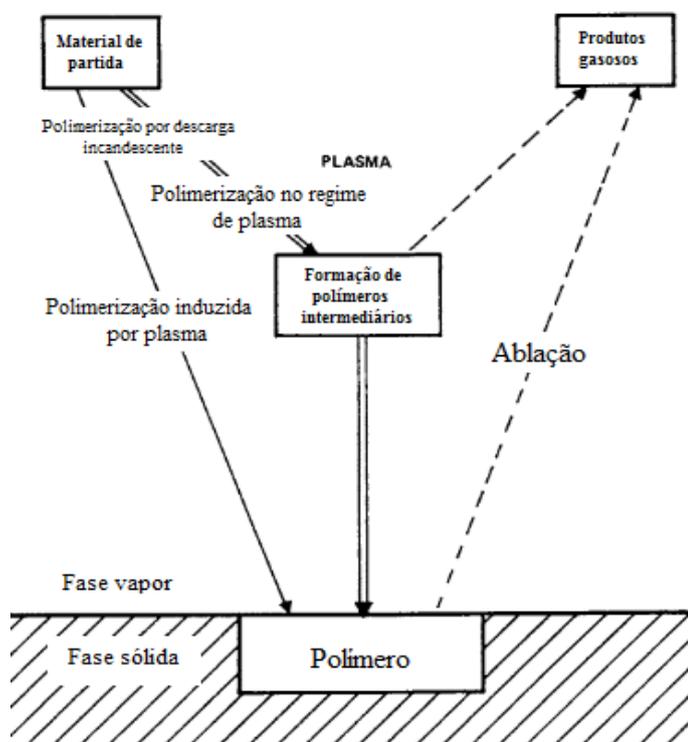
**Figura 6 – Representação esquemática do processo de a) sputtering b) etching**



Fonte: APPOLINARIO, 2013

O processo competitivo entre polimerização e ablação é esquematicamente mostrado na Figura 7. A possibilidade de um fenômeno ocorrer preferencialmente em lugar de outro é completamente dependente do sistema como um todo.

**Figura 7 – Mecanismos envolvidos na polimerização à plasma**



Fonte: Adaptado de SHEN; BELL, 1979

Conforme Rangel (1995), a formação do filme propriamente dito pode ocorrer tanto na fase gasosa como na superfície do substrato, sendo este último o fenômeno usualmente mais desejado, pois quando uma espécie química é depositada na superfície ela se rearranja buscando uma acomodação, portanto, resulta em filmes uniformes e com boa aderência. Caso contrário, as partículas poliméricas formadas apenas se assentam no substrato, podendo formar protuberâncias.

### 3.3.7.2 Influência dos parâmetros de deposição

Ao ser introduzido o precursor em uma descarga incandescente, a taxa de deposição de polímeros, bem como a natureza física e química do plasma são afetados por diversos parâmetros. Yasuda (1985) divide em duas categorias os parâmetros operacionais que influenciam o processo de PP: (a) parâmetros característicos de um reator, como tamanho e distância dos eletrodos, geometria do reator, localização dos elementos e a frequência aplicada, os quais podem ser alterados, porém na maioria dos casos são mantidos fixos. Estes parâmetros têm maior importância no projeto do reator; (b) parâmetros que exigem ajuste para cada

execução, como vazão de precursor, pressão do sistema, potência e tempo de exposição. Têm maior importância nas características dos produtos formados.

Alguns destes parâmetros serão comentados em particular na sequência deste trabalho.

#### 3.3.7.2.1 Pressão do sistema

Em termos gerais, a pressão do sistema é determinada pela taxa de alimentação de um gás e a taxa de bombeamento de um sistema de vácuo (determinada pela capacidade da bomba, comprimento da linha e utilização ou não de armadilhas frias). Quando o plasma é iniciado com um fluxo estável de precursor ( $P_0$ ), a pressão do sistema assume um novo valor ( $P_1$ ) devido principalmente pela mudança na fase gasosa do sistema, ou seja, o gás a ser bombeado muda de precursor à subprodutos gasosos da polimerização. O tipo de precursor que está sendo utilizado, em especial sua velocidade de polimerização e os gases que vem a formar influenciam diretamente nesta alteração de valor de  $P_0$  para  $P_1$ . Ainda segundo Yasuda (1985), apesar de  $P_1$  ser difícil de ser controlada, ela tem maior importância na deposição, por ser nesta condição em que realmente ocorre a deposição. Portanto, ele considera a pressão como um parâmetro parcialmente controlável, uma vez que depende das características de fragmentação do precursor utilizado.

A variação da pressão do sistema modifica o volume e a intensidade do plasma. O controle da pressão é importante para manter a descarga de brilho e o movimento de gás de plasma, que influencia na taxa de deposição do polímero e na distribuição de sua deposição (YASUDA, 1985).

Hoje, grande parte das pesquisas nesta área são realizadas em pressões inferiores a 500 mTorr, pois nestas condições a interação do plasma com a superfície é maior, e no geral permitem a formação de filmes mais homogêneos (D'AGOSTINO, 1990; GIACON, 2004; PANDIYARAJ et al., 2017).

Porém, a aplicação desta técnica em pressão atmosférica já está sendo difundida, uma vez que possui menores limitações geométricas e pode facilitar a utilização em escala industrial, como é o caso de Regula et al. (2012), que produziram filmes de HMDSO/ $N_2$  passivos para proteção anticorrosão do Cu e do Al e Pandiyaraj et al. (2018), que depositaram filmes de polietileno possíveis de serem utilizados como filmes *antifouling*, evitando a adesão e ativação de plaquetas que

podem formar trambos (coágulos). Diversos outros trabalhos também estão sendo realizados nesta condição (FANELLI et al., 2012; LADWIG et al., 2007; RICCI CASTRO et al., 2017).

#### 3.3.7.2.2 Potência aplicada

Para descargas alternadas, o aumento da potência é obtido por um aumento na diferença de potencial entre os dois eletrodos e por um aumento na densidade de corrente nos eletrodos, resultando em um aumento na densidade de elétrons ( $n_e$ ) e aumento no bombardeamento nos eletrodos por íons energéticos (D'AGOSTINO, 1990). Diante disso, ocorrerá maior fragmentação das moléculas do precursor e consequentemente maior taxa de deposição de polímero no substrato. De forma análoga, baixos valores de potência acarretam em plasmas menos reativos e por consequência, menores taxas de deposição (BITAR et al., 2018; RANGEL, 1995).

Sever et al. (2009) investigaram o efeito da potência na deposição de  $\gamma$ -GPS em substrato de vidro. A potência foi fixada em 30, 60 e 90 W e foi possível concluir que na maior potência estudada (90W) a menor relação Si/C foi encontrada, pois a elevada potência acarreta em maior quebra de ligações Si-C. Com o aumento da potência observou-se também um leve aumento na rugosidade do filme depositado. O mesmo ocorreu com Zanini et al. (2005) ao depositar HMDSO em PET: menores razões de Si/CH<sub>3</sub> obtidas quando a potência foi aumentada de 20 W para 100 W, consequentemente, devido a menores quantidades de ligações CH<sub>x</sub>, além da molhabilidade dos filmes ter sido reduzida.

#### 3.3.7.2.3 Mistura gasosa

Com a finalidade de aumentar a homogeneidade e a estabilidade do plasma, bem como de melhorar as formas de excitação do precursor, diferentes tipos de gases podem ser adicionados à mistura gasosa. Segundo Hegemann e Hossain (2005), dois tipos de gases podem ser diferenciados: os transportadores (Argônio, Hélio, etc.), considerados portadores de energia; e os reativos, N<sub>2</sub> por exemplo, que podem levar à formação de grupos funcionais adicionais.

Porém, o efeito dos gases utilizados no plasma não segue uma tendência tão indutiva quanto a variação da potência no sistema. Isto foi evidenciado por Nakano et al. (1985), que ao polimerizar tetrafluoretileno, estudaram a influência de H<sub>2</sub> e Ar

como gases de arraste: o H<sub>2</sub> forneceu uma taxa de deposição mais alta em baixa potência, porém em alta potência a taxa de deposição foi mais baixa quando comparado à utilização de Ar, apesar dos filmes apresentarem mais radicais em todas situações com H<sub>2</sub>.

A partir de diferentes misturas gasosas de O<sub>2</sub> e HMDSO em substrato de alumínio, Benítez, Martínez e Esteve (2000), obtiveram variações consideráveis na dureza dos filmes em comparação ao substrato sem revestimento. A mistura de 40% O<sub>2</sub> e 60% HMDSO proporcionou um filme de dureza mais elevada do que 100% HMDSO, além de chegar a valores muito próximo do quartzo fundido. Isto ocorre devido à quantidade reduzida de carbono e hidrogênio nestes filmes, resultando em propriedades mecânicas próximas à sílica. Proporcionalmente à quantidade de O<sub>2</sub> da mistura, a molhabilidade também é afetada.

#### 3.3.7.2.4 Fluxo de precursor

O fluxo de precursor, determinado como a taxa de alimentação no reator, influencia diretamente a taxa de deposição do polímero, em razão do tempo de permanência do precursor na região do plasma. Conforme d'Agostino (1990) e Rangel (1995), o aumento do fluxo acarreta em aumento da taxa de deposição, uma vez que ela é limitada à alimentação dos gases. Porém, se este fluxo for muito alto o processo inverso irá ocorrer, pois caso os outros parâmetros como potência e pressão forem mantidos constantes, o tempo de permanência e de interação do monômero com plasma diminui, resultando em baixa deposição.

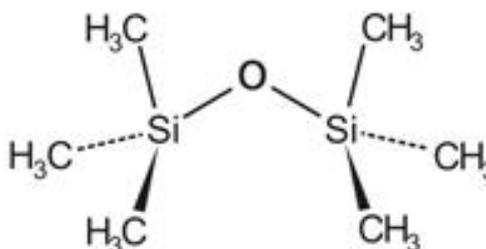
No entanto, o aumento da potência pode ser aplicado para contornar esta situação de baixa deposição, desde que se tenha atenção ao possível aumento da pressão com o aumento do fluxo. Por essa razão, considera-se o fluxo de precursor dependente de outros parâmetros do processo (RANGEL, 1995).

### 3.4 HMDSO

O HMDSO é um componente orgânico de fórmula C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub> encontrado em condições ambientes no estado líquido e incolor. Porém, devido sua volatilidade, é bastante utilizado como solvente e como reagente de síntese orgânica. Além disto, é um componente não-tóxico e de baixa inflamabilidade, ou seja, é relativamente fácil e seguro de manusear (KUROSAWA et al., 2006; PETIT-ETIENNE et al., 2007). Sua

facilidade de obtenção comercial também contribui para que sua utilização em processos de polimerização à plasma seja bem difundida. Sua estrutura química está representada na Figura 8:

**Figura 8 – Estrutura química do HMDSO**



Fonte: CHEMCON, 2015

Um estudo mais aprofundado das reações que envolvem a polimerização do HMDSO foi realizado por Sonnenfeld et al. (2012). Utilizando os princípios da descarga por barreira dielétrica (DBD), duas descargas foram testadas: SBD (soft barrier discharge), em que o plasma constitui-se de filamentos imperceptíveis, e FBD (ferroelectric barrier discharge), um plasma fortemente disperso. A formação do plasma e suas propriedades foram analisadas por cromatografia gasosa, XPS, FTIR e microscopia eletrônica. A eficiência da conversão do precursor no plasma é dada pelo que segue na Eq. 1 e o rendimento energético na dissociação do monômero segue o descrito na Eq. 2:

$$\beta_M = \frac{Y_{tot}kT}{X_iQ} \quad (1)$$

Onde:

$Y_{tot}$  = rendimento energético total

$X_i$  = fração da densidade numérica do precursor na saída do reator

$Q$  = fluxo total de gás

$kT = 4,05 \times 10^{-21}$  J

$$Y_j = \frac{k_j X_i}{ewE} \quad (2)$$

Onde:

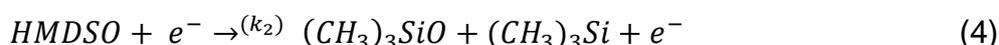
$k_j$  = coeficiente de reação

$e$  = carga elementar

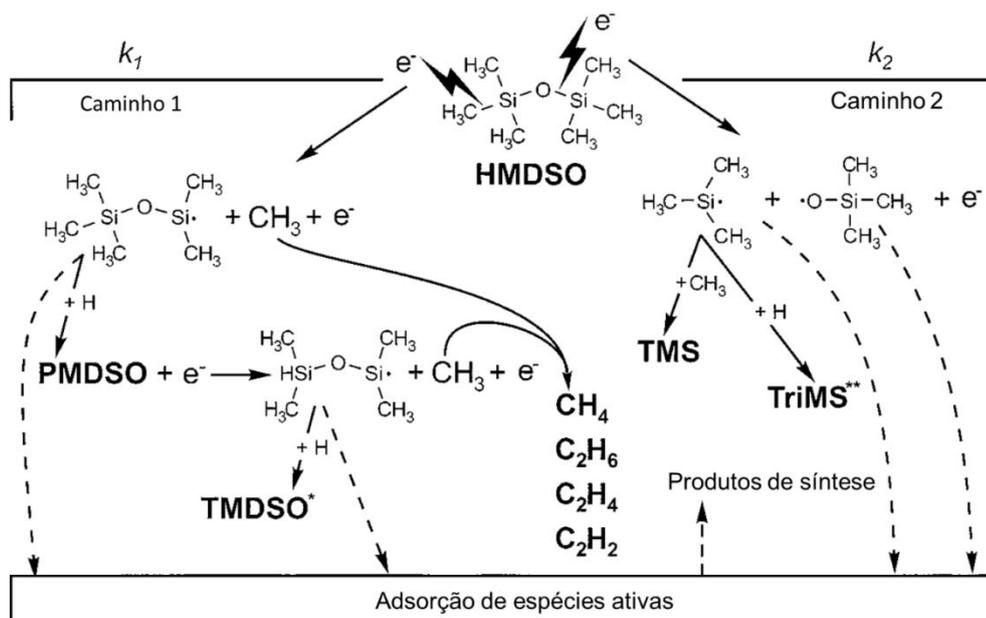
$w$  = velocidade dos elétrons

$E$  = intensidade do campo elétrico

Na descarga FBD, a análise da composição química dos gases de exaustão mostrou que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  surgem da subtração de  $\text{CH}_3$  do HMDSO. Conseqüentemente, pentametildissiloxano (PMDSO), tetrametilsilano (TMS), trimetilsilano (TriMS) e/ou tetrametildissiloxano (TMDSO) aparecem no espectro de cromatografia gasosa da reação. Desta forma, dois caminhos de reação podem ocorrer, propostos na Eq. 3 (caminho 1) e Eq. 4 (caminho 2) e esquematizados na Figura 9.



**Figura 9 – Reações envolvidas no plasma de HMDSO**



\*produto verificado apenas nos gases de exaustão em SBD

\*\* produto verificado apenas nos gases de exaustão em FBD

Fonte: Adaptado de SONNENFELD et al., 2012

Adicionalmente, Hegemann, Schütz e Fischer (2005), afirmam que em reatores simétricos, a entrada muito baixa de energia no sistema, produz filmes oligoméricos. Portanto, para iniciar a polimerização, esta energia deve ser suficiente para quebrar as ligações Si-C, Si-O e ainda C-H, equivalente a 7,7 MJ/kg.

A variação aceitável de parâmetros de deposição permite um bom controle de grupos orgânicos no filme e a formação de diferentes estruturas. Em alguns casos,

até materiais completamente inorgânicos podem ser formados a partir do HMDSO (D'AGOSTINO, 1990; WADY, 2015). Por essa versatilidade, seu uso é muito difundido para polimerização à plasma.

A influência de diferentes gases de arraste na polimerização à plasma do HMDSO foi estudada por Fang, Chen e Yu (2001). H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, Ar e O<sub>2</sub> foram testados em um reator equipado com uma fonte RF com potência fixada em 40 W. Em todos os casos o grau de fragmentação do precursor apresentou variação, resultando em diferentes taxas de deposição, da mais baixa para a mais alta na respectiva ordem apresentada acima. Os filmes também foram afetados estruturalmente: para os gases que resultaram em menor a taxa de deposição, menor a absorção de bandas C-H e Si-CH<sub>3</sub> e maior a absorção de bandas Si-H, com exceção ao O<sub>2</sub> como gás de arraste que provoca oxidação do Si-CH<sub>3</sub> após a quebra do CH<sub>3</sub> e conseqüentemente menor quantidade do grupo Si-H.

Também em relação à utilização de gases de arraste, o rendimento energético da dissociação do precursor (definido na Eq. 1) foi monitorado por Sonnenfeld et al. (2012) em função da quantidade de N<sub>2</sub> no sistema, provando que o aumento na quantidade de gás nobre leva ao aumento no rendimento, provavelmente devido à energia média dos elétrons, que também é ampliado.

Hegemann et al. (1999) variaram as razões de O<sub>2</sub>/HMDSO para produzir filmes polimerizados por plasma com boa resistência à risco e boa aderência em substratos de policarbonato (PC) e polibutilenotereftalato (PBT). Os filmes foram sintetizados mantendo-se uma potência de 400 W e pressão máxima de 70 Pa. Espessura, rugosidade, dureza e módulo elástico foram avaliados posteriormente. Uma adesão satisfatória foi atingida entre o filme e o substrato devido a um pré-tratamento de O<sub>2</sub> realizado no PC e PBT, aumentando a rugosidade superficial. A dureza e o módulo elástico foram muito próximos à sílica fundida. A razão O<sub>2</sub>/HMDSO que apresentou melhores resultados foi 6,7:1, visto que razões maiores levam a uma possível saturação da fragmentação de HMDSO e razões menores aumentam a densidade de vazios, resultando em filmes mais macios.

Rombaldoni et al. (2008) buscaram um tratamento com HMDSO depositado por plasma para aumentar a resistência ao *pilling* ("bolinhas") em tecidos de lã. Em uma deposição à vácuo, a potência (40W) e as vazões de HMDSO (3 sccm), argônio (20 sccm) e O<sub>2</sub> (20 sccm) foram mantidas constantes, e a pressão e os tempos de deposição foram variados. Em todas amostras analisadas pelo teste de atrito (125 à

7000 esfregações) o revestimento retardou a saída de fibras e, conseqüentemente reduziu a tendência ao *pilling*. Não foram evidenciadas tendências relacionadas a variação dos parâmetros, porém a condição de menor pressão e maior tempo de deposição apresentou resultado mais significativo.

Petit-Etienne et al. (2007) compararam 3 modos de deposição por plasma de HMDSO para melhorar o comportamento frente à corrosão do aço: baixa pressão e baixa frequência (60 kHz), com e sem pré-tratamento por plasma de O<sub>2</sub>; pressão atmosférica onde o precursor foi diluído em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>; e pressão atmosférica em atmosfera de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> como gás de arraste para o HMDSO. Testes de impedância eletroquímica foram realizados para avaliar ambos os comportamentos. Foi observado que as amostras tratadas a baixa pressão e com pré-tratamento obtiveram melhores resultados anticorrosão ( $R_p = 200000 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ ) comparadas às amostras sem pré-tratamento ( $R_p = 2500 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ ) e às não tratadas ( $R_p = 1800 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ ), fato que pode ser atribuído à remoção da contaminação superficial e ao aumento do grau de oxidação da superfície do aço, o que poderia melhorar a adesão do filme no substrato e que foi confirmado por testes de adesão. A porosidade destes filmes foi cerca de 4%. Já para os filmes obtidos em pressão atmosférica, quando o precursor é diluído, traços de carbono não são encontrados no espectro de FTIR, o que seria de grande importância para propriedades anti-corrosivas, devido à melhoria da adesão. A porosidade destes filmes ficou em cerca de 1%, mas devido à fraca adesão, a eficácia contra a corrosão é comprometida ( $R_p = 6500 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ ). Porém, isto não foi observado no FTIR dos filmes depositados em atmosfera de N<sub>2</sub>, apresentado boa resistência à corrosão ( $R_p = 160000 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ ).

Wady (2015) avaliou a formação de filmes de HMDSO por plasma sobre resina acrílica, titânio e zircônia em diferentes proporções de argônio e o efeito do filmes depositados na formação de biofilmes microbianos (microorganismos causadores de patologias). A pressão estabelecida para a deposição foi de 12 Pa, a potência de 50 W e o tempo de deposição de 1800 s. Os filmes depositados em resina, com o aumento da proporção de argônio, apresentaram diminuição da espessura, taxa de deposição, rugosidade e ângulo de contato. Uma explicação está no fato de que o Ar torna a descarga mais reativa e apesar de aumentar grau de fragmentação do HMDSO, também aumenta a taxa de ejeção de espécies já depositadas (*sputtering*). Nos 3 materiais não foi observado envelhecimento após 7 dias de deposição, ou seja, a molhabilidade dos filmes não foi alterada, mantendo-se

entre 79,6° e 106,9° dependendo das condições de Ar. Porém uma mudança acentuada neste fator ocorreu com um pós-tratamento em O<sub>2</sub>, quando as amostras passaram a apresentar caráter hidrofílico. Finalmente, os filmes hidrofóbicos resultaram em menores formações de biofilme.

Previamente, Hayakawa; Yoshinari e Nemoto (2004) propuseram uma aplicação semelhante: polimerização à plasma de HMDSO para avaliar o comportamento de adsorção de proteínas de fibronectina (proteína que desempenha um papel importante no controle das interações dos biomateriais com suas matrizes circundantes) em titânio para implantes odontológicos, porém com o substrato aquecido à 250 °C e o tempo de deposição variando de 10 à 30 min de deposição. Os filmes mostraram-se insolúveis em solventes orgânicos, como acetona, mesmo após 2 semanas de imersão, portanto, nenhum filme foi removido, comprovando a estabilidade destes filmes. A hidrofobicidade dos filmes depositados foi maior do que o titânio apenas polido, o que geralmente resulta em grau maior de adsorção de proteínas e que de fato foi comprovado por testes QCM-D, melhorando o grau de atividade na interface implante – tecido celular.

Apenas alguns exemplos da aplicação de HMDSO por plasma foram citados, porém inúmeras outras pesquisas já foram realizadas e continuam sendo estudadas para utilização em diversos segmentos da indústria.

### 3.5 FILMES A BASE DE SILANOS E SILOXANOS COMO ALTERNATIVA PARA PRÉ-TRATAMENTOS PARA PINTURA E PROTEÇÃO À CORROSÃO

Do ponto de vista econômico, processos corrosivos de metais são um grande problema enfrentado pela indústria em geral. A deterioração de materiais devido às reações químicas e eletroquímicas com o meio, por muitas vezes inviabiliza a utilização de determinadas ligas em aplicações estratégicas e em alguns casos é responsável pela condenação de estruturas (FRACASSI et al., 2003). Uma das maneiras de minimizar este processo natural de oxidação dos metais, é a aplicação de revestimentos, seja por filmes, camadas de conversão e/ou pintura da superfície. No cenário atual, a fosfatização e a cromatização ainda são dois dos processos de pré-tratamentos para pintura e proteção à corrosão mais utilizados pela indústria.

A fosfatização consiste em um tratamento de conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico. Suas principais aplicações baseiam-se em preparar a superfície metálica para aumentar a aderência de tintas e outros

revestimentos, de forma a impedir a ocorrência de processos corrosivos. Mesmo sem um revestimento posterior, ela auxilia também na prevenção temporária da corrosão, desde que uma camada de óleo ou lubrificante seja aplicada na superfície.

A camada de fosfato, ou revestimento, é formada sobre o substrato pela exposição do metal a um banho fosfatizante, que consiste em soluções diluídas de ácido fosfórico e fosfato diácido metálico (ferro, zinco, cálcio, manganês) (DONOFRIO, 2010). Segundo Ogle e Wolpers (2003), dependendo do tipo de banho e da variação de alguns parâmetros como pH e temperatura, diferentes tipos de camadas podem ser formados, sendo a principal distinção a formação de fosfatos cristalinos ou amorfos. Camadas amorfas são usadas comumente para proteção temporária contra corrosão, formadas por fosfatização alcalina ou por fosfatização sem enxágue. Camadas cristalinas são mais aplicadas à ancoragem de tintas, pois os vazios entre os cristais proporcionam maior aderência e o metal exposto entre os cristais fornecem uma superfície condutora suficiente para permitir a deposição catódica de primers. Por outro lado, a natureza não condutora dos cristais confere também uma boa propriedade de barreira à corrosão.

A cromatização é aplicada em metais por meio de tratamentos químicos ou eletroquímicos com misturas de cromo hexavalente Cr (VI) e outros componentes (catalisadores e ativadores), para conversão da superfície metálica em uma camada complexa de compostos de cromo (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999). A formação da camada é resultado de um ataque químico no metal em um banho de cromatização, onde parte do Cr (VI) é reduzido à Cr (III) (AQUINO, 2006). Este ataque facilita a dissolução de alguns metais de superfície e a formação de um filme protetivo, dada tanto pelo efeito inibidor do Cr (VI), como pela própria barreira física do filme. O Cr (VI) ainda fornece proteção via “auto-cura” (*self-healing*), ou seja, mesmo se o filme apresentar riscos ou defeitos o cromo hexavalente será lentamente lixiviado em contato com a umidade (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999; ZARRAS et al., 2007). A cromatização assim como a fosfatização, também é utilizada em alguns casos como promotora de aderência entre substratos metálicos e camadas de tinta.

No entanto, apesar de que ambos processos são muito eficazes e o processo de formação destas camadas em si serem relativamente econômicos (a aplicação geralmente ocorre por imersão das peças em tanques contendo os banhos), estes processos tendem a cair em desuso no meio industrial. Devido à natureza tóxica e

cancerígena do cromo hexavalente, a EPA (Environmental Protection Agency) e a OSHA (Occupational Safety and Health Administration) têm regulamentado o uso da cromatização nos processos industriais, por meio de diretrizes que proíbem o uso de Cr (VI) (EPA, 2012; ZARRAS et al., 2007). Adicionalmente, as várias etapas necessárias para formação de uma camada de fosfato (decapagem ácida, limpeza alcalina, secagem, etc.) são responsáveis pela geração de muitos resíduos líquidos. Ainda há a formação de lama proveniente do banho, que desperdiça fosfato que deveria ser usado para formar a camada, pode comprometer a eficácia do banho e gera resíduos sólidos, conseqüentemente muito mais difíceis de serem tratados (NARAYANAN, 2005).

Portanto, é extremamente necessário buscar alternativas a estes métodos que propiciem um resultado o mais próximo possível destas tecnologias, mas que sejam mais viáveis ambientalmente. Visando isto, revestimentos baseados em grupos funcionais tendo silício como principal elemento, os silanos e siloxanos, tem recebido especial atenção, pois já demonstraram bons resultados como promotores de adesão entre polímeros orgânicos (tintas) e substratos minerais, além de proteção à corrosão atuando como filmes-barreira (PALANIVEL; ZHU; OOIJ, 2003; PLUEDDEMANN, 1982; TWITE; BIERWAGEN, 1998).

Ooij et al. (2000) estudaram a influência de tratamentos à base de silanos como BTSE, BTSPA e BTSPS hidrolisados em aços 1080 laminados a frio e eletro galvanizados em algumas ligas de Al. Os revestimentos foram testados quanto à resistência à corrosão e adesão à tinta através de impedância eletroquímica, *salt spray* e ensaios de dobramento. Os revestimentos apresentaram espessuras na ordem de 50 – 150 nm e características hidrofóbicas que contribuíram para a inibição da corrosão. Um modelo de desempenho dos silanos foi proposto, mostrando que em alguns casos a interação com óxido do metal resulta em propriedades de um material tipo silicato. A boa aderência à tinta é baseada na formação de uma rede interpenetrante de silano reticulado e polímero. Por fim, o efeito da corrosão foi reduzido em todos materiais estudados, tanto com ou sem revestimento posterior de tinta.

Ligas de Magnésio foram revestidas com HMDSO, TEOS e TMOS por Fracassi et al. (2003) por meio de PECVD para proteção contra corrosão. Pré-tratamentos com oxigênio, hidrogênio ou CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> (20%) foram realizados previamente à deposição no mesmo reator. Filmes de HMDSO e TEOS com

espessura na ordem de 1300 nm aumentaram em quase 20 vezes o valor da resistência obtida por impedância após 1 h de imersão em solução de 0,1 M NaCl (de 60 para 1150  $\Omega$ ). Este valor foi ainda maior quando o material foi pré-tratado em um plasma de H<sub>2</sub> (480 k $\Omega$ ). Filmes de TMOS não apresentaram valores tão elevados, sendo que o valor máximo atingido equivale ao mínimo quando usado revestimento de HMDSO e TEOS. Dentre as diversas condições experimentais testadas, observou-se que a melhor proteção contra corrosão ocorre para revestimentos inorgânicos tipo SiO<sub>x</sub>, quando nenhum grupo orgânico e Si-OH (silanol) é detectado na composição.

Bringmann et al. (2009) investigaram filmes de HMDSO, TEOS e OMCTS polimerizados por plasma atmosférico e compararam duas formas de deposição em uma liga AA 2024 T3 utilizada em aeronaves: *Atmospheric plasma jet* utilizando ar como gás de processo e descarga de barreira dielétrica (DBD) utilizando gás Hélio. Os filmes foram caracterizados por XPS e MEV e posteriormente testados como promotores de adesão e resistência à corrosão. No primeiro caso de deposição, a composição dos filmes foi muito semelhante, compostas basicamente de SiO<sub>2</sub>, independentemente do precursor. No segundo caso, maiores teores de carbono foram encontrados (hidrocarbonetos). A promoção destes revestimentos como *primers* para pintura foi testada em dois sistemas comumente usados na indústria aeronáutica, o 37076 (sem cromato) e o 37035A (com cromato) e, em ambos casos, as duas formas de deposição mostraram-se satisfatórias, principalmente no processo por *Atmospheric plasma jet*, que para todos precursores obteve melhor grau de adesão (Gt0) no teste de *cross-cut*. A quantidade um pouco mais elevada de hidrocarbonetos formadas no processo DBD, traz uma influência um pouco mais negativa na adesão (grau Gt1 ou Gt2), mas que não é suficiente para condenar o processo. Após 3000 h no ensaio de *salt spray* os resultados de corrosão mostraram que os revestimentos poliméricos obtidos por plasma atendem os requisitos de proteção aeronáutica.

Mobarakeh, Jafari e Farzaneh (2018) obtiveram filmes polimerizados por plasma de HMDSO sobre substratos de alumínio anodizado com a intenção de estudar a estabilidade destes revestimentos frente a ciclos de congelamento e degelo, degradação por UV, imersão em água destilada e resistência à corrosão. Após 15 ciclos, os revestimentos mantiveram sua morfologia e sua hidrofobicidade ( $\approx 162^\circ$ ). A estabilidade também foi mantida após 537 h de exposição à UV

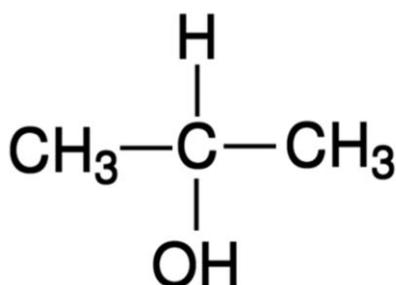
(equivalente a 1 ano de exposição natural no Canadá). No entanto, após aproximadamente 50 h de imersão em água destilada (pH=7), o ângulo de contato já teve uma redução de quase 15% ( $\approx 140^\circ$ ) e após 1000 h a superfície apresentava caráter hidrofóbico apenas. Em comparação com o alumínio anodizado, o potencial de corrosão obtido por polarização potenciodinâmica, mostra um deslocamento em direção a valores positivos quando o mesmo substrato foi revestido por HMDSO (-756 mV para -225 mV) e com baixa corrente ( $1,48 \times 10^{-6}$  A para  $1,2 \times 10^{-7}$  A). Portanto, a polimerização à plasma de HMDSO em superfície de alumínio anodizado aumentou em 16 vezes a resistência à corrosão comparado à superfície sem revestimento, comprovando a efetividade do revestimento.

### 3.6 ISOPROPANOL

Compostos orgânicos que possuem em sua estrutura um ou mais grupos hidroxilas “-OH” ligados a carbonos saturados compõem uma classe de grupos conhecidos como álcoois. Álcool etílico, metílico, isopropílico e glicerol são alguns exemplos desta classe de compostos, utilizados por exemplo como solventes, combustível e como componentes de bebidas alcoólicas.

O álcool isopropílico, também denominado isopropanol, 2-propanol ou propano-2-ol, consiste em um álcool secundário de fórmula  $C_3H_8O$  e estrutura conforme Figura 10. É aplicado como solvente de processos, na fabricação de cosméticos e principalmente como agente de limpeza e secagem de componentes eletrônicos, devido sua baixa porcentagem de água (menor que 1%), dificultando a oxidação, além de possuir baixa toxicidade e ser de fácil obtenção. Assim como outros álcoois, sua desvantagem é a alta inflamabilidade, necessitando cuidados de armazenamento (GOMES, 2016).

**Figura 10 – Estrutura química do Isopropanol**



Fonte: SIGMA-ALDRICH, 2019

No que tange a polimerização à plasma, alguns álcoois já foram estudados como precursores. Xiaowei et al. (2017) investigaram a modificação superficial de fragmentos de borracha residual de pneus por polimerização à plasma de etanol para incorporar em cimento de poços de petróleo a fim de melhorar suas propriedades mecânicas, principalmente tenacidade e reduzir os riscos de fratura frágil deste material. As borrachas foram testadas em três condições: sem tratamento, com pré tratamento em plasma de O<sub>2</sub> e com posterior polimerização de etanol. Os resultados mostraram que a introdução de grupos hidrofílicos como -COOH e -COH na superfície provocaram uma redução drástica no ângulo de contato dos resíduos de 122° para 11° após o tratamento durante 60 min, além de uma superfície bem irregular e rugosa, o que pode facilitar a adesão à matriz de cimento. Após 28 dias, os autores acompanharam um aumento na resistência à tração do cimento com borracha tratada, bem como um aumento na resistência à flexão, o que não ocorreu quando a borracha não tratada foi incorporada ao cimento.

Diferentes razões de potência/frequência do plasma de etanol foram comparados por Li et al. (2014), resultando em diferentes formações e quantidades de grupos hidroxila, grupos cetona, éster, éter, entre outros, porém ambos os casos promoveram melhora na adesão em polietileno de baixa densidade. Outros álcoois também foram estudados por Fally et al. (1996), Tsai et al. (2004) e outros (FAHMY et al., 2016; YOSHIMURA et al., 1989).

Porém, há muito poucos estudos onde o álcool isopropílico é utilizado como precursor para polimerização à plasma. Desde 2002, um grupo de pesquisadores (LIMA et al., 2005, 2008; NASCIMENTO FILHO et al., 2003; NASCIMENTO FILHO; SILVA; DEMARQUETTE, 2002) investigam a produção de filmes polimerizados por plasma com de componentes orgânicos como o isopropanol, etanol, metil, acetona, entre outros, para utilização em sensores, por exemplo. Taxas de deposição entre 100 e 400 Å/min foram obtidas em variadas condições de pressão e potência. A determinação da composição dos filmes por meio de FTIR mostra CH<sub>n</sub>, OH, CO, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> como principais grupos presentes, sendo 81% carbono e 19% oxigênio na composição final. Foi observado ainda que sob altas pressões e baixas potências favorecem a formação de OH e CO no filme polimerizado. No entanto, após 6 meses de estocagem, as análises de AFM indicaram uma grande variação na espessura dos filmes, sugerindo desprendimento devido às fracas ligações químicas entre o revestimento e o substrato. O desprendimento também ocorre quando o revestimento

é mergulhado em acetona, mas em soluções ácidas e básicas isto não foi observado, o que torna estes filmes promissores como camadas de adsorção para sensores. Para melhorar ainda mais a adesão ao substrato, HMDS foi polimerizado previamente para formar uma dupla camada HMDS/isopropanol e o desprendimento do filme foi minimizado.

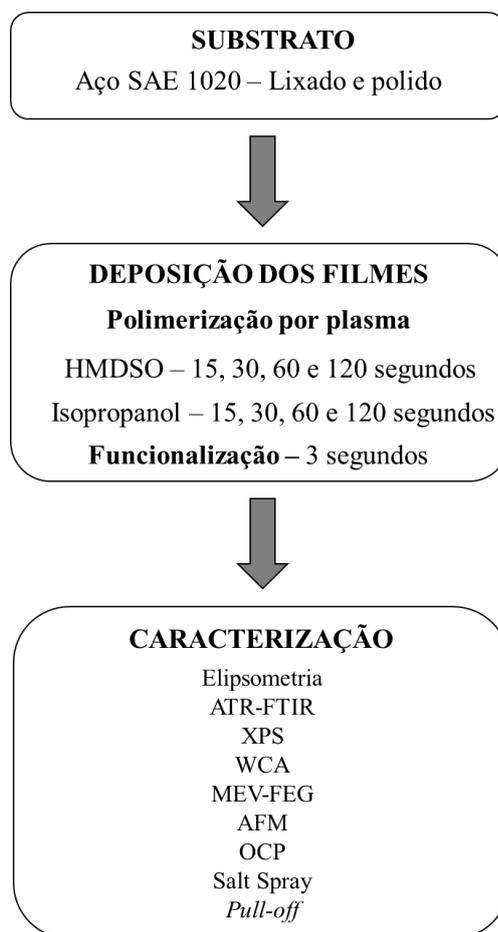
Mitchell et al. (2004) estudaram a polimerização à plasma do isopropanol para ancoramento e proliferação de células em substratos de poliestireno. A deposição sob baixa potência (10 W) implicou no aumento da concentração de oxigênio na superfície em até 15%at. A convolução do pico de C 1s obtido por XPS revela ligações do tipo C-C, C-H e C=O. Tempos maiores de exposição ao plasma, aumentam a quantidade relativa de oxigênio na superfícies, e conseqüentemente diminuem o ângulo de contato, chegando a 77° após 600 segundos de deposição, valor que se mantém constante até 3500 segundos de deposição. Já a rugosidade superficial aumenta com o acréscimo no tempo de deposição, em uma faixa que range de 3,5 nm até 9,5 nm. Após um período de 48 h de incubação, as superfícies revestidas mostraram um bom ancoramento e proliferação de células 1BR.3N (fibroblastos humanos), principalmente em situações com maior concentração de oxigênio.

Além dos autores citados acima, não foram encontrados outros trabalhos com informações mais relevantes a respeito da polimerização à plasma de isopropanol.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxograma demonstrando todos os procedimentos adotados nesse trabalho está apresentado na Figura 11.

**Figura 11 – Fluxograma dos procedimentos adotados para deposição e caracterização dos filmes**



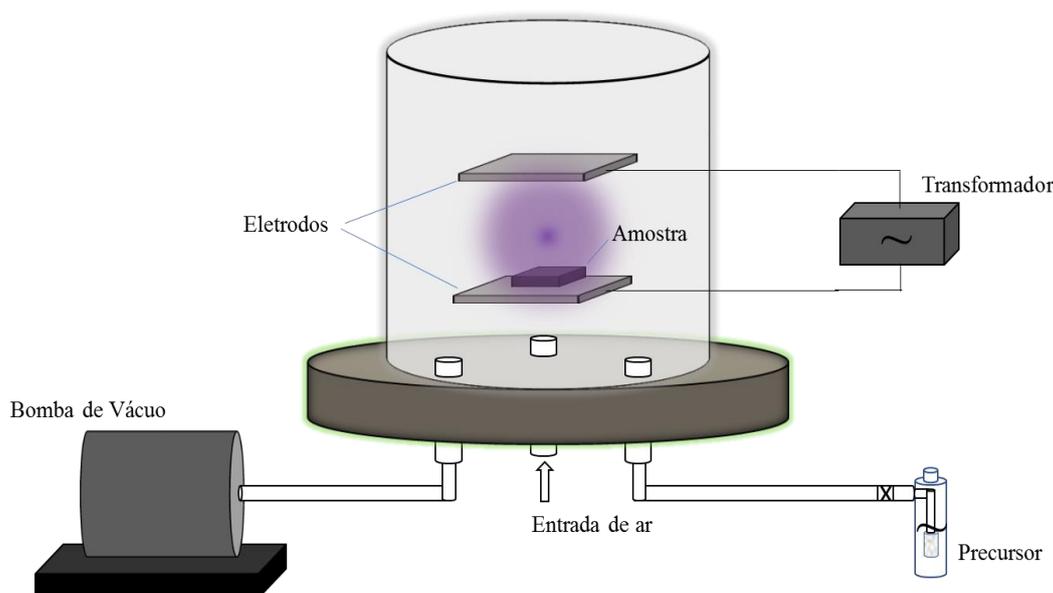
Fonte: Próprio autor

### 4.1 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

A deposição dos filmes foi realizada em um reator construído em escala laboratorial no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR) – UFRGS. O reator consiste em uma base metálica de aproximadamente 30 cm de diâmetro obtida por usinagem e um invólucro de vidro, com volume total de 2,2 L. Utilizou-se uma configuração com dois eletrodos de alumínio planos de tamanho 10 x 15 cm, espaçados entre si em uma distância de 25 mm e conectados a um transformador de alta tensão Ventilux 10 kV e frequência de 60 Hz. As amostras a serem revestidas são colocadas sobre o eletrodo inferior, em contato direto com este.

Uma bomba de vácuo (Vulkan Lokring VP-200) de  $\frac{3}{4}$  de HP, acoplada a um vacuômetro (CPS VG 200), controla a pressão interna do sistema. O precursor é colocado em um recipiente fora do reator e o controle da sua vazão do é feito por meio de uma válvula agulha. A Figura 12 mostra um esquema da montagem do equipamento.

**Figura 12 – Desenho esquemático do reator utilizado para deposição**

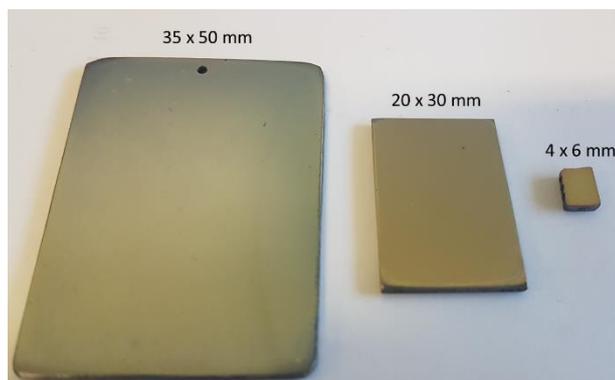


Fonte: Próprio autor

## 4.2 SUBSTRATO

### 4.2.1 Material

As deposições foram feitas em substratos de aço SAE 1020 de 2 mm de espessuras. A escolha deste material foi feita em razão de sua disponibilidade no laboratório e sua grande susceptibilidade à corrosão, facilitando a comparação de resultados nestes ensaios. Para todas as análises, exceto teste de adesão, os substratos foram lixados com lixas d'água de granulometria #100 até #1200 e posteriormente polidos com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , enxaguadas com etanol e secadas com ar quente. Para o teste de adesão os substratos não foram polidos para permitir uma leve rugosidade, ou seja, foram utilizados com o acabamento dado pela lixa #1200. Diferentes tamanhos de amostras foram cortados, de acordo com os testes realizados posteriormente à deposição, como mostra a Figura 13.

**Figura 13 – Amostras utilizadas para deposição**

Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 Limpeza do substrato

Previamente às deposições todos os substratos passaram por um pré-tratamento em plasma a ar no próprio reator durante 2 min com pressão inicial fixada em 500 mTorr. Esse procedimento foi realizado para garantir a eliminação de contaminantes e limpeza superficial do substrato.

#### 4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

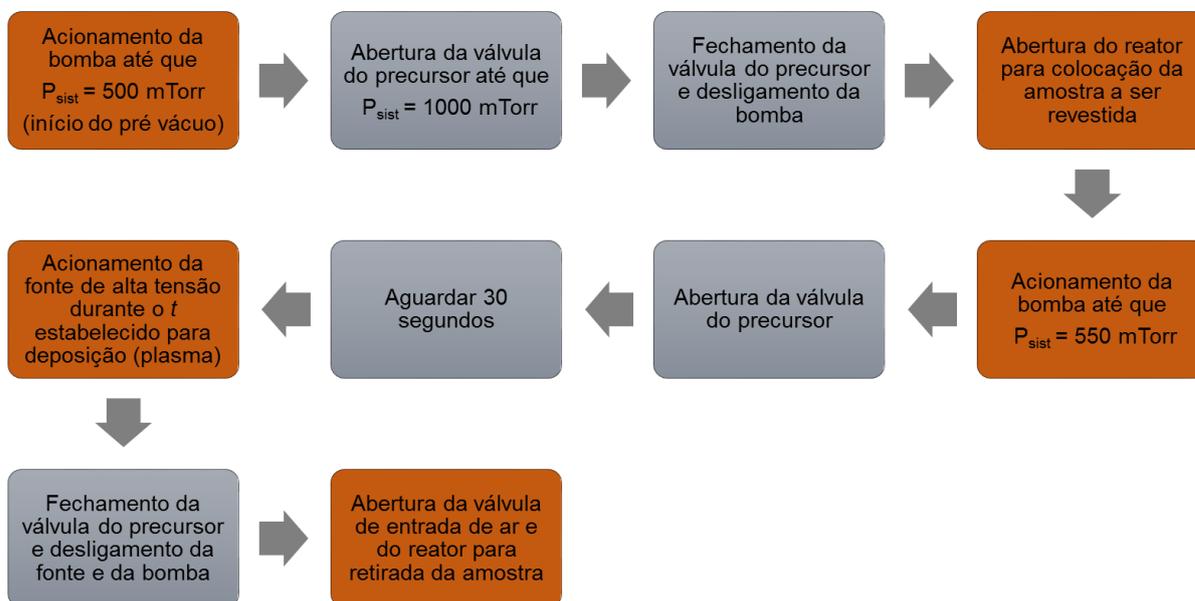
Os filmes polimerizados por plasma foram obtidos a partir do precursor HMDSO -ppHMDSO - (Aldrich,  $\geq 98\%$  de pureza, 10 ml) e também a partir de propano-2-ol (álcool isopropílico, 10 ml). Inicialmente, a bomba de vácuo é acionada até que a pressão interna no reator alcance 500 mTorr. A válvula do precursor é então aberta, até que a pressão no sistema atinja 1000 mTorr. Posteriormente, a válvula do precursor é fechada e a bomba é desligada. Este procedimento anterior à deposição é realizado para criar um pré-vácuo no sistema de alimentação, evitando um aumento abrupto de pressão na câmara do reator no início do processo de deposição, o que poderia prejudicar a estabilidade do plasma.

**Após a introdução da amostra, a bomba de vácuo é novamente acionada para que a deposição propriamente dita ocorra quando o sistema atingir 550 mTorr. Nesta pressão, a válvula do precursor é aberta durante 30 segundos e a fonte de alta tensão é acionada durante um determinado tempo, estabelecidos neste trabalho em 15, 30, 60 e 120 segundos, mantendo a taxa de alimentação de precursor constante.**

**Um fluxograma do procedimento de deposição está exposto na**

Figura 14.

**Figura 14 – Fluxograma do procedimento de operação do reator**



Fonte: Próprio autor

#### 4.4 FUNCIONALIZAÇÃO

Neste trabalho, após a deposição dos filmes, algumas amostras de HMDSO foram funcionalizadas durante 3 segundos em um plasma de  $O_2$  para modificação da superfície e comparação dos resultados de adesão obtidos, principalmente em relação às amostras apenas limpas à plasma, avaliando o comportamento da tensão superficial e da estrutura química da superfície.

#### 4.5 FOSFATIZAÇÃO

Para efeito comparativo, algumas amostras foram fosfatizadas. Após um desengraxe alcalino durante 5 min, as amostras foram imersas em um banho de fosfato de zinco (5%) em uma temperatura de  $90$  °C até que toda superfície fosse coberta com o fosfato (cerca de 4 min). Dentre os diversos tipos de banhos de fosfato utilizados na indústria (fosfato de ferro, manganês, zinco-cálcio) optou-se pela utilização deste banho devido sua fácil obtenção e sua excelente aderência à tintas.

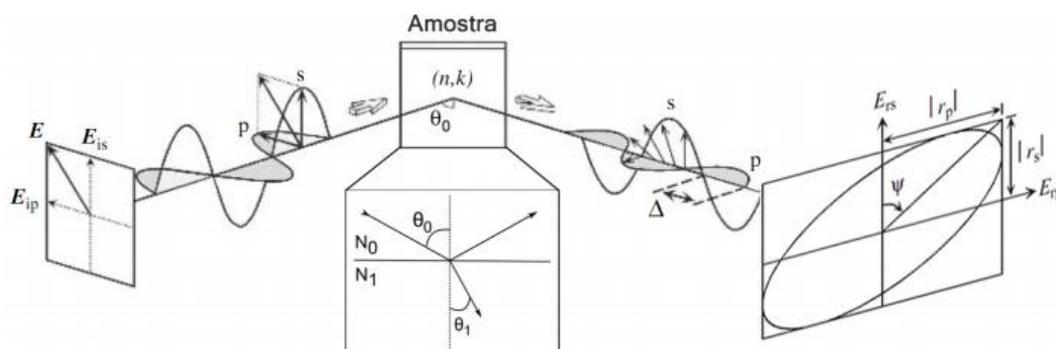
## 4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA

### 4.6.1 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica de medição óptica que caracteriza a reflexão (ou transmissão) da luz de amostras, medindo a mudança na luz polarizada após a reflexão. A mudança de fase ( $\Delta$ ) e a razão de amplitude ( $\Psi$ ) entre as polarizações paralela e perpendicular para a luz refletida, são medidas em função do comprimento de onda da luz ( $\lambda$ ) e do ângulo de incidência ( $\Phi$ ) (FUJIWARA, 2003; LIN et al., 2016).

Em um modelo típico, como mostrado na Figura 15, a luz incidente é linearmente polarizada e refletida com polarização elíptica, por isso o nome da técnica.

**Figura 15 – Princípio de medição da técnica de elipsometria**



Fonte: FERNANDES, 2010

A razão entre propriedades da amostra,  $r_p$  e  $r_s$ , ambas componentes da luz refletida polarizada, podem ser também parametrizadas por  $\Delta$  e  $\Psi$ , definindo a equação fundamental da elipsometria (AZZAM; BASHARA, 1977; FUJIWARA, 2003):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (5)$$

onde  $\rho$  é o parâmetro elipsométrico.

Para um sistema simples de apenas duas camadas, a partir da lei de Snell, o índice de refração é dado por (FERNANDES, 2010):

$$N_1 = N_0 \sin(\theta_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2(\theta_0)} \quad (6)$$

No entanto, nem todos os casos podem ter todos os parâmetros determinados como descritos acima. Para filmes finos, materiais com fraca absorção

de luz e transparente na região visível do espectro, é preciso um conhecimento prévio da estrutura do material, para que por estimativas iniciais as constantes ópticas sejam obtidas (OGIEGLO et al., 2015). Assim, o modelo de dispersão de Cauchy pode ser aplicado para obtenção de propriedades do material, como segue:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3} \quad (6)$$

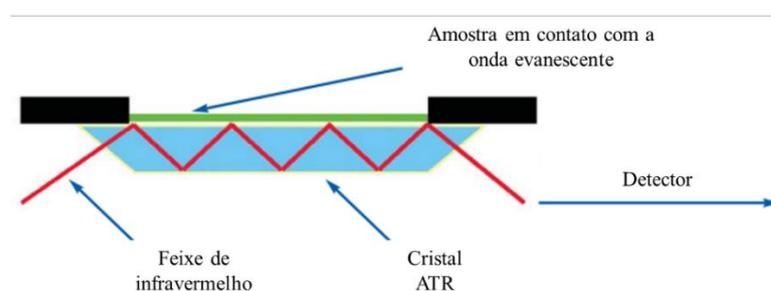
onde  $n$  é a parte real do índice de refração e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros definidos para cada caso.

Neste trabalho, as espessuras dos filmes foram obtidas utilizando este modelo de dispersão de Cauchy, estimando inicialmente os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$ , bem como a espessura aproximada, até que as curvas teóricas convergissem. Um elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E foi empregado, fixando o ângulo de incidência de  $75,11^\circ$  e a faixa espectral de 350nm à 750nm.

#### 4.6.2 ATR-FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural de polímeros. Em conjunto com a espectroscopia no infravermelho, a técnica de ATR (refletância total atenuada) permite que as amostras sejam examinadas diretamente no estado sólido ou líquido sem preparação adicional, por meio de um feixe de infravermelho direcionado para um cristal opticamente denso e com um alto índice de refração (Figura 16). Devido a isto, a técnica permite a análise de uma fina camada da superfície, ideal para filmes de pouca espessura.

**Figura 16 – Representação esquemática da técnica de ATR-FTIR**



Fonte: Adaptado de PERKINELMER, 2005

Neste trabalho, para identificação dos grupos funcionais presentes no filme formado, foi utilizado um equipamento de ATR-FTIR Vertex 70 – Bruker e os

espectros foram obtidos na faixa convencional de comprimentos de onda de infravermelho, compreendido entre 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . A identificação dos picos foi realizada através do software Essential FTIR.

#### 4.6.3 XPS

De forma a complementar a análise de FTIR a Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) também foi utilizada para obter informações químicas relevantes da superfície das amostras revestidas. Esta técnica consiste em excitar a amostra com uma fonte de raio-x e coletar os fotoelétrons emitidos por ela em um detector. Permite identificar quantitativamente os elementos químicos presentes na superfície, suas concentrações relativas e seus estados de oxidação (WAGNER, 2011). Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro Sphera – Omicron, com fonte de raio-x Al K $\alpha$  (1486,7 eV), pressão de  $8 \times 10^{-9}$  mbar e ângulo de incidência de 40°. O software CasaXPS foi empregado para a análise.

#### 4.6.4 Medição do ângulo de contato

A tensão superficial dos filmes, bem como as características hidrofóbicas ou hidrofílicas da superfície podem ser determinadas pela medição do ângulo de contato (WCA). Aqui, um goniômetro DAS 100 – Kruss, utilizando água destilada (5 $\mu\text{l}$ ) como líquido de referência foi empregado. As medições foram feitas em 3 pontos distintos das amostras.

#### 4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A interação entre elétrons e a superfície das amostras, permite que por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), sejam obtidas imagens topográficas com alta resolução quando comparadas à microscopia óptica. Para melhorar a relação entre sinal e ruído e conseqüentemente a resolução da imagem, uma coluna de elétrons do tipo *Fiel Emission Gun* – FEG (emissão de campo) pode ser utilizada. Diferentemente de fontes de filamento convencionais, o FEG não é um filamento térmico, mas os elétrons são expelidos de um campo elétrico muito mais potente, o que permite que o equipamento seja operado em tensões mais baixas (0,1 até 30 kV) e as imagens sejam ampliadas em até 500.000 vezes (CMM, [s.d.]).

Para obtenção das imagens topográficas dos filmes e informações qualitativas de suas composições para comparação com a técnica de XPS, um MEV-FEG Auriga

– Zeiss foi utilizado e um MEV JSM 6060 - JEOL. A voltagem foi fixada em 5kV para a análise no FEG e 10kV para o MEV, a distância de trabalho variou entre 5 e 5,6mm e a ampliação foi de até 15.000 vezes.

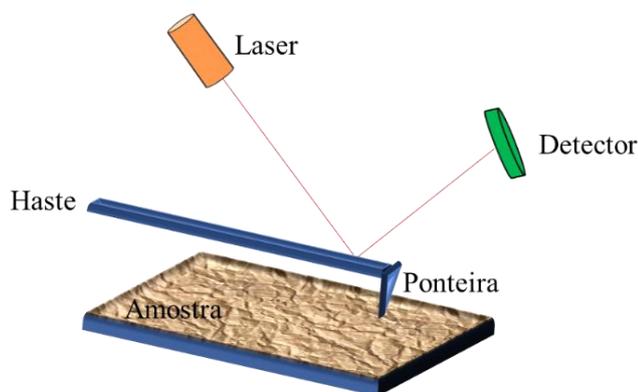
Acoplado ao equipamento MEV-FEG Auriga, um detector de raios-x característicos, conhecido por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), fornece informações qualitativas complementares para caracterização química das amostras.

#### 4.6.6 Microscopia de Força Atômica

Para informações topográficas ainda mais detalhadas a análise por Microscopia de Força Atômica (AFM) foi realizada. Este equipamento utiliza uma ponteira muito fina presa à uma haste, que se desloca nos três eixos varrendo a superfície da amostra, com a interação de átomos da ponteira e da superfície de forma atrativa ou repulsiva. Um feixe de laser é direcionado à haste e as deflexões causadas pelas ações de atração e/ou repulsão da amostra-ponteira causam pequenas mudanças na direção do feixe refletido que chegarão em um sistema de fotodetectores, que enviam as informações para um computador. Um esquema do princípio de funcionamento é ilustrado na Figura 17.

As rugosidades superficiais, bem como detalhes topográficos foram obtidos através de um AFM SPM-9500JR – Shimadzu. A varredura foi feita em uma área de 5 x 5  $\mu\text{m}$  e os valores foram obtidos pela média de 3 regiões diferentes. As definições das rugosidades calculadas estão descritas na Tabela 1.

**Figura 17 – Princípio de funcionamento do AFM**



Fonte: Próprio autor

**Tabela 1 – Definição das rugosidades obtidas por AFM**

Rugosidade	Definição
Ra	Rugosidade média
Ry	Altura máxima do pico
Rz	Média aritmética dos 5 valores de rugosidade parcial

Fonte: Próprio autor

#### 4.6.7 Potencial de circuito aberto

O comportamento eletroquímico foi monitorado através do potencial de circuito aberto (OCP), por meio de um potenciostato Metrohm Autolab, utilizando como eletrodo de referência Calomelano 3,5 mol L<sup>-1</sup> em uma solução de 0,05M de NaCl. O ambiente foi mantido em uma temperatura de 25°C e o monitoramento foi feito durante 4 horas. A aquisição dos dados foi realizada através do software NOVA 2.0. Optou-se pela solução nesta concentração para que o início da corrosão não ocorresse de forma muito acelerada, pois caso a concentração fosse maior, inviabilizaria o acompanhamento da redução de potencial, e ao mesmo tempo, caso a concentração fosse mais baixa, o início da corrosão poderia ser muito demorada, exigindo tempos maiores de monitoramento.

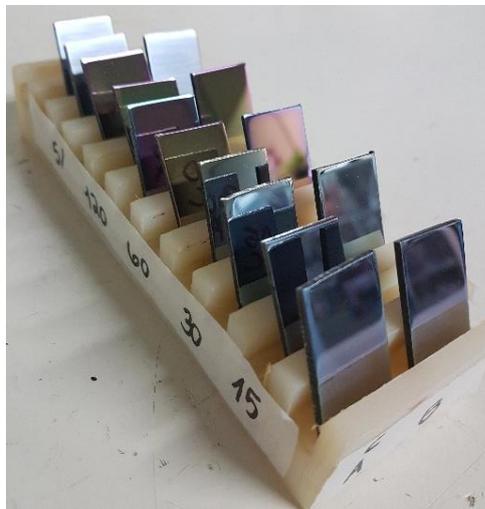
#### 4.6.8 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina (*Salt Spray*) permite avaliar o desempenho frente à corrosão em laboratório de produtos aplicados no campo em tempos muito mais curtos. Para isso, as amostras são submetidas à uma atmosfera muito mais agressiva do que o ambiente em que as peças e produtos seriam aplicadas. Apesar de não ser possível correlacionar o resultado obtido por névoa salina com o desempenho real do produto, este ensaio ainda é muito utilizado pela indústria, principalmente para especificar e avaliar revestimentos, pinturas e tratamentos químicos ou termoquímicos, sendo a especificação de “horas até a falha” primordial para a aceitação por parte do cliente final (GALVINFO CENTER, 2011).

Os ensaios aqui realizados foram baseados na norma NBR 8094 e ASTM B 117, portanto, as amostras foram pulverizadas com uma solução de 5% NaCl, temperatura da câmara controlada em 35°C ± 2°C e em posição inclinada em relação à superfície, conforme mostrado na Figura 18. Quando retiradas da câmara foram enxaguadas com água e avaliadas após 4 e 24 horas de ensaio. Os critérios de avaliação utilizados seguem uma escala de V0 à V5, sendo V0= sem indícios de

corrosão, e quanto maior o número maior a intensidade de corrosão, até que V5= corrosão na totalidade da amostra.

**Figura 18 – Amostras submetidas ao ensaio de névoa salina**



Fonte: Próprio autor

#### 4.6.9 Adesão à tinta

Para avaliar uma possível utilização dos filmes depositados como *primers* para pintura, o teste de *pull-off* foi realizado. Primeiramente, as amostras revestidas foram pintadas por imersão em tinta PPG Delfeet Branca base poliuretano, utilizando um elevador de discos MA 765, velocidade de descida e subida de 420 mm/min e tempo de imersão de 15 segundos. Após 3 dias de secagem da tinta, as *dollys* (14 mm) para o teste foram coladas com adesivo epóxi estrutural Loctite hysol E-20NS e mais 2 dias foram necessários para a secagem do adesivo.

O equipamento portátil PosiTest AT-A – DeFelsko utilizado para o teste é mostrado na Figura 19. As leituras comparativas da tensão de tração foram obtidas em MPa.

**Figura 19 – Equipamento utilizado para teste de adesão de tinta**



Fonte: DEFELSKO, 2017

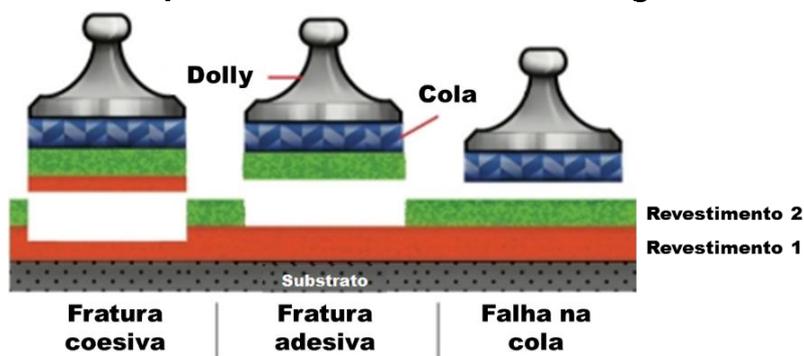
No ensaio de adesão à tinta a avaliação foi realizada nas amostras revestidas com ppHMDSO, nas respectivas funcionalizadas, em amostras revestidas com pplsopropanol, em amostras fosfatizadas e em amostras sem revestimento limpas com plasma. Para todos os casos, no mínimo 4 amostras foram avaliadas.

Após a conclusão do teste, além dos valores de tensão, é preciso observar também as superfícies das *dollys* e das amostras, de acordo com a norma ASTM D4541, a qual exige que a natureza da fratura também seja registrada nas seguintes condições:

- Fratura coesiva: ocorre no próprio revestimento;
- Fratura adesiva: ocorre na interface do revestimento com a *dolly* ou na interface entre revestimentos;
- Falha na cola.

Na Figura 20 é ilustrado cada tipo de falha:

**Figura 20 – Tipos de falha possíveis de serem obtidos segundo a ASTM D4541**



Fonte: Adaptado de STONE TUCKER INSTRUMENTS, 2011

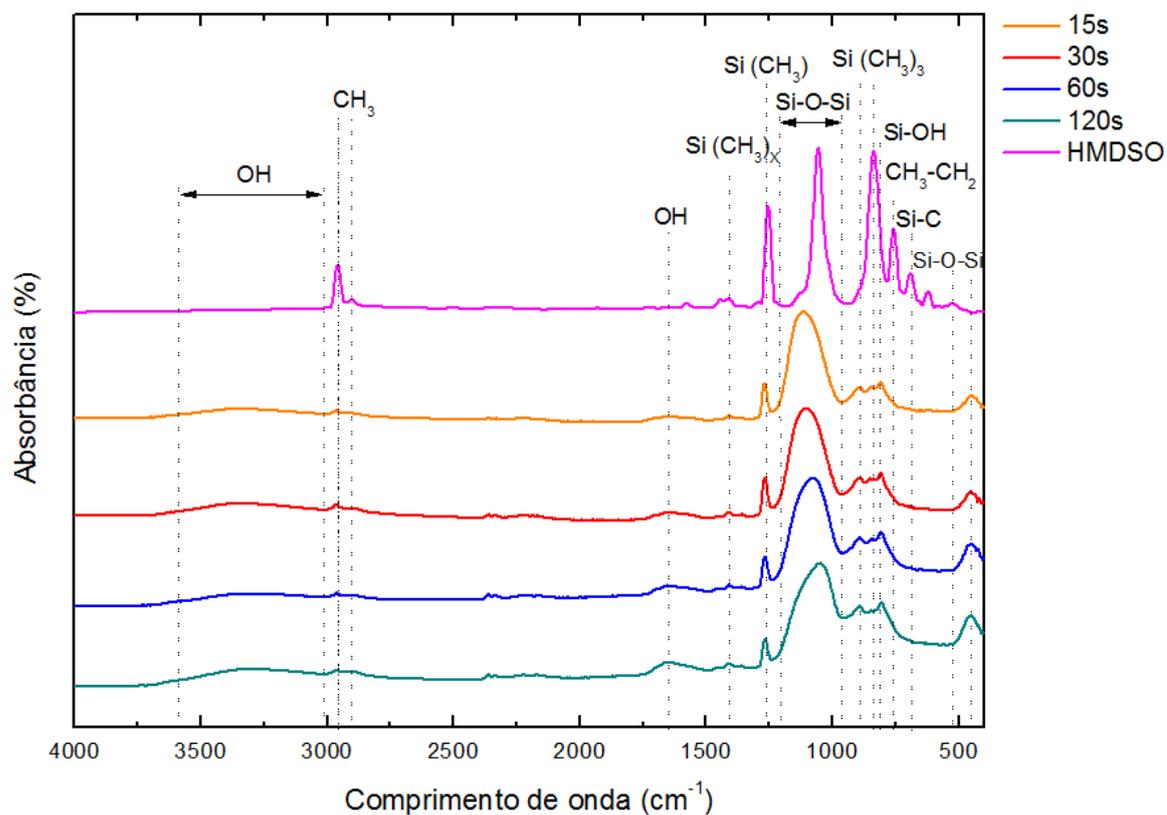
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FILMES DERIVADOS DE HMDSO

#### 5.1.1 Caracterização química

A Figura 21 mostra os resultados obtidos dos espectros de ATR-FTIR dos filmes sendo comparados ao espectro de HMDSO puro. Baseados na literatura (BATAN et al., 2010; GOUJON; BELMONTE; HENRION, 2004; LIU et al., 2013; VAUTRIN-UL et al., 2000), estes picos também estão indicados na Tabela 2, bem como seus modos vibracionais.

**Figura 21 – Espectros de ATR-FTIR do HMDSO e dos filmes ppHMDSO depositados sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio autor

**Tabela 2 – Picos de FTIR para o HMDSO e ppHMDSO**

Posição do pico (cm <sup>-1</sup> )	Grupo	Modo vibracional
3000-3600	OH*	Estiramento
2953	CH <sub>3</sub> **	Estiramento assimétrico
2900	CH <sub>3</sub> **	Estiramento simétrico
1652	OH*	Estiramento
1408	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Estiramento simétrico
1250-1265	Si-(CH <sub>3</sub> )	Estiramento simétrico
980-1230	Si-O-Si	Estiramento assimétrico
890	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *	Estiramento do Si-C e rotação do CH <sub>3</sub>
845	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> **	Estiramento do Si-C e rotação do CH <sub>3</sub>
805	Si-OH*	Estiramento
756	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> **	
689	Si-C**	Estiramento
520	Si-O-Si**	Estiramento simétrico
447	Si-O-Si*	Estiramento simétrico

OBS: \*picos encontrados somente nos filmes (ppHMDSO)

\*\*picos encontrados somente no HMDSO

Fonte: Próprio autor

É possível observar que uma grande parte dos principais grupos funcionais presentes no precursor estão presentes no filme depositado, como os grupos de Si-CH<sub>3</sub> (1408 cm<sup>-1</sup>, 1264 cm<sup>-1</sup>, 845 cm<sup>-1</sup>) e principalmente Si-O-Si (980 - 1230cm<sup>-1</sup>). A forte banda de absorção no espectro de HMDSO puro em 1054 cm<sup>-1</sup> é devido à vibração de estiramento assimétrico do Si-O-Si e a vibração de estiramento simétrico correspondente resulta em uma fraca banda de absorção em 520 cm<sup>-1</sup>. Observando o espectro de ppHMDSO, a banda de absorção mais ampla encontra-se em comprimentos de onda entre 980 e 1230 cm<sup>-1</sup>, e a banda mais fraca em 447 cm<sup>-1</sup> (WALKER et al., 2000). O que ocorre é que estes picos mais característicos não ficam tão acentuados nos filmes ppHMDSO devido a alta fragmentação das moléculas, portanto, eles são rearranjados após a dissociação por plasma e podem ser deslocados de suas posições de origem, o que é bem evidente principalmente com a banda de absorção do Si-O-Si, que desloca-se ligeiramente para números de onda mais altos em comparação ao HMDSO puro e à medida que o tempo de deposição aumenta. Segundo Grill e Neumayer (2003) este deslocamento da posição do pico também é relacionado à mudança de característica das ligações,

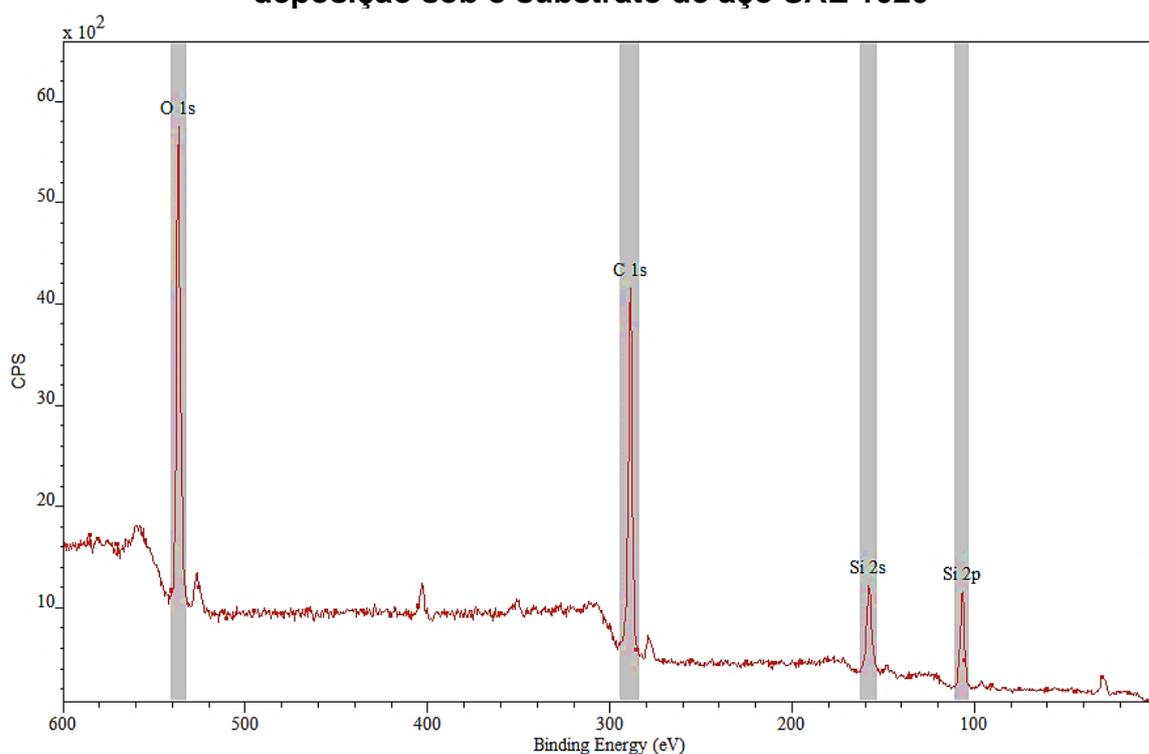
como o comprimento e o ângulo da ligação, e que esta variação não é trivial, mas sim dependente de cada sistema. A menor definição dos picos também indica uma quebra na homogeneidade das ligações do precursor, o que pode ser associado às altas reticulações características dos filmes formados por polimerização à plasma.

Grupos metila  $\text{CH}_3$  ( $2953\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $756\text{ cm}^{-1}$ ) claramente não são observados nos espectros de ppHMDSO, sugerindo que a quantidade de carbono é significativamente reduzida durante a deposição. Kim (1997) afirma que a ligação Si- $\text{CH}_3$  pode ser dissociada tanto por quebra na ligação Si-C como na ligação C-H, portanto, há maior possibilidade do C não ser rearranjado, mas sim removido do sistema. Por sua vez, Si e H ficariam disponíveis para formar ligações com O. Conforme Wang; Zhang e Shen (2006), a energia de ligação Si-C (4,6 eV) e C-H (3,5 eV) é mais baixa que a energia de ligação do Si-O (8,3 eV), portanto, a ligação Si- $\text{CH}_3$  é facilmente quebrada com o impacto dos elétrons no plasma, e a ligação Si-O-Si tem maior possibilidade de ser mantida. Desta forma, como pode ser observado pelos espectros, alguns grupos oxigenados são incorporados à estrutura dos filmes ppHMDSO: OH ( $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$  e  $1652\text{ cm}^{-1}$ ) e Si-OH ( $805\text{ cm}^{-1}$ ). Estes grupos formam-se tipicamente de reações com o oxigênio residual no sistema ou após a exposição atmosférica das amostras (GOUJON; BELMONTE; HENRION, 2004; WANG; ZHANG; SHEN, 2006).

No estudo de Zanini et al. (2005), filmes "*SiO<sub>2</sub>-like*" foram obtidos com o acréscimo do tempo. Segundo este estudo, há uma diminuição dos grupos  $\text{CH}_3$  diretamente ligados aos átomos de Si, ou seja, diminuição das ligações Si- $\text{CH}_3$  relativamente ao total de  $\text{CH}_x$ . Como discutido anteriormente, esta constatação também foi feita neste trabalho, porém, para todos os filmes depositados (15, 30, 60 e 120 segundos) os espectros mostram-se muito similares entre si. Relativo à isto, se fizermos uma comparação direta do filme depositado por 15 e por 120 segundos, é possível observar que para o filme de 120s a banda principal de Si-O-Si é levemente deslocada para direita e a banda secundária é mais acentuada, no entanto, os outros picos permanecem praticamente inalterados, sugerindo que o tempo de deposição não exerceu grande influência na composição dos filmes formados. Provavelmente, caso os tempos fossem mais prolongados, na ordem de minutos, como observado por Zanini et al. (1~10 minutos), esta diferença seria mais visível, uma vez que o maior tempo de exposição ao plasma resulta em maior fragmentação das moléculas.

A presença de silício, carbono e oxigênio no filme formado pode ser confirmada pelo espectro de XPS do ppHMDSO depositado por 120 segundos, mostrado na Figura 22. Este espectro é apresentado pois foi o que apresentou melhor definição dos picos, facilitando a identificação. As porcentagens atômicas de Si, C e O, são de 21,18%, 51,22% e 27,6% respectivamente, correspondendo neste caso a uma estrutura  $\text{SiO}_{1.3}\text{C}_{2.4}$ . Para as amostras depositadas em tempo menor foi possível observar que estas composições sofrem uma leve alteração, diminuindo em no máximo 3% a quantidade de Si e O, e aumentando a quantidade de C, índice pouco expressivo, porém dentro do esperado devido aos baixos tempos de deposição.

**Figura 22 – Espectro de XPS do filme ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020**



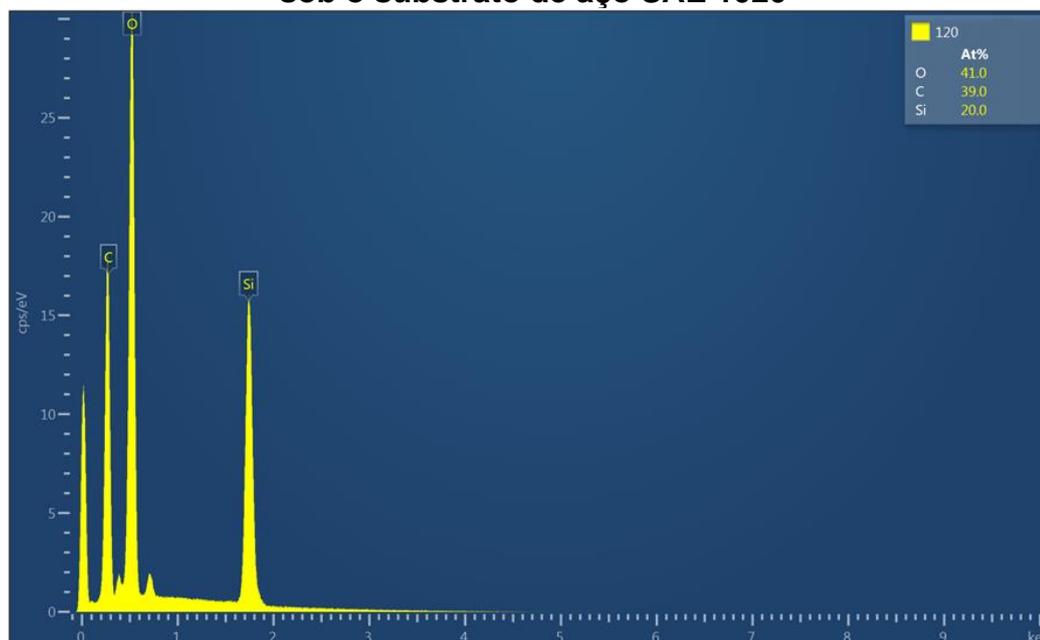
Fonte: Próprio autor

De fato, como se pode observar pelos dos espectros de FTIR, a quantidade de C diminui com o aumento do tempo de exposição ao plasma. Porém, a quantidade total de C na superfície nestas análises de XPS devem ser observadas com muita atenção. Segundo Nisol e Reniers (2015) e Crist (2007), apesar da técnica de XPS ser uma ferramenta muito usada para caracterização de superfícies, possui algumas peculiaridades que devem ser consideradas. Quando a amostra é

exposta ao ar, mesmo que por curtos períodos, haverá sinal significativo de C devido à contaminação por adsorção de hidrocarbonetos na superfície oriundos do ar, já que a profundidade de penetração da análise XPS é muito baixa (em média na ordem de 10 nm). No entanto, esta quantidade de C espúrio nunca foi determinada definitivamente por método analítico, além de ser fortemente dependente da natureza química do substrato. Outro elemento contaminante encontrado no filme é o Nitrogênio (398,6 eV). No entanto, como ele está presente no ar residual e a condição de vácuo não ser perfeita, portanto, a sucção da bomba não é suficiente para eliminá-lo, devido às suas concentrações muito baixas (~1,5%) sua presença foi desconsiderada na análise. Como o átomo de Hidrogênio possui uma seção transversal muito pequena para foto emissão do seu orbital 1s, e é difícil de compartilhar seu único elétron em compostos formadores, sua detecção por XPS é impossível (STOJILOVIC, 2012).

A necessidade de uma análise mais crítica em relação aos valores obtidos surge com a incompatibilidade de resultados comparado à literatura (BATAN et al., 2010; BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; MOBARAKEH; JAFARI; FARZANEH, 2018; WADY, 2015), em que a quantidade de carbono é em torno de 40%. Utilizando outras amostras, mas também depositadas durante 120 s, a análise de EDS (Figura 23) apesar de ser uma análise qualitativa, fornece informações um pouco mais compatíveis com a literatura, com porcentagens atômicas correspondentes a 20%, 39% e 41% para o Si, C, e O respectivamente. Utilizando baixa tensão (5kV) foi possível excitar as linhas de emissão apenas do C, O e Si, sem excitar as linhas de emissão do Fe do substrato, as quais poderiam interferir na análise caso elas estivessem sobrepostas às de outros elementos.

**Figura 23 – Análise de EDS do filme ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio autor

A diferença entre valores obtidos em ambas análises pode estar relacionada com a profundidade de penetração avaliada em cada situação. Tipicamente, a técnica de EDS permite que uma camada de maior profundidade sejam analisadas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007), portanto, contaminações superficiais podem ter pouca interferência.

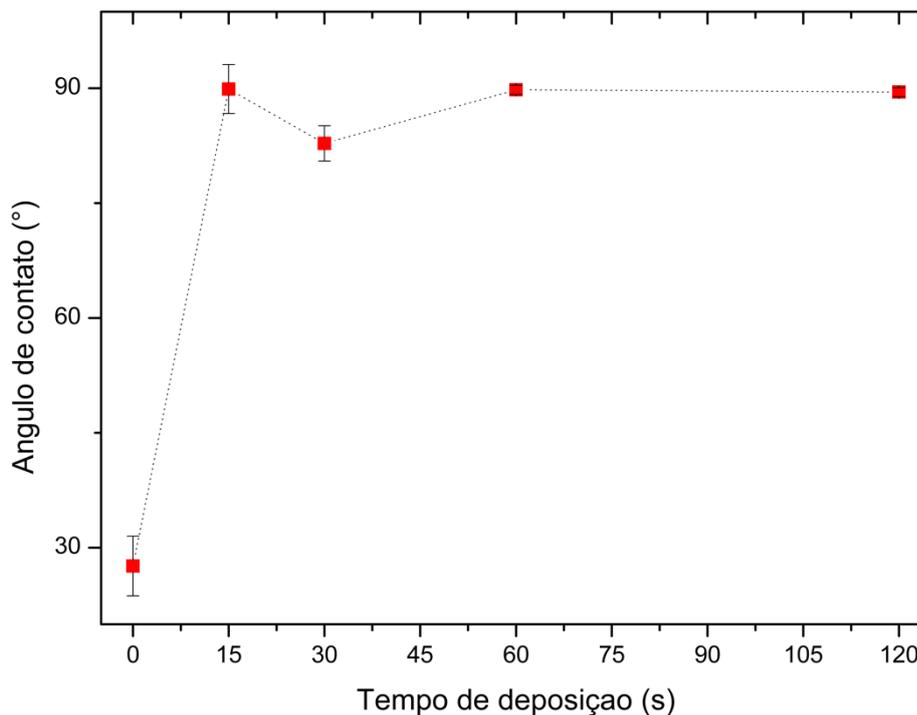
A Tabela 3 apresenta os valores de ângulo de contato observados dos filmes ppHMDSO em comparação com uma amostra sem revestimento, submetida apenas a uma limpeza a plasma por 2 min. A evolução destes valores pode ser acompanhada graficamente pela Figura 24.

**Tabela 3 – Valores médios obtidos para o ângulo de contato dos filmes ppHMDSO depositados sob o substrato de aço SAE 1020**

Sem revestimento	15 s	30 s	60 s	120 s
27,6±3,9°	89,9±3,2°	82,8±2,3°	89,8±0,6°	89,5±0,6°

Fonte: Próprio autor

**Figura 24 – Análise de ângulo de contato em função do tempo dos filmes ppHMDSO**



Fonte: Próprio autor

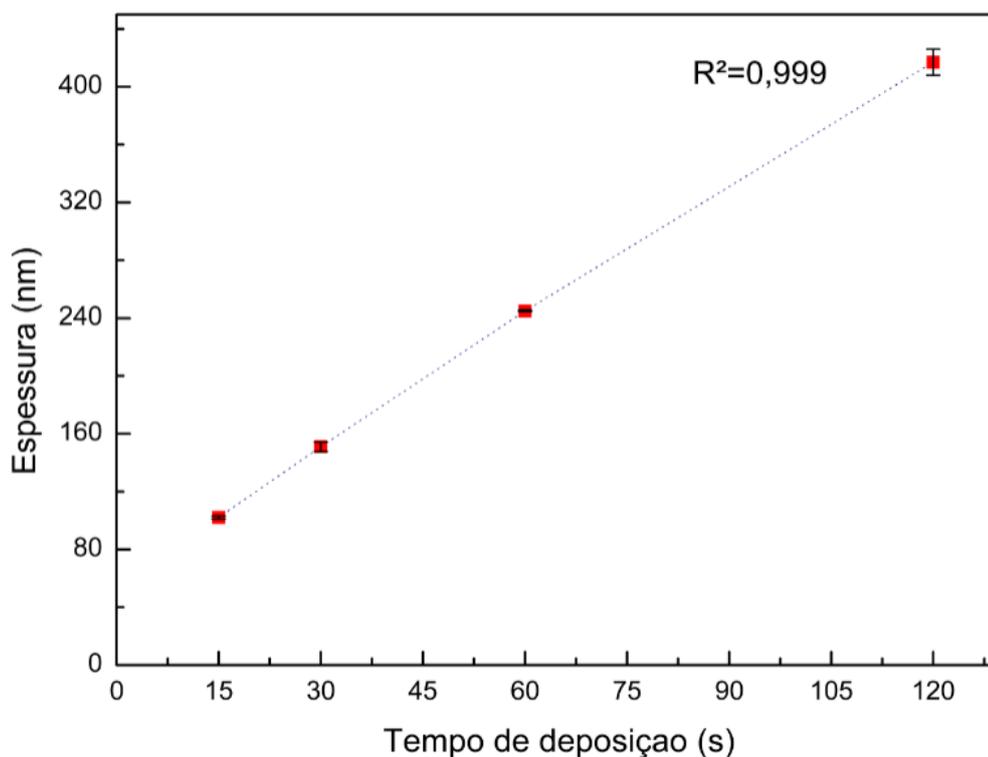
Inicialmente, quando o substrato é somente limpo por plasma, apresenta um caráter indiscutivelmente hidrofílico, ressaltando a efetividade deste processo de limpeza em reduzir contaminantes superficiais. A partir do início da deposição, mesmo com tempos curtos (15s) é possível observar um aumento nos valores obtidos. Esta característica de maior hidrofobicidade ocorre devido à presença de grupos orgânicos Si-CH<sub>3</sub> nos filmes formados (ZHOU et al., 2012; ZIARI et al., 2013), porém a presença de Si-OH, como pode ser confirmada pela análise de FTIR, não permite que o ângulo de contato seja muito elevado, uma vez que este grupo é tipicamente hidrofílico (AQUINO, 2006; PIHAN; TSUKRUK; FÖRCH, 2009). No entanto, estes valores sugerem que o revestimento em estudo tem potencial para aplicações protetoras contra corrosão por exemplo, pois quanto menor a molhabilidade (maior WCA), menor também é a afinidade com o eletrólito.

Apesar de que as análises indicam uma redução na quantidade de C à medida que o tempo de deposição aumenta, esta redução não é significativa para afetar a molhabilidade dos filmes. Portanto, as semelhanças dos resultados sugerem que todos os filmes depositados apresentam uma estrutura molecular similar, independentemente do tempo de deposição e espessura dos filmes.

### 5.1.2 Espessura e taxa de deposição

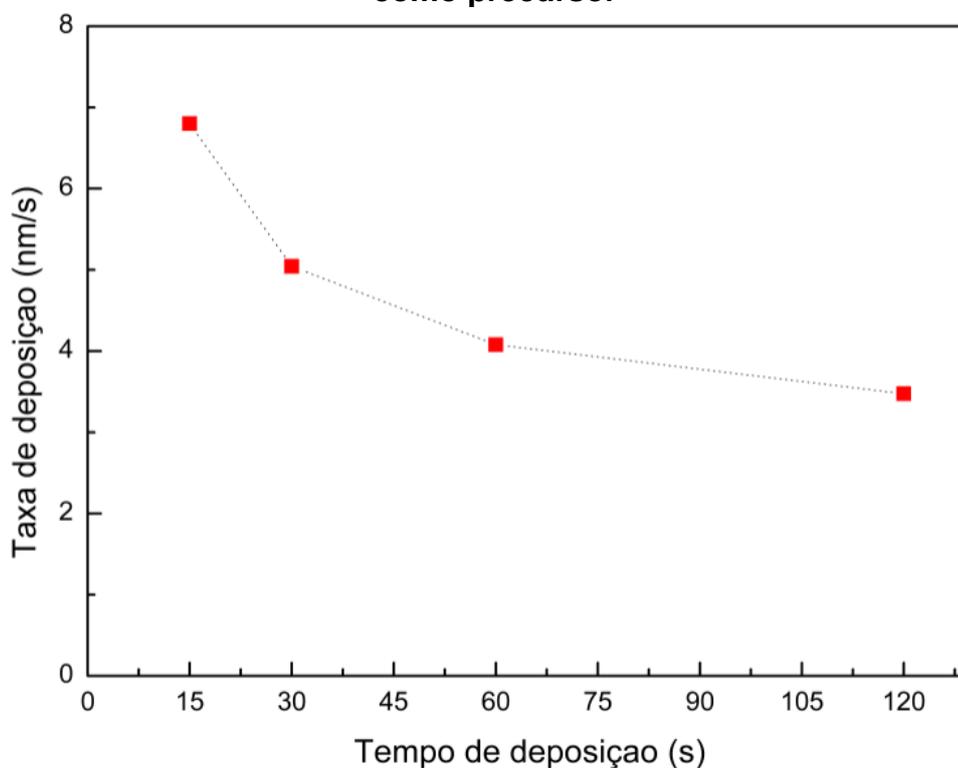
As medidas de espessura realizadas imediatamente após o processo de deposição mostram uma relação aproximadamente linear ( $R^2=0,999$ ) entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição, conforme pode ser visto na Figura 25. Inicialmente, o sistema se encontra saturado de precursor, pelo fato de ele estar sendo admitido sem que o plasma esteja acionado, para que a pressão alcance o valor desejado. Deste modo, com 15 segundos de deposição já é possível obter valores de espessura na ordem de  $102 \pm 0,994$  nm, ou seja, esta saturação inicial de precursor resulta em alta taxa de deposição, o que significa que grande parte das moléculas do precursor são fragmentadas, rearranjadas e imediatamente depositadas no substrato. A taxa de deposição é mostrada na Figura 26.

**Figura 25 – Variação da espessura dos filmes depositados sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando HMDSO como precursor**



Fonte: Próprio autor

**Figura 26 – Variação da taxa de deposição dos filmes sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando HMDSO como precursor**



Fonte: Próprio autor

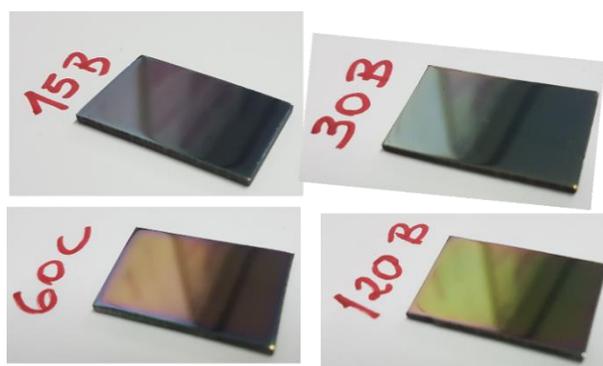
A maior quantidade de precursor disponível no início do processo pode justificar a maior taxa de deposição nos primeiros segundos (6,67 e 5,04 nm/s com 15 e 30s, respectivamente), devido ao sistema admitir precursor durante 30 segundos sem que o plasma esteja acionado, apenas para que a pressão se estabilize (como já visto na

Figura 14), porém, como a taxa de alimentação do precursor é mantida constante e o fluxo de extração da bomba de vácuo ser superior ao fluxo de admissão do precursor, pode-se supor que com tempos maiores a taxa de deposição atinja um valor estacionário. Extrapolando o comportamento do sistema, essa condição deve ocorrer acima de 120 segundos de deposição, uma vez que para 60 e 120 segundos, a taxa de deposição já apresenta valores de respectivamente 3,85 e 3,27 nm/s. Assim, empregando os parâmetros de deposição e as condições descritas acima, a maior espessura de filme atingida foi de  $417 \pm 8,970$  nm com 120 segundos de deposição. Para Ziari et al. (2013) e Choudhury et al. (2010) a taxa de deposição obtida foram bem inferiores ao aqui

encontrado, sugerindo que a própria maneira de admissão do precursor pode acarretar em mudanças no comportamento do crescimento dos filmes. Em ambos casos dos autores citados, não foi realizado um “pré-vácuo” no recipiente do precursor, porém, bombas de maior capacidade foram utilizadas para manter a pressão estável dentro do reator. Além disto, variações na potência aplicada também provocaram alterações na taxa de deposição dos filmes.

O aumento na espessura do revestimento também pode ser acompanhado, de maneira qualitativa, através na mudança de coloração na superfície das amostras, conforme mostrado na Figura 27. No início do processo as amostras assumem coloração mais azulada, posteriormente retornam à coloração cinza. Aumentando o tempo de deposição, a superfície passa para a cor roxa e depois amarelada. A mudança na coloração é explicada pelos fenômenos de interferência ótica. Segundo Diamanti, Del Curto e Pedefferri (2008), quando a luz branca é irradiada, apenas uma parte dos fótons incidentes na superfície é refletida, outra sofre refração pelo filme para posteriormente também ser refletida na superfície. Portanto, essas duas contribuições levam à interferência de dois comprimentos de onda, e como resultado, a aparência de cores na superfície, que sofre alterações à medida que a espessura do filme aumenta.

**Figura 27 – Mudança de coloração na superfície das amostras após a deposição de ppHMSO sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio Autor

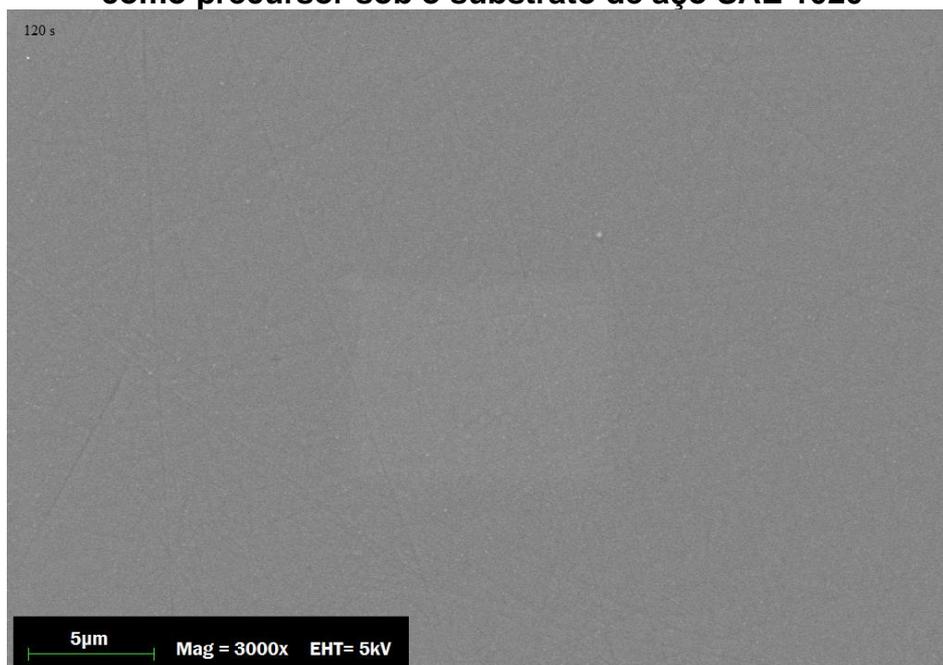
Comparativamente ao processo de obtenção de filmes por sol-gel, o tempo total demandado para obter espessuras nessa ordem em geral são muito maiores. Isto porque, mantida a solução com a mesma concentração, a adsorção dos silanos ao substrato a ser revestido é praticamente instantânea através de pontes de

hidrogênio, ou seja, o tempo de imersão do substrato pouco influencia na espessura da camada. Portanto, para obter maiores espessuras é necessário realizar repetidamente a imersão + cura para que as reações de condensação possam ocorrer, até que se chegue à condição desejada, um processo que pode demorar até várias horas (BERTOL, 2019; CAMARATTA, 2007; MUDRY, 2015).

### 5.1.3 Caracterização morfológica

A deposição de HMDSO em diferentes tempos resultou em um revestimento homogêneo, sem partículas de inclusão e sem defeitos aparentes em sua estrutura na magnificação utilizada (3000x), como poros, deslocamento e regiões falhas de deposição, como mostrado na Figura 28. Essas características são típicas de filmes depositados por plasma.

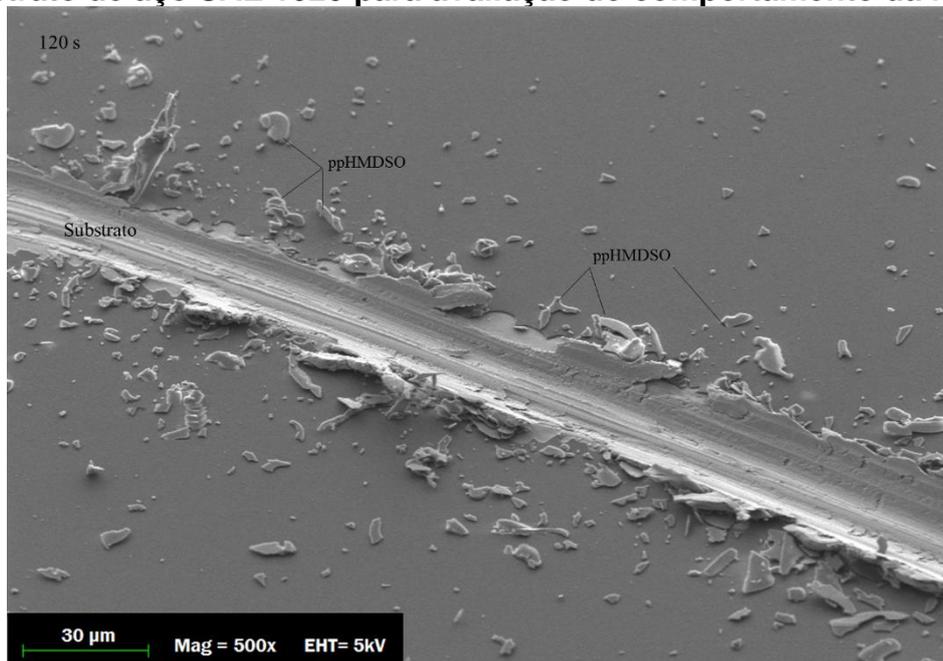
**Figura 28 – Imagem superficial do filme obtido após 120s empregando HMDSO como precursor sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio autor

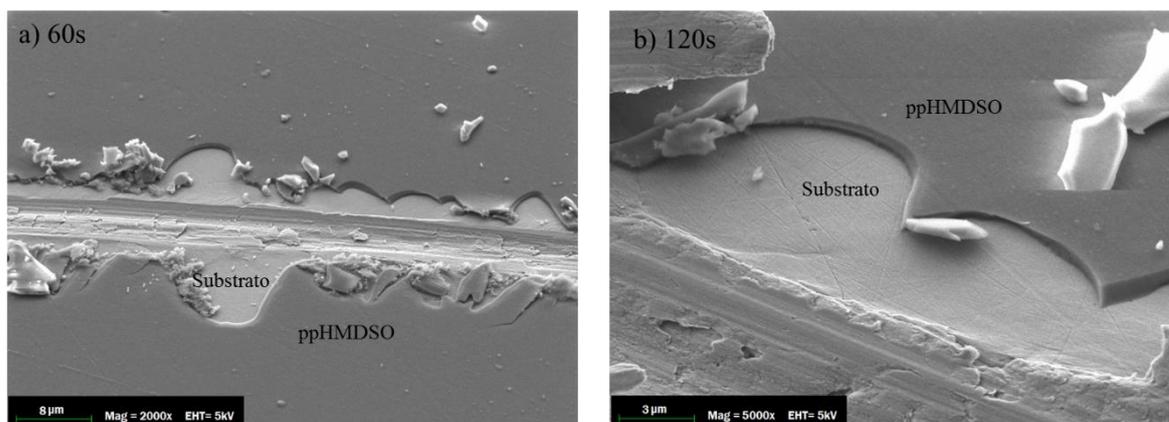
Propositalmente, um risco foi feito na superfície do revestimento para avaliar sua fratura característica. Esse processo pode ser acompanhado pela Figura 29 e o detalhe da interface entre o substrato e o revestimento é mostrado na Figura 30.

**Figura 29 – Risco no ppHMDSO obtido após 120s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020 para avaliação do comportamento da fratura**



Fonte: Próprio autor

**Figura 30 – Detalhe da interface substrato SAE 1020/filme ppHMDSO**



Fonte: Próprio autor

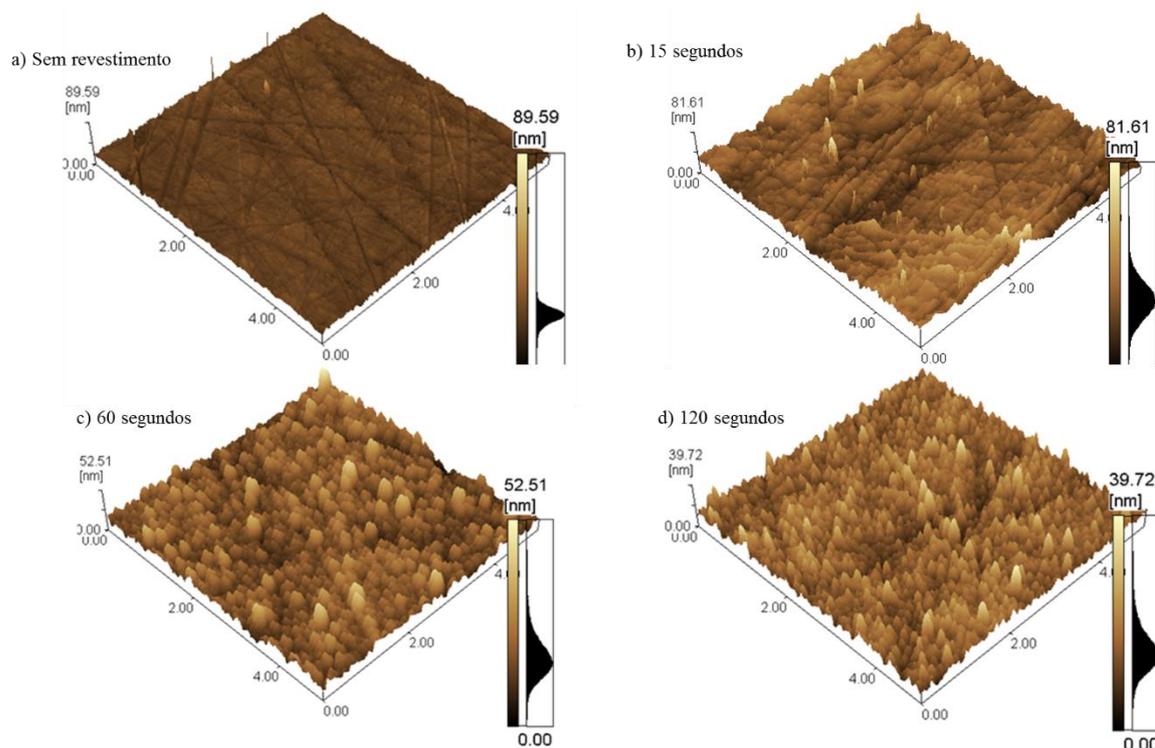
É possível observar que trata-se de uma fratura tipicamente frágil. Ocorre delaminação do revestimento que não apresenta continuidade, portanto, exibe característica amorfa sem planos de clivagem. A região afetada não fica limitada apenas à área do arranhão, indicando que a adesão do revestimento ao substrato pode ser afetada na presença de eventuais esfoliações. Não foi encontrado na literatura imagens de fraturas de filmes de HMDSO para comparação, porém se acredita que este comportamento é devido à presença de alguns grupos oxigenados

(Si-O-Si e Si-OH) (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; RAU; KULISCH, 1994; ZHOU et al., 2012), caracterizando revestimentos com propriedades próximas às da sílica, em que a literatura refere-se a revestimentos “*SiO<sub>x</sub>-like*”, apresentando elevado teor de ligações Si-O-Si e Si-OH em sua estrutura.

Revestimentos híbridos a base de HMDSO obtidos pela deposição em atmosfera contendo oxigênio foram obtidos por Walker et al. (2000), Benítez et al. (2000) e Schneider et al. (2009). Nestes trabalhos uma baixa razão O<sub>2</sub>:HMDSO promove a formação de filmes orgânicos, por sua vez mais macios e consequentemente filmes com alta recuperação elástica, devido à grande quantidade de grupos CH. O aumento da concentração de O<sub>2</sub> leva à oxidação destes grupos e a formação de filmes mais inorgânicos, de maior dureza e por consequência frágeis. No caso deste trabalho, não ocorre a adição proposital de O<sub>2</sub> no sistema e ele é incorporado ao filme polimerizado pela fragmentação do precursor e pelo oxigênio residual no sistema, bem como dessorvido das paredes e eletrodos do reator (CECH et al., 2007), mais uma vez provando que a condição de vácuo não é suficiente para remover uma quantidade satisfatória de O<sub>2</sub> para formação de filmes orgânicos. Portanto, os filmes aqui formados se assemelham a filmes com razão 1:2 ~ 1:3 obtidos pelos autores citados acima, ou seja, nem filmes completamente orgânicos, nem filmes completamente inorgânicos, mas sim filmes híbridos. Esta condição confirma-se conjuntamente pela análise de FTIR, medição de ângulo de contato e imagens de FEG.

A imagem com maior magnificação da interface (Figura 30 b) ainda mostra que o filme se deposita de forma a nivelar os defeitos do substrato, neste caso os riscos de polimento. Esta contatação também pode ser feita pelas imagens de AFM, mostradas na Figura 31, que compara o substrato sem revestimento e o substrato revestido por 60 e 120 segundos. Em uma escala nanométrica, observamos que os filmes depositados apresentam valores de rugosidade média extremamente baixos. Os valores de rugosidade média (Ra), média dos 5 valores de rugosidades parciais (Rz) e altura máxima do pico (Ry) são apresentados na Tabela 4. Devido ao alto ruído obtido nas imagens, não foi possível acompanhar a transição pela amostra depositada por 30 segundos e por isso, não foi apresentada aqui.

**Figura 31 – Imagens obtidas por AFM do substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e com a presença de filmes ppHMDSO**



Fonte: Próprio autor

**Tabela 4 – Valores de rugosidade obtidos por AFM para os filmes ppHMDSO**

Amostra	Ra (nm)	Rz (nm)	Ry (nm)
Sem revestimento	2,6±0,2	23,7±3,2	89,3
15 segundos	5,1±0,2	37,3±2,8	76,9
60 segundos	4,0±0,1	26,7±6,1	52,4
120 segundos	3,1±0,2	21,4±4,1	39,6

Fonte: Próprio autor

Apesar da pouca diferença de rugosidade entre amostras com e sem revestimento, é possível observar uma mudança significativa de morfologia entre o substrato e o filme depositado. O filme apresenta uma textura própria, diferentemente do substrato, o qual apresenta nitidamente os riscos deixados pelo polimento. Constata-se que a rugosidade média aumenta devido a presença de revestimento quando comparado ao substrato apenas polido, porém quanto maior o tempo de deposição, a tendência é que ela diminua, o que se confirma também através dos valores de rugosidade parciais. Pandiyaraj et al. (2017) constataram um fato semelhante, mesmo para diferentes potenciais de aplicação do plasma (300, 400 e 500V).

Esta morfologia que parece apresentar partículas esféricas na superfície também foi observada por Zhou et al. (2012) na deposição em atmosfera de Ar/O<sub>2</sub>/HMDSO. Segundo eles, esta formação é relacionada com a reatividade de espécies de Oxigênio. No entanto, como no presente trabalho não há a adição de oxigênio, mas ele está presente apenas de forma residual, esta característica não é tão acentuada.

Segundo Ohring (2002), todos os processos que abrangem transformações de fase, incluindo a formação de filmes por meio do plasma, envolvem os processos de nucleação e crescimento. Inicialmente, no estágio de nucleação, um número suficiente de átomos ou moléculas de vapor se condensam e aderem-se ao substrato em uma distribuição em forma de pequenas ilhas, por camadas, ou uma mescla entre ambos. No caso do ppHMDSO, a evolução morfológica do filme se assemelha ao mecanismo de crescimento de Volmer-Weber, onde a nucleação ocorre por meio de ilhas em diferentes orientações. Mediante deposição adicional, a densidade das ilhas aumenta até que o filme torna-se contínuo por meio da coalescência das ilhas. Este modo de crescimento ocorre quando átomos ou moléculas do filme possuem mais afinidade um ao outro do que ao substrato (FLORO et al., 2002; OHRING, 2002). Dessa forma, a rugosidade inicial do filme é mais alta e com o decorrer da deposição a superfície tende a suavizar, até que toda superfície esteja uniforme e o processo de formação de ilhas volte a ocorrer, havendo uma periodicidade nesse fenômeno. Supõem-se que devido ao tempo de exposição e à não suavização completa da superfície, essa segunda formação de ilhas não ocorreu nos filmes ppHMDSO, semelhante ao que foi estudado por Micheltore et al. (2011) na polimerização à plasma de aminas. Porém, esse modo de crescimento é bem visível na deposição de politiofeno obtida por Hwang et al. (2015).

#### **5.1.4 Pós tratamento com O<sub>2</sub>**

A funcionalização da superfície através da adição de grupos oxigenados aumentou a molhabilidade dos filmes, como já descrito por outros autores (PIHAN; TSUKRUK; FÖRCH, 2009; WADY, 2015). Este procedimento foi realizado com a intenção principal de alcançar valores de ângulo de contato semelhantes ao das amostras quando submetidas somente à limpeza por plasma, para comparar a efetividade de ambos em teste de adesão, que será apresentado posteriormente.

Diversos tempos foram testados para que esta propriedade fosse atingida, contudo, apenas 3 segundos já foram suficientes para tornar a superfície superhidrofílica, ou seja, menor de  $10^\circ$ . Este tempo foi selecionado pois, além de diminuir o ângulo de contato, ele minimiza danos aos filmes, não permitindo que os processos de *sputtering* ou *etching* se sobressaíssem. Para confirmar isto, as espessuras foram medidas imediatamente após a funcionalização e, para os quatro tempos de deposição, a diferença de espessura final foi de 3 nm para cada filme. Segundo Wady (2015) esses resultados são possíveis devido à pequena espessura da camada superficial que é afetada pelo plasma de  $O_2$  comparado à totalidade da espessura do filme, portanto, não há alteração significativa na composição química do filme em camadas mais profundas.

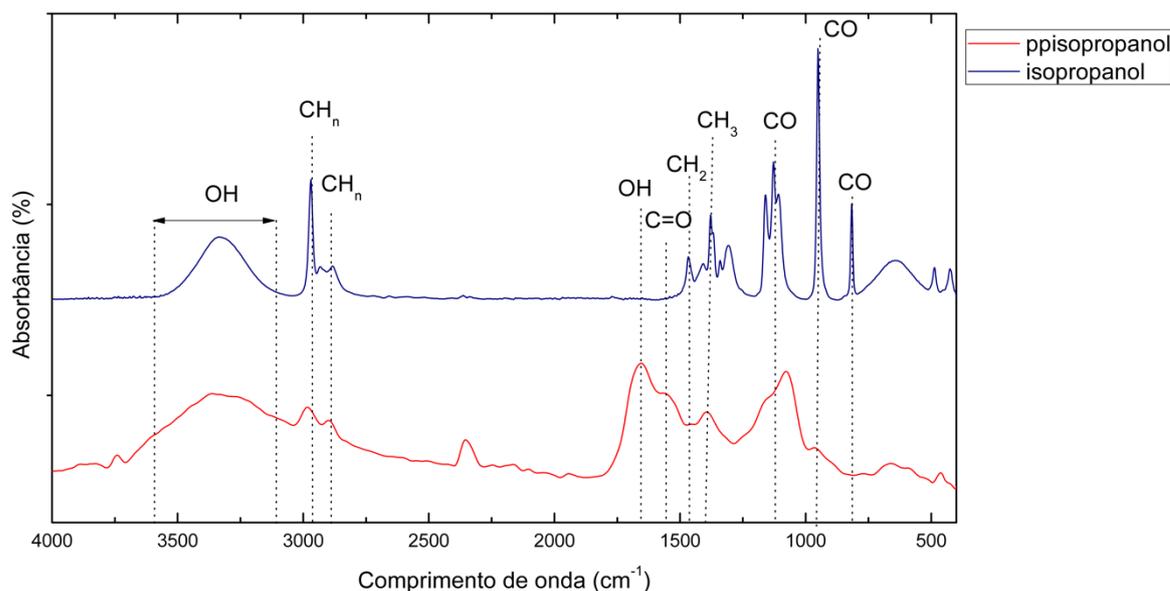
## 5.2 FILMES DERIVADOS DE ISOPROPANOL

Filmes finos orgânicos foram depositados empregando o isopropanol como precursor, pois originam filmes com elevado teor de grupos oxigenados e, em consequência, apresentam baixos ângulos de contato, permitindo assim uma comparação entre composição e tensão superficial dos revestimentos e sua influência na adesão de substratos.

### 5.2.1 Caracterização química

A caracterização química dos filmes pplsopropanol foi realizada apenas por ATR-FTIR, devido aos filmes serem compostos basicamente por C, H e O. A análise foi feita com os filmes depositados nos 4 tempos, porém, os espectros obtidos para os tempos de 15 e 30 segundos de deposição tiveram pouca definição dos picos e por isso não estão aqui apresentadas. É muito provável que isso deve ter acontecido em razão da baixa espessura dos filmes. Os espectros dos filmes depositados por 60 e 120 segundos mostraram-se praticamente idênticos e por este motivo apenas o pplsopropanol depositado por 60 segundos é mostrado na Figura 32 sendo comparado ao precursor puro.

**Figura 32 – Espectros de ATR-FTIR do isopropanol em comparação ao filme ppisopropanol obtido após 60s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio autor

Confirmando o que já foi visto anteriormente, grupos funcionais principais que formam o precursor puro são encontrados também no filme polimerizado, entre eles OH ( $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_n$  ( $2982, 2886 \text{ e } 1130 \text{ cm}^{-1}$ ) e CO ( $1165 \text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, mais grupos oxigenados estão presentes no revestimento, como é o caso do OH ( $1664 \text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1152 \text{ cm}^{-1}$ ) (DOBROWOLSKI et al., 2008; ZAKI; HASAN; PASUPULETY, 2001), ambos com intensidades bem altas. Deve-se levar em consideração que a quantidade de oxigênio relativo para cada átomo de carbono também é maior no isopropanol - 1:3 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) - quando comparado ao HMDSO - 1:6 -, então é de se esperar que no rearranjo das moléculas após a fragmentação ele esteja mais presente devido à energia de ligação, sem desconsiderar o oxigênio residual no reator e a reatividade quando o filme é exposto à atmosfera. Conseqüentemente, a quantidade de C é reduzida. Segundo Nascimento Filho et al. (2003), isto ocorre também devido à oxidação de átomos de C. Em seu trabalho ainda, bem como para Lima et al. (2005) a intensidade da ligação C=O aumenta, bem como a presença de OH, devido às reações de oxidação e redução do éter, respectivamente.

A medição do ângulo de contato dos filmes de ppisopropanol apresenta valores mais baixos do que os obtidos para os filmes ppHMDSO, resultado este de

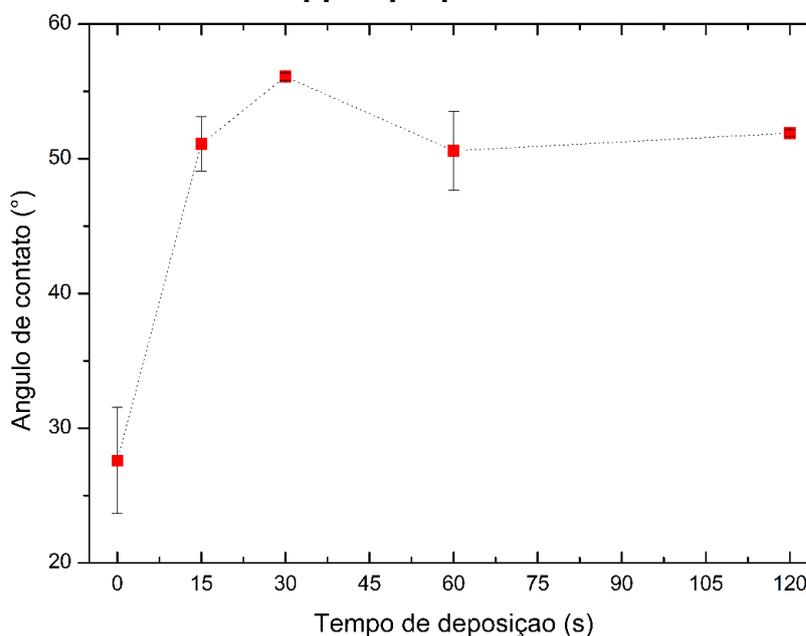
acordo com o obtido por Tsai et al. (2004). Estes valores estão mostrados na Tabela 5 e plotados no gráfico da Figura 33.

**Tabela 5 - Valores médios obtidos para o ângulo de contato dos filmes pplsopropanol depositados sob o substrato de aço SAE 1020**

Sem revestimento	15 s	30 s	60 s	120 s
27,6±3,9°	51,1±2,0°	56,1±0,3°	50,6±2,9°	51,9±0,3°

Fonte: Próprio autor

**Figura 33 – Análise de ângulo de contato em função do tempo dos filmes pplsopropanol**



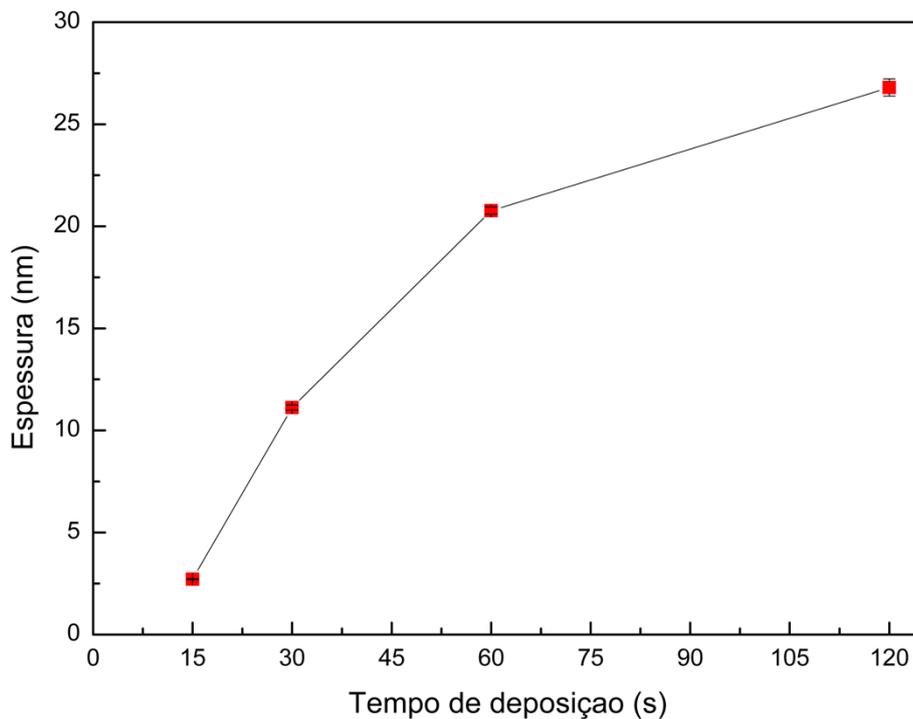
Fonte: Próprio autor

Grupos oxigenados são os principais responsáveis pela característica hidrofílica destes revestimentos (SACHDEV; SACHDEV, 1983). Em trabalhos anteriores (LIMA et al., 2008; NASCIMENTO FILHO; SILVA; DEMARQUETTE, 2002) valores encontrados abrangem uma faixa de 57 a 74°, o que evidencia mais uma vez que pequenas mudanças nos parâmetros de deposição (tempo, potência e admissão do precursor) permitem obter revestimentos com propriedades distintas.

### 5.2.2 Espessura e taxa de deposição

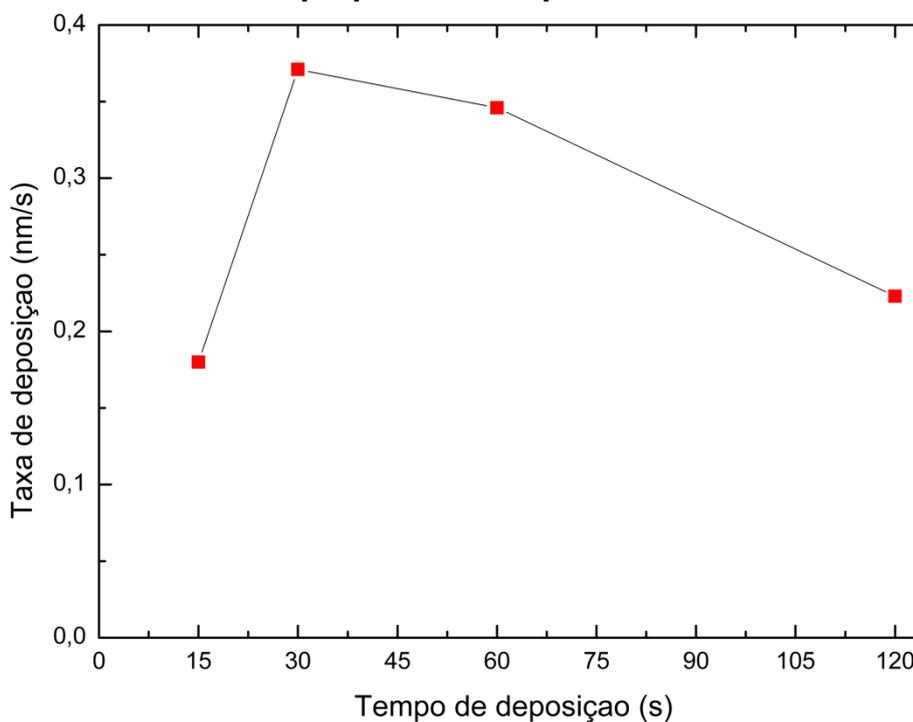
A deposição de isopropanol foi realizada empregando-se os mesmos parâmetros utilizados para a deposição de filmes derivados de HMDSO. No entanto, os resultados de espessura e taxa de deposição foram muito distintos, como pode ser visto através das Figura 34 e Figura 35, respectivamente.

**Figura 34 – Variação da espessura dos filmes depositados sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando isopropanol como precursor**



Fonte: Próprio autor

**Figura 35 – Variação da taxa de deposição dos filmes sob o substrato de aço SAE 1020 em função do tempo de exposição ao plasma empregando isopropanol como precursor**



Fonte: Próprio autor

Para os filmes pplsopropanol, se observa que o aumento de espessura não segue uma tendência linear como nos filmes ppHMDSO. Para os mesmos tempos de deposição as espessuras atingidas para esses filmes são de aproximadamente 3, 11, 21 e 27 nm para 15, 30, 60 e 120 segundos de deposição respectivamente, ou seja, uma taxa de deposição na ordem de 10 à até 40 vezes menor.

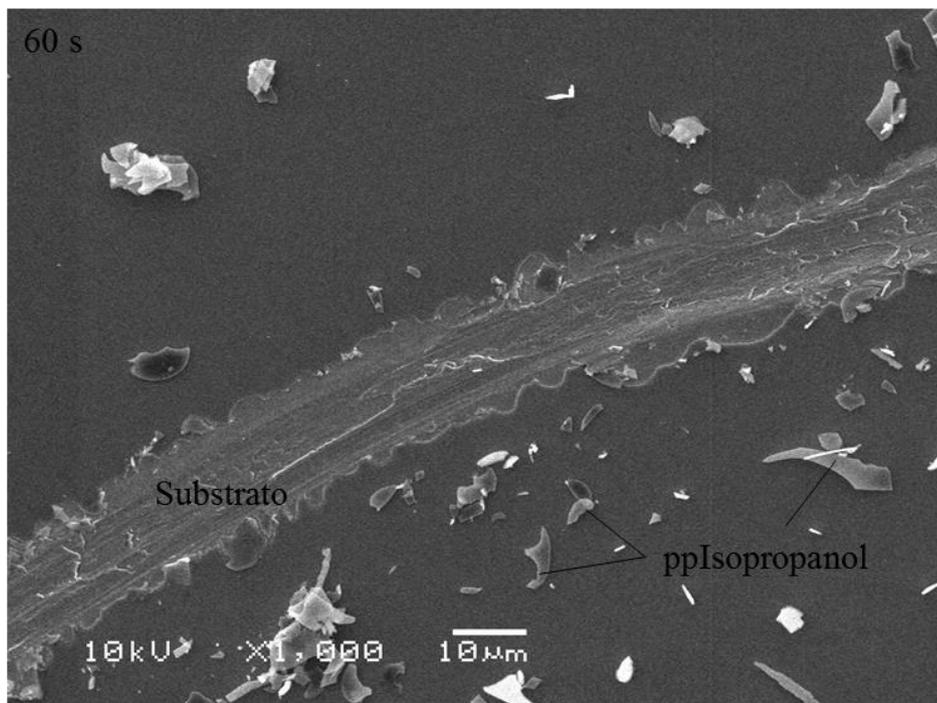
A principal justificativa para que isto aconteça pode estar na diferença entre a volatilidade de ambos componentes (pressão de vapor HMDSO= 20 hPa; Isopropanol= 44,4 hPa). Supõe-se que devido à menor volatilidade do isopropanol, combinado com a forma de operação do reator, a quantidade de moléculas disponíveis no sistema para fragmentação no plasma e posterior deposição é reduzida. A partir da ocorrência de vários eventos simultaneamente, como aumento da pressão na câmara e variação da potência do plasma, a quantidade de precursor aumenta durante os primeiros 30 segundos de deposição e, conseqüentemente, a taxa de deposição também. Após este período, o sistema de exaustão deve conseguir remover mais moléculas do que o sistema de alimentação consegue fornecer, fazendo com que a taxa de deposição se reduza. Com isso, um pico de deposição aparece no gráfico, seguido por uma leve diminuição a medida que as moléculas vão se extinguindo.

Contudo, ainda que a taxa de deposição dos filmes pplsopropanol seja muito inferior aos filmes ppHMDSO, ela é condizente com a taxa obtida por Lima et al. (2008) e Nascimento Filho et al. (2003).

### **5.2.3 Caracterização morfológica**

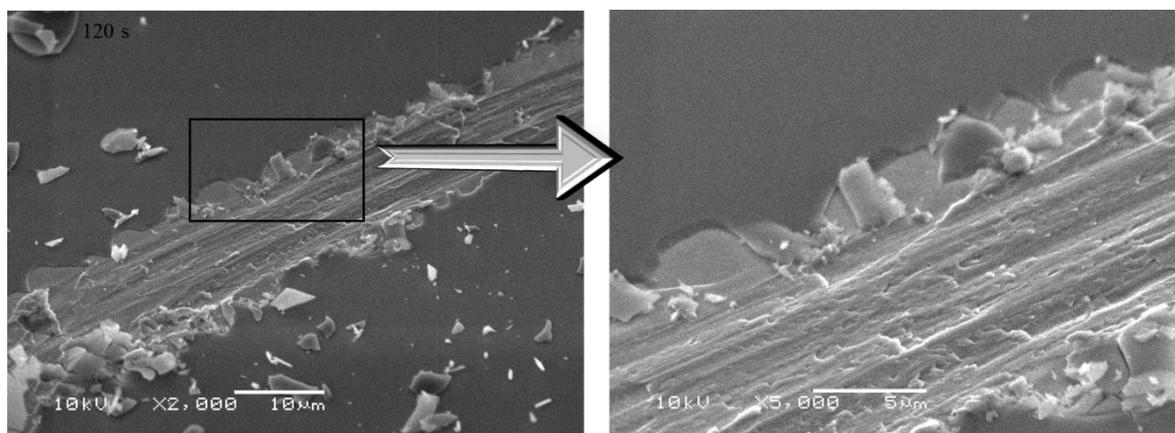
De forma semelhante à deposição de ppHMDSO, o filme pplsopropanol mostrou-se homogêneo e sem defeitos ou inclusões aparentes em sua superfície. Propositamente também foi feito um risco no filme para avaliação de suas propriedades. A Figura 36 e mais detalhadamente a Figura 37 mostram essa situação.

**Figura 36 – Risco no pplsopropanol obtido após 60s de deposição sob o substrato de aço SAE 1020 para avaliação do comportamento da fratura**



Fonte: Próprio autor

**Figura 37 – Detalhe da interface substrato SAE 1020/filme pplsoporpanol**



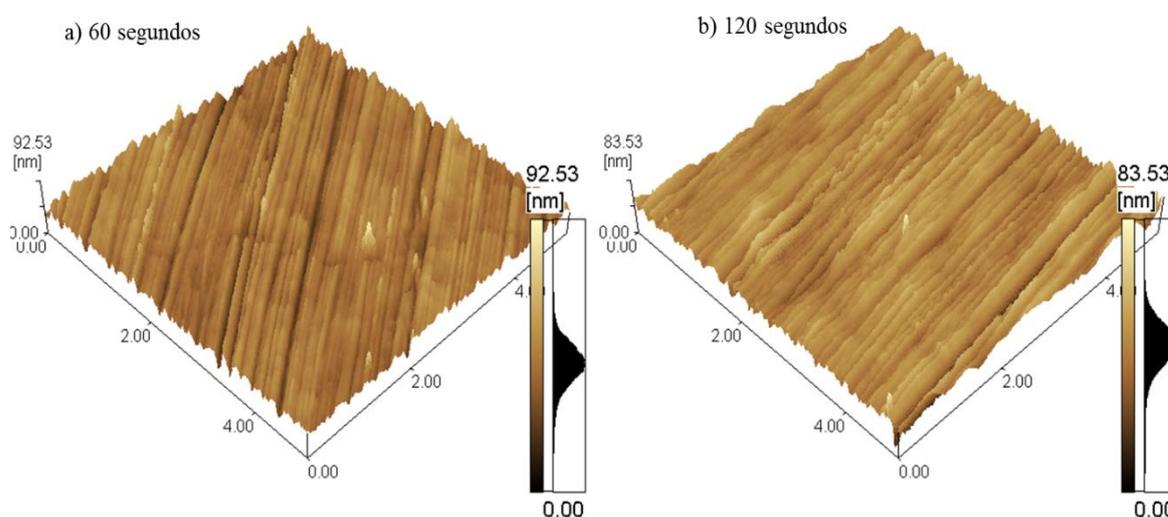
Fonte: Próprio autor

As imagens obtidas por MEV confirmam a efetividade do processo de polimerização à plasma para formação de filmes finos homogêneos e sem defeitos aparentes na estrutura. Esses resultados dificilmente são obtidos por polimerização convencional, onde os filmes mostram-se porosos, craquelados ou com uma grande quantidade de aglomerados (DA COSTA, 2012; SACILOTTO, 2015).

Acredita-se que a situação de polimerização à plasma em estudo, considerando os fatores tempo, potência e pressão, promovem a fragilidade destes filmes e ao mesmo tempo acarretam em aumento da dureza, devido ao efeito da alta densidade de reticulação do polímero formado, como mostrado anteriormente na Figura 5. Um desempenho semelhante pode ser acompanhado por Lima et al. (2005) durante a deposição por plasma de acetato de metila e acetato de etila: na região em que as amostras foram cortadas para análise há um deslocamento do revestimento, principalmente do segundo precursor, e nessa região é possível notar um aspecto amorfo da fratura. No entanto, este comportamento não foi observado neste trabalho, e é possível notar uma boa adesão do revestimento ao substrato, sendo as falhas restritas à região adjacente ao risco criado propositalmente.

As imagens obtidas por AFM dos revestimentos obtidos durante 60 e 120 segundos de deposição são mostradas na Figura 38 e suas respectivas rugosidades estão apresentadas na Tabela 6. A imagem do substrato sem revestimento já foi apresentada na Figura 31.

**Figura 38 – Imagens obtidas por AFM dos filmes pplsopropanol depositados sob o substrato de aço SAE 1020**



Fonte: Próprio autor

**Tabela 6 - Valores de rugosidade obtidos por AFM para pplsopropanol**

Amostra	Ra (nm)	Rz (nm)	Ry (nm)
Sem revestimento	2,6±0,6	23,7±3,2	89,3
60 segundos	5,6±0,1	38,7±3,4	77,7

120 segundos	5,5±0,1	36,5±2,8	75,4
--------------	---------	----------	------

Fonte: Próprio autor

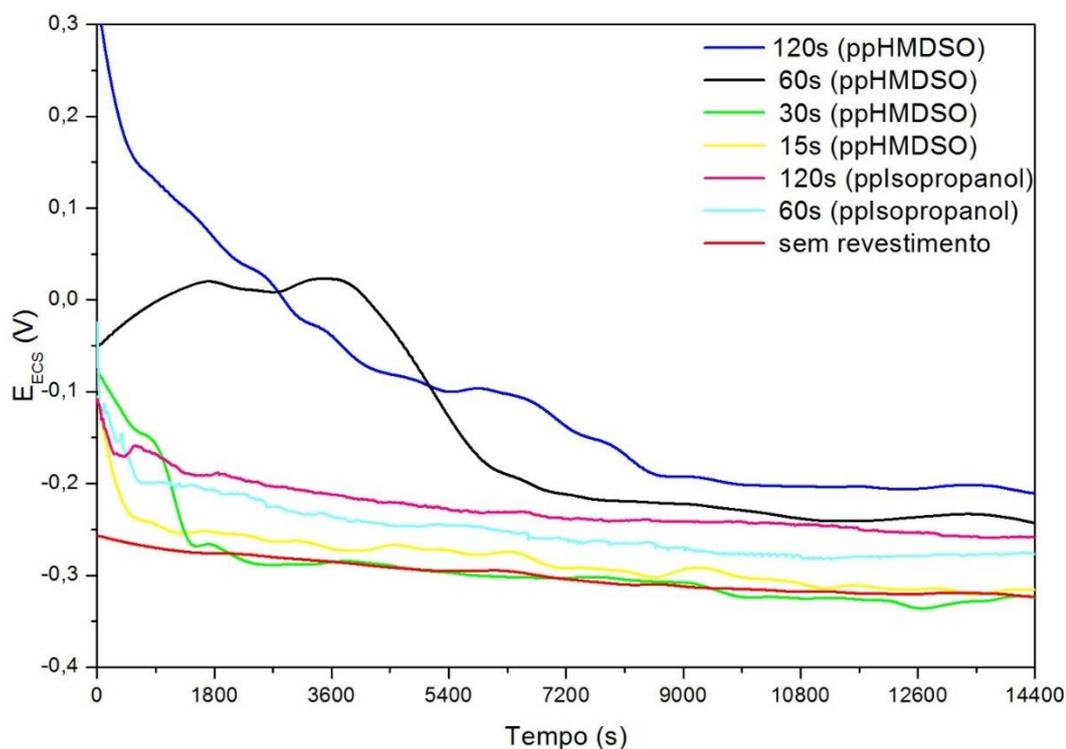
É interessante observar pelas imagens de AFM que os filmes pplsopropanol apresentam uma estrutura formada aparentemente por dobras (wrinkles). Alguns autores têm estudado esta texturização devido às tensões residuais no filme (BOWDEN et al., 1999; GROENEWOLD, 2001), porém estes eventos ocorrem em escala micrométrica, sendo possível visualizar facilmente por microscopia eletrônica ou microscopia óptica. Adicionalmente, não foi encontrado na literatura imagens de filmes finos que apresentaram distância entre picos dentro de uma escala nanométrica, acarretando a necessidade de um estudo posterior mais aprofundado sobre esta determinada situação.

Tanto a rugosidade média ( $R_a$ ) como a altura máxima dos picos ( $R_y$ ) dos revestimentos obtidos por 60 e 120 segundos são similares, sugerindo que este intervalo de 60 segundos não é suficiente para provocar muitas alterações na superfície do revestimento. Os valores ainda estão de acordo com a rugosidade encontrada por Mitchell et al. (2004) ao utilizar o mesmo precursor para estudo da proliferação de células.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ENSAIOS DE CORROSÃO

O monitoramento do potencial de circuito aberto realizado nos filmes ppHMDSO e pplsopropanol é mostrado na Figura 39. Devido à similaridade na composição química e superficial dos filmes pplsopropanol depositados em variados tempos, e à pouca espessura dos revestimentos depositados por 15 e 30 segundos, somente os depositados por 60 e 120 segundos foram avaliados nos testes de OCP.

**Figura 39 – Monitoramento de OCP do substrato de aço SAE 1020 revestido com os filmes ppHMDSO e pplsopropanol utilizando solução de NaCl 0,05M**



Fonte: Próprio autor

A amostra sem revestimento foi a que apresentou o potencial mais ativo dentre todas as análises, e ainda no início do monitoramento atingiu um valor de potencial que se mantém constante até o final da medição ( $E = -0,31$  V), devido ao aço estar completamente desprotegido. O resultado mostra ainda que as amostras ppHMDSO depositadas em 60 e 120 segundos e a amostra pplsopropanol com 120 segundos de deposição, apresentaram um deslocamento do potencial para valores menos ativos quando comparado às outras amostras, indicando maior efeito protetivo. Com uma espessura um pouco menor, o revestimento pplsopropanol 60s mostrou-se um pouco menos eficaz, atingindo um potencial de  $E = -0,27$  V. Já os revestimentos ppHMDSO obtidos com 15 e 30 segundos de deposição, mostraram-se eficientes nos primeiros 20 minutos de imersão, mas após isso, atingem o mesmo valor potencial do aço sem revestimento, ou seja, pode ter ocorrido o rompimento da camada protetora ou permeação do eletrólito através de pequenos defeitos.

Para o filme ppHMDSO 60s inicialmente acompanhamos um aumento significativo em seu potencial e posterior queda neste valor. Porém, isso não acontece com as demais amostras, que possuem basicamente a mesma composição. Portanto, não pode ser desconsiderada a hipótese de que houve algum

fator externo que possa ter interferido no monitoramento desta amostra, como variação nas condições climáticas e/ou ruídos.

Após 4h de monitoramento, os filmes ppHMDSO depositados por 60 e 120 segundos apresentaram valores de potenciais muito próximos ( $E = -0,2 \text{ V}$ ), mas indicando que ainda há capacidade de proteção, até que seja atingido o valor de potencial equivalente à ausência de revestimento. Portanto, esses revestimentos mostram-se eficientes alternativas para proteção à corrosão por barreira, devido à sua formação homogênea e livre de defeitos, não permitindo a permeabilidade do eletrólito e conseqüentemente danos ao substrato.

Para os precursores estudados, quanto maior a espessura dos filmes formados, maior a proteção frente à corrosão oferecida, no entanto, filmes com aproximadamente 240 nm (60 segundos ou mais de deposição para as condições utilizadas neste trabalho) já apresentam resultados satisfatórios. Porém, não é possível afirmar que revestimentos com espessuras superiores às aqui estudadas seguirão a mesma tendência de proteção, uma vez que em alguns casos o aumento da espessura provoca o surgimento de defeitos.

Silanos obtidos por sol-gel também podem mostrar boas propriedades de barreira à corrosão, porém, são muito influenciados pelo tempo e pela temperatura de cura, uma vez que baixas temperaturas ( $<100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) há evaporação somente da água contida na camada depositada e não há energia suficiente para densificação do filme e eliminação das porosidades. Por outro lado, temperaturas mais elevadas de cura (até  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) promovem maior reticulação dos filmes melhorando o efeito barreira, mas ao mesmo tempo, reduzem sua espessura (DE GRAEVE et al., 2007; SACILOTTO, 2015). Conseqüentemente, quanto mais energia é necessária no processo, maior serão os custos de obtenção do revestimento.

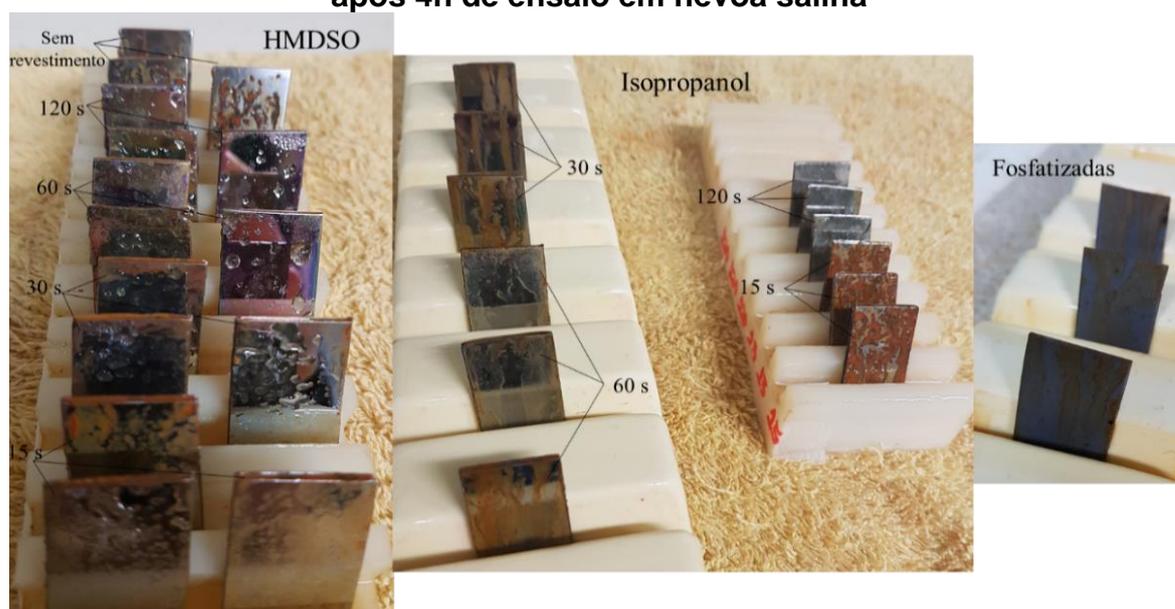
Para comprovar a efetividade dos filmes ppHMDSO e pplsopropanol frente à proteção contra a corrosão, as amostras foram submetidas ao ensaio de névoa salina durante 24 h. Com 4 h de ensaio (mesmo tempo de monitoramento de OCP) a câmara foi aberta para acompanhamento do grau de corrosão. Amostras fosfatizadas também foram analisadas para fins comparativos. Os resultados são mostrados a seguir, na Tabela 7 e na Figura 40 e Figura 41.

**Tabela 7 – Grau de corrosão do substrato de aço SAE 1020 com e sem revestimento após 4 e 24h de ensaio em névoa salina**

Amostra		Grau de corrosão	
		4h	24h
Sem revestimento		V4	V5
ppHMDSO	15	V4	V5
	30	V2	V4
	60	V2	V4
	120	V0	V3
pplsopropanol	15	V5	V5
	30	V3	V5
	60	V3	V5
	120	V1	V5
Fosfatizada		V1	V5

Fonte: Próprio autor

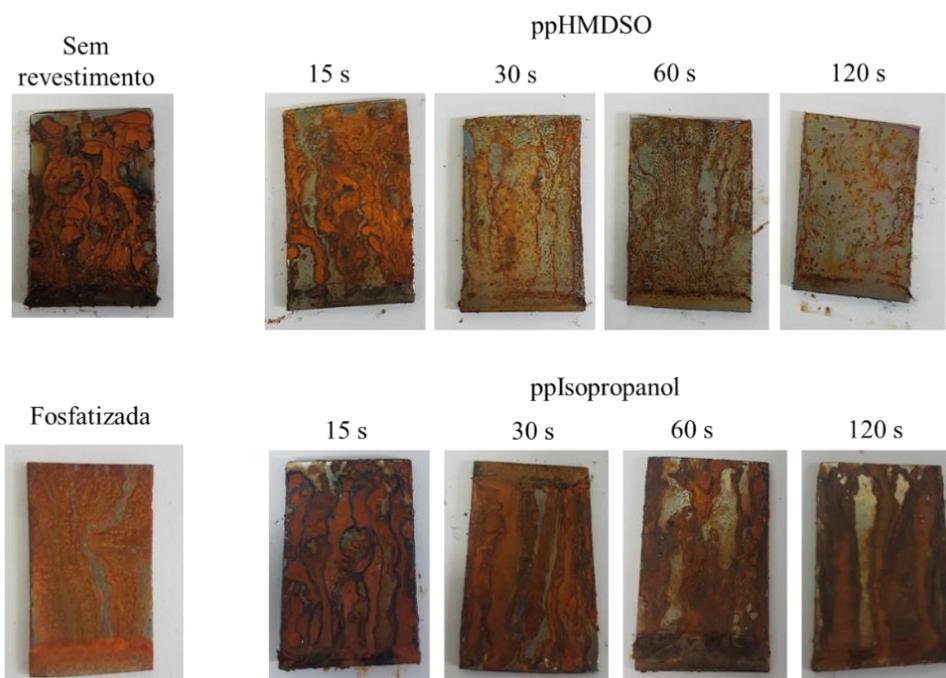
**Figura 40 – Aspecto superficial dos substratos de aço SAE 1020 revestidos após 4h de ensaio em névoa salina**



Fonte: Próprio autor

Após 4 h de ensaio, algumas amostras já apresentaram um estado crítico de corrosão, com grau V4 ou até mesmo V5, como é o caso da amostra revestida com pplsopropanol após 15 segundos de deposição. Este comportamento ocorre devido à espessura deste filme ser extremamente baixa ( $< 3$  nm), insuficiente para oferecer proteção em um ambiente agressivo. Por este motivo também, observamos que as amostras de pplsopropanol obtidas após 30 e 60 segundos de deposição mostraram-se pouco protetoras quando comparadas às amostras de ppHMDSO obtidas após o mesmo tempo de deposição (30 e 60 segundos).

**Figura 41 - Aspecto superficial dos substratos de aço SAE 1020 revestidos após 24h de ensaio em névoa salina**



Fonte: Próprio autor

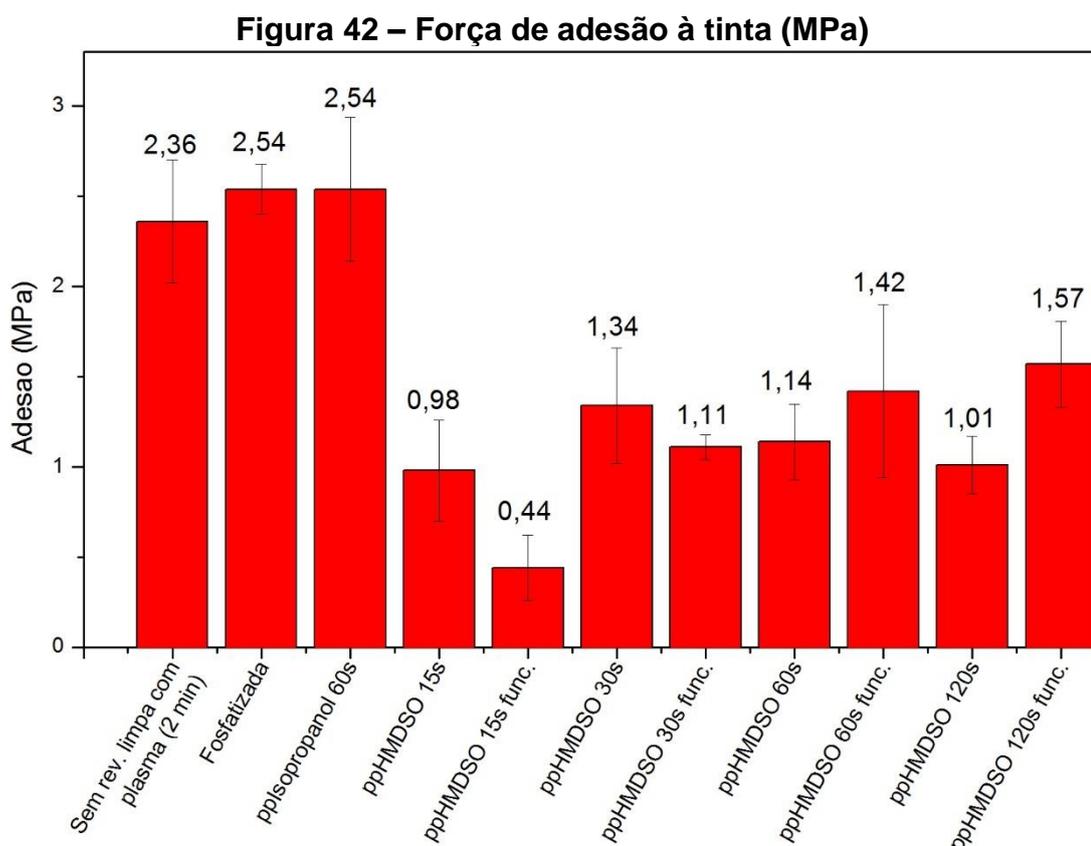
Após o término do período estabelecido para avaliação da corrosão, fixado em 24 h, apenas 3 amostras não apresentaram grau máximo de corrosão, ambas ppHMDSO. A amostra ppHMDSO obtida após 120 segundos de deposição, que por sua vez apresenta a maior espessura ( $\approx 420$  nm) obteve o melhor resultado, confirmando a hipótese de que a proteção contra a corrosão é dada por barreira física e que quanto maior a espessura, maior será a proteção oferecida. Ainda, neste sentido vale destacar o ótimo desempenho dos filmes de ppHMDSO quando comparados às amostras fosfatizadas, ainda que, segundo Aquino (2006), a proteção fornecida por uma camada de fosfato sem um revestimento de selagem é baixa, propiciando grau maior de proteção quando em conjunto com películas de tinta. De qualquer forma, considerando que a espessura média da camada de fosfato das amostras estudadas neste trabalho é de  $23,5 \mu\text{m}$  (cerca de 50x maior que o revestimento polimérico), os filmes de ppHMDSO mostram-se excelentes para proteção à corrosão. Fernandes et al. (2002) realizaram uma pintura com primer epóxi em ligas de alumínio revestidas com HMDSO e nesta situação não foram encontradas evidências de áreas corroídas ou delaminadas nas amostras tratadas após algumas horas de exposição em névoa salina, assim como no trabalho de

Lommatzsch e Ihde (2009). Portanto, ao que tudo indica, filmes a base de HMDSO teriam potencial para substituição de revestimentos de conversão.

#### 5.4 ENSAIO DE ADESÃO

Para o ensaio de adesão à tinta, a avaliação foi realizada nas amostras i) revestidas com ppHMDSO depositadas nos 4 tempos, ii) ppHMDSO funcionalizadas, iii) em amostras revestidas com pplsopropanol com apenas 1 tempo (visto que foi constatado que a espessura não influencia no resultado), iv) em amostras fosfatizadas e v) em amostras sem revestimento submetidas à limpeza por plasma. Apenas 3 amostras no total não apresentaram fratura 100% adesão, sendo uma com fratura na cola e 2 com fratura de adesão + coesão. Nestes casos os ensaios foram repetidos, portanto, somente os testes com fratura de 100% adesão foram validados. Os resultados são mostrados na Figura 42.

Primeiramente, as amostras revestidas com filme de HMDSO foram testadas comparativamente às amostras fosfatizadas e às amostras sem revestimento. Devido ao ângulo de contato da tinta ser de 70°, medido imediatamente após a pintura, ainda antes da evaporação dos solventes, supunha-se que os revestimentos ppHMDSO responderiam positivamente à adesão da tinta, baseado na hipótese relatada por Fowkes, que prevê que a adesão será favorecida em substratos de polaridade semelhantes, ou seja, energia superficiais similares (BURKE; WEISS, 1982; FOWKES, 1964). Porém, mesmo com valores de tensão superficial entre a tinta e os revestimentos ppHMDSO próximas entre si (medidas indiretamente pelo ângulo de contato das superfícies, com aproximadamente 70° e 90° respectivamente), os valores obtidos mostram uma tendência inversa, haja visto que o resultado de adesão entre o substrato sem revestimento ( $\approx 28^\circ$  de ângulo de contato) e a tinta foi em torno de 2x o valor obtido para ppHMDSO.



Fonte: Próprio autor

Acredita-se que um dos fatores relacionados à baixa adesão entre os filmes ppHMDSO e a tinta é o caráter frágil destes filmes, como visto pelas imagens de MEV. Essa camada superficial quebradiça evita que os mecanismos de adesão ocorram, como já sugerido por Pihan, Tsukuk e Förch (2009). Para estes autores, filmes ppHMDSO funcionalizados por mais de 5 segundos de exposição ao plasma apresentaram características semelhantes de fragilidade aos filmes ppHMDSO aqui obtidos, e para estas condições não foi possível estabelecer uma boa adesão entre *wafers* de silício revestidos pelo filme de HMDSO.

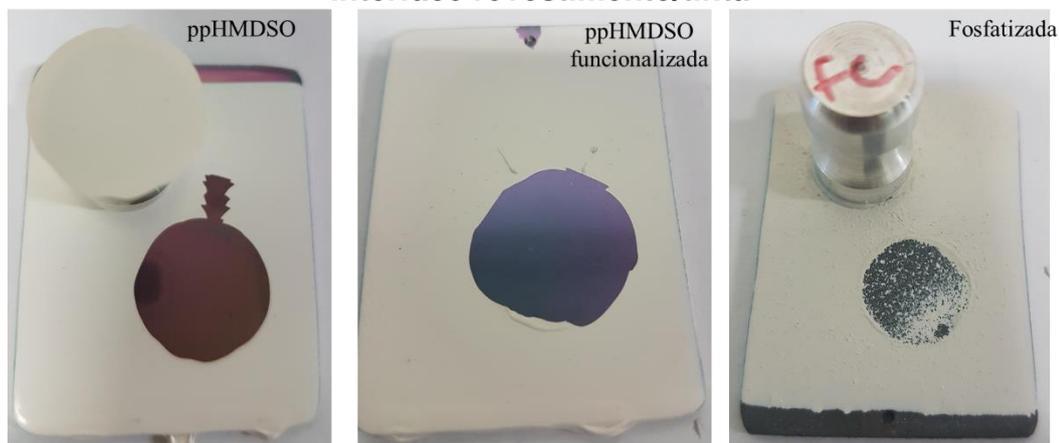
Adicionalmente, Butt et al. (2007) e Packham (2018) dedicaram-se a estudar um conjunto de fatores que influenciam a adesão de filmes, dentre elas: a interação química entre o filme, o substrato e a tinta; a energia superficial e a área de contato efetiva. Segundo eles, a interação química é o mecanismo mais eficaz de adesão e ocorre quando há reação entre átomos das superfícies, porém, em revestimentos é comum ocorrer apenas ligações secundárias (interações físicas), que promovem aderência inferior comparado à ocorrência de ligações químicas. No que diz respeito à energia superficial, estes autores apontam que é essencial garantir a

molhabilidade da superfície, para que as moléculas da tinta sejam adsorvidas pelo filme, portanto, é necessário que a energia superficial da tinta seja menor ou igual à do filme para que uma boa adesão seja promovida, o que não ocorre para a situação aqui estudada com os filmes ppHMDSO.

No entanto, apesar de que neste trabalho a resposta de adesão entre os filmes ppHMDSO e a tinta não ter sido como esperado, os filmes mantiveram-se aderidos ao substrato após os testes, sem quaisquer danos visíveis a olho nu, como mostrado na Figura 43, indicando a formação de filmes com alta coesão e adesão ao substrato, em conformidade com a literatura (LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993; PETIT-ETIENNE et al., 2007).

Não é possível comparar numericamente os valores aqui encontrados com valores da literatura, pois a configuração do equipamento (velocidade de aplicação da carga, por ex.) e o tamanho das *dollys* pode variar em cada procedimento.

**Figura 43 – Imagens das superfícies após falha de adesão destacando a interface revestimento/tinta**



Fonte: Próprio autor

As amostras ppHMDSO funcionalizadas, que apresentaram valores de ângulo de contato um pouco mais baixos do que a superfície sem revestimento, mas iguais às amostras fosfatizadas ( $<10^\circ$ ), foram submetidas ao teste para se verificar a influência do tratamento de funcionalização (com a consequente redução do ângulo de contato) na adesão da tinta. Novamente, os valores obtidos ficaram muito aquém em relação às amostras sem revestimento e amostras fosfatizadas. Além disso, os filmes funcionalizados não seguiram uma tendência de melhora em comparação às amostras não funcionalizadas.

Também não é possível observar uma tendência entre os resultados de filmes ppHMDSO funcionalizados e não funcionalizados, sugerindo que a diferença de espessura dos filmes não afeta na resposta destes quando aplicados como *primers* para pintura. Por este motivo, o teste de adesão à tinta dos filmes pplsopropanol foi realizado apenas com amostras depositadas durante 60 segundos. Estes filmes por sua vez, mostraram-se promissores como promotores de adesão, apresentando valores médios iguais às amostras fosfatizadas.

Apesar da fragilidade destes filmes os grupos funcionais que compõem o revestimento pplsopropanol (CO, C=O) apresentaram maior compatibilidade com a tinta. Isto confirma a hipótese de que não só a energia superficial influencia na aderência entre substratos, mas a composição do filme (natureza química) também é responsável pela afinidade entre camadas (PACKHAM, 2018).

Além disso, superfícies com maior rugosidade tendem a aumentar a aderência a uma camada subsequente, pois maior será o ancoramento da tinta e a superfície de contato entre as camadas (KIM et al., 2005; LEAL, 2011; SHAHID; HASHIM, 2002). Portanto, considerando que amostras fosfatizadas exibem uma rugosidade Ra 1,8  $\mu\text{m}$  (medida por rugosímetro), muito maior do que a amostra revestida com pplsopropanol (lixada até #1200), os resultados similares entre eles indicam que a deposição de filmes pplsopropanol em superfícies rugosas poderia alcançar valores superiores à fosfatização. Se considerarmos ainda que o processo de fosfatização exige muito mais etapas de preparação da superfície (AQUINO, 2006) em relação ao exigido para deposição via polimerização, os revestimentos depositados por plasma se tornam ainda mais vantajosos, pois a remoção de contaminantes ocorre no próprio reator, reduzindo tempo de preparação e custos com insumos.

## 6 CONCLUSÕES

Revestimentos de HMDSO e Isopropanol foram obtidos com sucesso pela técnica de polimerização à plasma (ppHMDSO e pplsopropanol). As seguintes considerações podem ser feitas a respeito destes filmes:

- Os filmes ppHMDSO apresentaram crescimento linear à medida que o tempo de deposição foi aumentado, sendo a deposição mais acentuada no início pelo fato do sistema estar saturado de precursor;

- Os filmes pplsopropanol não apresentaram um crescimento linear e sua taxa de deposição é muito mais baixa que os filmes ppHMDSO, mantidas as mesmas condições, devido à baixa volatilidade deste precursor que reduz inicialmente a disponibilidade de moléculas para fragmentação e posterior deposição.

- As estruturas químicas dos filmes depositados não exibiram mudanças significativas em função do tempo de deposição. Em ambos casos os grupos principais característicos do precursor são mantidos no revestimento, porém a quantidade de carbono é reduzida e mais grupos oxigenados formam-se no revestimento principalmente pela reação com o oxigênio residual na câmara;

- Filmes ppHMDSO mostraram-se mais hidrofóbicos ( $\approx 90^\circ$ ), enquanto pplsopropanol mais hidrofílicos ( $\approx 52^\circ$ ), principalmente pela diferença na razão de átomos de oxigênio e átomos de carbono presentes nas estruturas. Filmes ppHMDSO funcionalizados (pós-tratamento com plasma a ar) caracterizaram-se ainda como superhidrofílicos ( $< 10^\circ$ );

- Morfologicamente, os filmes se mostraram homogêneos e com poucos defeitos. A fratura do revestimento ppHMDSO é tipicamente frágil, caracterizando revestimentos com propriedades próximas às da sílica;

- Para ambos revestimentos o tempo de deposição influenciou basicamente apenas na espessura final do revestimento;

- Filmes ppHMDSO obtiveram excelentes resultados frente à corrosão, principalmente com espessura maior que 240 nm. A proteção é basicamente por efeito barreira, portanto quanto maior a espessura, melhor o comportamento. Quando submetidas ao ensaio de névoa salina e comparadas a amostras fosfatizadas o grau de corrosão é bem menor. Já os filmes pplsopropanol inicialmente ofereceram um bom grau de proteção, mas após 24h as amostras já poderiam ser condenadas, principalmente devido à baixa espessura destes filmes;

- Filmes pplsopropanol mostraram-se promissores para aplicação como *primers* para pintura, exibindo valores de adesão semelhantes à superfície fosfatizada. Não só a proximidade da tensão superficial entre tinta e revestimento deve ser considerada, mas a composição do revestimento terá grande influência. Filmes ppHMDSO por sua vez, seja funcionalizados ou não, não foram bons promotores de adesão para a tinta utilizada neste trabalho;

- Baseado nos resultados obtidos, a boa adesão dos próprios filmes ao substrato e a ausência de subprodutos de polimerização, sugerem que ambos filmes podem substituir alguns processos convencionais de conversão utilizados na indústria, como a fosfatização, caracterizando-se como revestimentos ambientalmente sustentáveis.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização eletroquímica dos filmes ppHMDSO e pplsopropanol via espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar a influência da rugosidade na adesão da tinta, bem como testar a adesão em outras tintas.
- Avaliar a introdução de oxigênio para a formação de filmes híbridos;
- Estudar a influência de outros parâmetros de deposição e como eles afetam na efetividade da proteção contra a corrosão e adesão de tintas;
- Depositar ambos filmes em conjunto, como camadas duplas e avaliar o desempenho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN, Q. et al. Effects of Al and N plasma immersion ion implantation on surface microhardness, oxidation resistance and antibacterial characteristics of Cu. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 6, p. 1944–1949, 2015.
- ANDERS, A. **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2000.
- APPOLINARIO, M. B. **Propriedades químicas e ópticas de filmes de carbono amorfo halogenados produzidos por deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (DIIP)**. Sorocaba: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2013.
- AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.
- AUCIELLO, O. et al. **Plasma-surface interactions and processing of materials**. Países Baixos: [s.n.].
- AZZAM, R. M. A.; BASHARA, N. M. **Ellipsometry and polarized light**. New York: North-Holland Publishing Company, 1977.
- BAHRI, M. et al. Impact of design parameters on the performance of non-thermal plasma air purification system. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 204–212, 2016.
- BATAN, A. et al. Comparison between wet deposition and plasma deposition of silane coatings on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 2, p. 126–132, 2010.
- BENÍTEZ, F.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE, J. Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 109–114, 2000.
- BERTOL, D. **Estudo da influência do Tetraetoxisilano (TEOS) no revestimento de nanozircônia na proteção contra corrosão em aço galvanizado**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- BEWILOGUA, K. et al. Surface technology for automotive engineering. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 58, n. 2, p. 608–627, 2009.
- BITAR, R. et al. Acrylic acid plasma polymerization for biomedical use. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 168–185, 2018.

- BOWDEN, N. et al. The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 17, p. 2557–2559, 1999.
- BOWEN, J.; CHENELER, D. The stability and degradation of PECVD fluoropolymer nanofilms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 160, p. 203–209, 2019.
- BRINGMANN, P. et al. Atmospheric pressure plasma deposition of adhesion promotion layers on aluminium. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 496–502, 2009.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, INC, 1990.
- BURKE, J. J.; WEISS, V. **Surface treatments for improved performance and properties**. 1st. ed. Netherlands: Plenum Press, 1982.
- BUTT, M. A. et al. Theory of adhesion and its practical implications: A critical review. **Journal of Faculty of Engineering & Technology**, p. 21–45, 2007.
- CAMARATTA, R. **Obtenção de tialita através da preparação de pós por sol-gel com o auxílio da aspersão por plasma**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande, 2007.
- CECH, V. et al. Influence of oxygen on the chemical structure of plasma polymer films deposited from a mixture of tetravinylsilane and oxygen gas. **Plasma Processes and Polymers**, p. 776–780, 2007.
- CHANGMING, D. et al. Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste. **Waste Management**, v. 77, p. 373–387, 2018.
- CHAPMAN, B. **Glow discharge process: Sputtering and plasma etching**. Toronto: John Wiley & Sons, 1980.
- CHEMCON. **How essential is the role of HMDSO in the manufacturing of HMDS?** Disponível em: <<http://www.cscpl.com/how-essential-is-the-role-of-hmdso-in-the-manufacturing-of-hmds/>>. Acesso em: 14 nov. 2018.
- CHEN, M. et al. Improvement in antibacterial properties and cytocompatibility of titanium by fluorine and oxygen dual plasma-based surface modification. **Applied Surface Science**, v. 463, n. August 2018, p. 261–274, 2019.
- CHO, S. J.; BOO, J. H. Characteristics of multilayered plasma-polymer thin films using toluene and TEOS by PECVD. **Microelectronic Engineering**, v. 89, n. 1, p. 19–22, 2012.
- CHOUDHURY, A. J. et al. Studies of radiofrequency plasma deposition of

hexamethyldisiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior. **Vacuum**, v. 84, n. 11, p. 1327–1333, 2010.

CHU, P. K. et al. Plasma immersion ion implantation - a fledgling technique for semiconductor processing. **Materials Science and Engineering**, v. 17, p. 207–280, 1996.

CHU, P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v. 36, p. 143–206, 2002.

CMM, U. **Microscópio Eletrônico Zeiss Auriga**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/cme/auriga.html>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 9, n. 4, p. 441–454, 2000.

COUTINHO, L. D. **Avaliação tecno-econômica da substituição do processo de cromo duro por oxinitrocarbonetação em comando de válvulas hidráulicas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

CRIST, B. V. A review of XPS Data-Banks. **XPS Reports**, v. 1, p. 1–52, 2007.

CRYO-EM. **Cryo-EM**. Disponível em: <<http://faculty.washington.edu/lw32/equipment.php>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. London: Academic Press, INC, 1990.

DA COSTA, V. S. **Estudo da corrosão de novos revestimentos contendo silanos e caulinita nanlamelar aplicados sobre liga de Al**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

DE GRAEVE, I. et al. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224–229, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEFELSKO. **PosiTest AT Series - Pull-off Adhesion Testers**. Disponível em: <<https://www.defelsko.com/positest-at#features>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; PEDEFERRI, M. Interference colors of thin oxide layers on titanium. **Wiley Periodicals**, v. 33, n. 3, p. 221–228, 2008.

DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MASCARO, D. J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. **IBM Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 11–

27, 2001.

DOBROWOLSKI, J. C. et al. Ar-matrix IR spectra of 2-propanol and its OD, D7 and D8 isotopologues. **Vibrational Spectroscopy**, v. 48, n. 1, p. 82–91, 2008.

DONG, B. et al. Surface chemistry and fundamental limitations on the plasma cleaning of metals. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 294–297, 2016.

DONOFRIO, J. Zinc phosphating. **Metal Finishing**, v. 108, n. 11–12, p. 40–56, 2010.

ELIEZER, S.; ELIEZER, Y. **The fourth state of matter: An introduction to Plasma Science**. Bristol e Philadelphia: [s.n.].

EPA. **National emission standards for hazardous air pollutant emissions: Hard and decorative chromium electroplating and chromium anodizing tanks; and steel pickling**, 2012.

EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate conversion coatings. **Metal Finishing**, v. 97, p. 494–506, 1999.

FAHMY, A. et al. Plasma polymerized allyl alcohol/O<sub>2</sub> thin films embedded with silver nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 616, p. 339–347, 2016.

FALLY, F. et al. Detailed multitechnique spectroscopic surface and bulk characterization of plasma polymers deposited from 1 -propanol, ally alcohol, and propargyl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1569–1584, 1996.

FANELLI, F. et al. Insights into the atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of thin films from methylsiloxane precursors. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, n. 11–12, p. 1132–1143, 2012.

FANG, J.; CHEN, H.; YU, X. Studies on plasma polymerization of Hexamethyldisiloxane in the presence of different carrier gases. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 1434–1438, 2001.

FANG, L.; HALLAM, D.; BERMÚDEZ, R. Experimental studies on removal of airborne haloanisoles by non-thermal plasma air purifiers. **Energy and Buildings**, v. 130, p. 238–243, 2016.

FERNANDES, J. C. S. et al. Plasma-polymerised coatings used as pre-treatment for aluminium alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 154, p. 8–13, 2002.

FERNANDES, V. R. P. **Caracterização de guias de ondas por elipsometria**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2010.

FLORO, J. A. et al. Physical origins of intrinsic stresses in Volmer-Weber thin films. **MRS Bulletin**, p. 19–25, jan. 2002.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering**

**Chemistry**, v. 56, p. 13, 1964.

FRACASSI, F. et al. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 174–175, p. 720–724, 2003.

FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces**. Berlim: [s.n.].

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. Ibaraki: John Wiley & Sons, 2003.

GALVINFO CENTER. **Ensaio de Névoa Salina**, 2011. Disponível em: <[http://www.icz.org.br/site/pdf/galvanizacao/GalvInfoNote\\_3\\_4.pdf](http://www.icz.org.br/site/pdf/galvanizacao/GalvInfoNote_3_4.pdf)>

GIACON, V. M. **Modificação da superfície de filmes de pmma via polimerização por plasma de CHF<sub>3</sub>**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

GOLDSTON, R. J.; RUTHERFORD, P. H. **Introduction to plasma physics**. Bristol e Philadelphia: IOP, 1995.

GOMES, G. C. C. Isopropanol (CAS 67-63-0). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 2138–2146, 2016.

GOUJON, M.; BELMONTE, T.; HENRION, G. OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O<sub>2</sub>SiO<sub>x</sub> deposition assisted by RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 188–189, n. 1- 3 SPEC.ISS., p. 756–761, 2004.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 10, p. 6697–6707, 2003.

GROENEWOLD, J. Wrinkling of plates coupled with soft elastic media. v. 298, p. 32–45, 2001.

HARRY, J. Plasma, an overview. **Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications**, p. 1–14, 2010.

HAYAKAWA, T.; YOSHINARI, M.; NEMOTO, K. Characterization and protein-adsorption behavior of deposited organic thin film onto titanium by plasma polymerization with hexamethyldisiloxane. **Biomaterials**, v. 25, n. 1, p. 119–127, 2004.

HEGEMANN, D. et al. Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 1033–1036, 1999.

HEGEMANN, D.; HOSSAIN, M. Influence of non-polymerizable gases added during plasma polymerization. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, p. 554–562, 2005.

HEGEMANN, D.; SCHÜTZ, U.; FISCHER, A. Macroscopic plasma-chemical

approach to plasma polymerization of HMDSO and CH<sub>4</sub>. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 458–462, 2005.

HUANG, H. et al. Nitrogen plasma immersion ion implantation treatment to enhance corrosion resistance, bone cell growth, and antibacterial adhesion of Ti-6Al-4V alloy in dental applications. **Surface & Coatings Technology**, n. 155, p. 1–10, 2018.

HUCZKO, A. Plasma chemistry and environmental protection: Application of thermal and non-thermal plasmas. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 45, n. 12, p. 1023–1033, 1995.

HWANG, S. et al. Growth kinetics of plasma-polymerized films. **Scientific Reports**, v. 5, p. 2–6, 2015.

KIM, M. T. Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH<sub>3</sub> bonds. **Thin Solid Films**, v. 311, n. 1–2, p. 157–163, 1997.

KIM, S. H. et al. Effect of surface roughness on the adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by inductively coupled oxygen plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2072–2079, 2005.

KODAIRA, F. V. P. et al. Characterization of plasma polymerized HMDSN films deposited by atmospheric plasma jet. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 117–122, 2017.

KUROSAWA, S. et al. Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 506–507, p. 176–179, 2006.

LADWIG, A. et al. Atmospheric plasma deposition of glass coatings on aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6460–6464, 2007.

LEAL, C. M. B. **Influência da rugosidade e energia livre de superfície de materiais para próteses removíveis a base de polimetilmetacrilato nas propriedades do biofilme de Candida albicans**. Piracicaba: UNICAMP, 2011.

LEITÃO, C. J.; MEI, P. R.; LIBARDI, R. Efeitos da cementação e da nitretação no custo e na qualidade de engrenagens produzidas com aços ABNT 4140 e 8620. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 9, n. January, p. 257–263, 2012.

LI, Y. P. et al. Adhesion enhancement of polyethylene modified by capacitively coupled radio frequency plasma polymerization of ethanol. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, n. PA, p. 77–82, 2014.

LILEY, B. S.; POTTER, S.; KELLEY, M. C. **Plasma: State of matter**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/plasma-state-of-matter>>. Acesso em: 23 out.

2018.

LIMA, R. R. et al. Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 108, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 435–444, 2005.

LIMA, R. R. et al. Comparison of adsorbent films obtained by plasma polymerization of oxygenated organic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 110–119, 2008.

LIN, H. et al. Moisture-resistant properties of SiN<sub>x</sub> films prepared by PECVD. **Thin Solid Films**, v. 333, n. 1–2, p. 71–76, 1998.

LIN, L. et al. Identifying facile and accurate methods to measure the thickness of the active layers of thin- film composite membranes – A comparison of seven characterization techniques. **Journal of Membrane Science**, v. 498, p. 167–179, 2016.

LISTON, E. M.; MARTINU, L.; WERTHEIMER, M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 7, n. 10, p. 1091–1127, 1993.

LIU, C. N. et al. Combined in situ FTIR-spectroscopic and electrochemical analysis of nanopores in ultra-thin SiO<sub>x</sub>-like plasma polymer barrier films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 8, 2013.

LOMMATZSCH, U.; IHDE, J. Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, n. 10, p. 642–648, 2009.

MATTOW, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2010.

MENEZES, T. L. **Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

MICHELMORE, A. et al. Surface morphology in the early stages of plasma polymer film growth from amine-containing monomers. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 5, p. 367–372, 2011.

MITCHELL, S. A. et al. Isopropyl alcohol plasma modification of polystyrene surfaces to influence cell attachment behaviour. **Surface Science**, v. 561, n. 1, p. 110–120, 2004.

- MOBARAKEH, L. F.; JAFARI, R.; FARZANEH, M. Robust icephobic, and anticorrosive plasma polymer coating. **Cold Regions Science and Technology**, v. 151, n. June 2017, p. 89–93, 2018.
- MOLOSSI, M. et al. Nitretação a plasma de zircônia estabilizada com ítria: um estudo comparativo. **Scientia cum Industria**, v. 5, n. 1, p. 18–25, 2017.
- MORAES, M. A. B. Deposição a plasma de filmes finos de polímeros. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 6, n. 2, p. 8, 1986.
- MOREIRA, P. W. P. et al. Acetylene plasma polymer treated by atmospheric dielectric barrier discharge. **Vacuum**, v. 107, p. 195–198, 2014.
- MOTT-SMITH, H. M. History of “Plasmas”. **Nature**, v. 233, n. 5316, p. 219, 1971.
- MUDRY, G. A. **Revestimentos de silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- MUI, T. S. M. et al. Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface and Coatings Technology**, v. 352, n. August, p. 338–347, 2018.
- MUÑOZ, J.; BRAVO, J. A.; CALZADA, M. D. Aluminum metal surface cleaning and activation by atmospheric-pressure remote plasma. **Applied Surface Science**, v. 407, p. 72–81, 2017.
- NAKANO, T. et al. Effect of carrier gas on structure of plasma polymerized tetrafluoroethylene films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, n. Part 1, No. 1, p. 83–86, 20 jan. 1985.
- NARAYANAN, T. S. N. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - a review. **Reviews on Advanced Science**, v. 9, p. 130–177, 2005.
- NASCIMENTO FILHO, A. P. et al. Use of plasma polymerized highly polar organic compound films for sensor development. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 91, n. 1–3, p. 370–377, 2003.
- NASCIMENTO FILHO, A. P.; SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R. Polymer production by plasma polymerization of oxygenated organic compounds. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 280–284, 2002.
- NISOL, B.; RENIERS, F. Challenges in the characterization of plasma polymers using XPS. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 200, p. 311–331, 2015.
- OGIEGLO, W. et al. In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films : A

- review. **Progress in Polymer Science**, v. 42, p. 42–78, 2015.
- OGLE, K.; WOLPERS, M. Phosphate conversion coatings. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook**, n. January, p. 712–719, 2003.
- OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. [s.l.] Academic Press, INC, 2002.
- OOIJ, W. J. VAN et al. Silane base chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding. **Surface Engineering**, v. 16, n. 5, p. 386–396, 2000.
- PACKHAM, D. E. Theories of fundamental adhesion. In: **Handbook of adhesion technology**. 2<sup>a</sup> ed. Berlim: Springer International Publishing, 2018. p. 12–41.
- PALANIVEL, V.; ZHU, D.; OOIJ, W. J. VAN. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 384–392, 2003.
- PANDIYARAJ, K. N. et al. Effect of processing parameters on the deposition of SiO<sub>x</sub>-like coatings on the surface of polypropylene films using glow discharge plasma assisted polymerization for tissue engineering applications. **Vacuum**, v. 143, p. 412–422, 2017.
- PANDIYARAJ, K. N. et al. Influence of operating parameters on development of polyethylene oxide- like coatings on the surfaces of polypropylene films by atmospheric pressure cold plasma jet-assisted polymerization to enhance their antifouling properties. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 76–86, 2018.
- PÉREZ, S. et al. Time-based changes in surface properties of poly(ethylene terephthalate) activated with air and argon-plasma treatments. **Colloids and Surfaces A**, v. 558, p. 322–329, 2018.
- PERKINELMER. **FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)**, 2005. Disponível em: <[https://web.archive.org/web/20070216065646/http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](https://web.archive.org/web/20070216065646/http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2018
- PETIT-ETIENNE, C. et al. Deposition of SiO<sub>x</sub>-like thin films from a mixture of HMDSO and oxygen by low pressure and DBD discharges to improve the corrosion behaviour of steel. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. SUPPL.1, p. 562–567, 2007.

- PIHAN, S. A.; TSUKRUK, T.; FÖRCH, R. Plasma polymerized hexamethyl disiloxane in adhesion applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 1856–1862, 2009.
- PINEDO, C. E. Nitretação por plasma para endurecimento superficial de aços ferramenta. **Máquinas e Metais**, v. 122, p. 122–133, 2004.
- PLUEDDEMANN, E. P. **Silane coupling agents**. 1. ed. New York: Springer Science+Business Media, 1982.
- QUANDT, M. **Formação de amônia durante o processo de nitretação por plasma**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- RANGEL, E. C. **Polimerização em plasmas de misturas de alguns hidrocarbonetos com nitrogênio e gases nobres**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- RAU, C.; KULISCH, W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. **Thin Solid Films**, v. 249, n. 1, p. 28–37, 1994.
- REGULA, C. et al. Corrosion protection of metal surfaces by atmospheric pressure plasma jet treatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 4, p. 734–738, 2012.
- RICCI CASTRO, A. H. et al. Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 13–18, 2017.
- ROCHA, R. C. S. et al. Modificação da superfície e das propriedades tribológicas do titânio por carbonitretação a plasma. **Revista Matéria**, v. 16, n. 3, p. 767–774, 2011.
- ROMBALDONI, F. et al. Thin film deposition by PECVD using HMDSO-O<sub>2</sub>-Ar gas mixture on knitted wool fabrics in order to improve pilling resistance. **Fibers and Polymers**, v. 9, n. 5, p. 566–573, 2008.
- SACHDEV, K. G.; SACHDEV, H. S. Characterization of plasma-deposited organosilicon thin films. **Thin Solid Films**, v. 107, p. 245–250, 1983.
- SACILOTTO, D. G. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxisilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- SANTOS, C. E. Z. **Simulação termodinâmica dos processos de nitretação, nitrocarburação e carbonitretação gasosas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- SCHEUER, C. J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável**

**martensítico AISI 420 assistido por plasma.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2011.

SCHNEIDER, J. et al. Silicon oxide barrier coatings deposited on polymer materials for applications in food packaging industry. **Plasma Processes and Polymers**, v. 6, p. 700–704, 2009.

SEVER, K. et al. Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of glycidoxypropyltrimethoxysilane at different plasma powers and exposure times. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 20, p. 8450–8457, 2009.

SHAHID, M.; HASHIM, S. A. Effect of surface roughness on the strength of cleavage joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 22, n. 3, p. 235–244, 2002.

SHEN, M.; BELL, A. T. **Plasma polymerization.** Washington: [s.n.].

SIGMA-ALDRICH. **2-Propanol.** Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/278475?lang=pt&region=BR>.

Acesso em: 13 fev. 2019.

SIVARAM, S. **Chemical vapor deposition: Thermal and plasma deposition of electronic materials.** [s.l.] Springer Science+Business Media, 1995.

SONG, C. et al. A novel method for in-situ synthesized TiN coatings by plasma spray-physical vapor deposition. **Materials Letters**, v. 217, p. 127–130, 2018.

SONNENFELD, A. et al. Deposition process based on organosilicon precursors in Dielectric Barrier Discharges at atmospheric pressure - A comparison. **Plasmas and Polymers**, v. 6, n. 4, p. 237–266, 2012.

STEDILE, F. C. **Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993.

STOJILOVIC, N. Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy? **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 10, p. 1331–1332, 11 set. 2012.

STONE TUCKER INSTRUMENTS. **Tipos de falha.** Disponível em: <http://www.stone-tucker.com/en/adhesion-testers/positest-at-a-automatic-adhesion-tester-by-defelsko>. Acesso em: 22 nov. 2018.

SUNI, T. et al. Effects of plasma activation on hydrophilic bonding of Si and SiO<sub>2</sub>. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 6, p. 348–351, 2002.

THIN FILM CONSULTING. **Fundamentals of sputtering.** Disponível em: <http://www.thfc.de/fundamentals-of-sputtering>. Acesso em: 13 nov. 2018.

- THIRY, D. et al. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 19–44, 2016.
- TSAI, S. W. et al. Spectroscopic analysis of durable 2,3-epoxy-1-propanol plasma polymerized films. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 29–35, 2004.
- TURRI, R. G. **Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma**. Sorocaba: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2011.
- TWITE, R. L.; BIERWAGEN, G. P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 91–100, 1998.
- VAN OOIJ, W. J. et al. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes—An Overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005.
- VANDEBOSSCHE, M.; HEGEMANN, D. Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films: An overview. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, n. 1, p. 26–38, 2018.
- VARNAGIRIS, S. et al. Incorporation of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> additives into expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technique. **Energy Procedia**, v. 128, p. 525–532, 2017.
- VAUTRIN-UL, C. et al. Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, n. 1, p. 9–15, 2000.
- WADY, A. F. **Avaliação das características de superfície e formação de biofilmes em materiais odontológicos tratados em plasmas de HMDSO**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2015.
- WAGNER, J. M. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. [s.l.] Nova Science Publishers, 2011.
- WALKER, M. et al. Silicon oxide films from the Plasmodul. **Vacuum**, v. 57, n. 4, p. 387–397, 2000.
- WANG, Y.; ZHANG, J.; SHEN, X. Surface structures tailoring of hexamethyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2–3, p. 498–505, 2006.
- WESTWOOD, W. D. Physical vapor deposition. In: **Microelectronic materials and process**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1989. p. 992.
- WOLF, R. A. **Atmospheric pressure plasma for surface modification**. Canada:

Scrivener, 2013.

WU, A. et al. In-situ plasma cleaning to decrease the field emission effect of half-wave superconducting radio-frequency cavities. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 905, n. June, p. 61–70, 2018.

XIAOWEI, C. et al. Crumb waste tire rubber surface modification by plasma polymerization of ethanol and its application on oil-well cement. **Applied Surface Science**, v. 409, p. 325–342, 2017.

YASUDA, H. **Plasma polymerization**. Missouri: Academic Press, INC, 1985.

YASUDA, H. **Luminous chemical vapor deposition and interface engineering**. Missouri: Marcel Dekker, 2005. v. 122

YOSHIDA, S. et al. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 99–107, 2013.

YOSHIMURA, K. et al. Structural interpretation of plasma-polymerized propargyl alcohol. v. 38, p. 1011–1024, 1989.

ZAKI, M. I.; HASAN, M. A.; PASUPULETY, L. In Situ FTIR spectroscopic study of 2-Propanol adsorptive and catalytic interactions on metal-modified aluminas. **Langmuir**, v. 17, n. 13, p. 4025–4034, 2001.

ZANINI, S. et al. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 953–957, 2005.

ZANINI, S. et al. Characterisation of SiO<sub>x</sub>CyHz thin films deposited by low-temperature PECVD. **Vacuum**, v. 82, n. 2 SPEC. ISS., p. 290–293, 2007.

ZARRAS, P. et al. Electroactive polymer coatings as replacements for chromate conversion coatings. **Smart coatings**, p. 135–151, 2007.

ZENG, J. et al. Co-treatment of hazardous wastes by the thermal plasma to produce an effective catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 243–251, 2019.

ZHANG, Z. **Surface modification by plasma polymerization and application of plasma polymers as biomaterials**. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SALVADO, I. M.; FERREIRA, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5099–5111, 2005.

ZHOU, L. et al. Comparing deposition of organic and inorganic siloxane films by the atmospheric pressure glow discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8–9, p. 2552–2557, 2012.

ZHU, F. et al. Deposition of thin tungsten carbide films by dual ion beam sputtering deposition. **Vacuum**, v. 157, n. April, p. 45–50, 2018.

ZIARI, Z. et al. Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. **Vacuum**, v. 93, p. 31–36, 2013.