

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

UTILIZAÇÃO DE PLASMA NA REMOÇÃO DE ÓLEO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO

Autor : Eneas Ramos Nascimento Neto

Orientador : Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

> Campinas – São Paulo Novembro, 2006

UNIDADE BC
Nº CHAMADA: TUNICAMP
NITW
V Ed
TOMBO BC/ 72163
PROC. 16.145-07
PREÇO 14,00
DATA 246467
BIB-ID 409420

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

Nascimento Neto, Eneas Ramos
Utilização de plasma na remoção de óleo da superfície de alumínio / Eneas Ramos Nascimento Neto.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.
Orientador: Edison Bittencourt
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Plasma (Gases ionizados). 2. Superfícies - Preparação.
3. Limpeza. 4. Alumínio – Revestimento. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.

Titulo em Inglês: Plasma use in the oil removal of the aluminium surface. Palavras-chave em Inglês: Plasma, Cleaning, Aluminium, Oil, XPS Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Zaida Aguila Jova, Emília Tieko Uzumaki Data da defesa: 16/11/2006 Dissertação de mestrado defendida por Eneas Ramos Nascimento Neto em 16 de novembro de 2006 e aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Titular Edison Bittencourt Unicamp – FEQ – DTP

MR

Dr(a) Zaida Aguila Jova Unicamp – FEQ – DTP

Emilie Dielo Upral.

ho C27 tonx

Dr(a) Emilia Tieko Uzumaki Unicamp – FEM

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado em Engenharia Química defendida por Enéas Ramos Nascimento Neto em 16/11/2006.

Altert

Prof. Titular Edison Bittencourt

Ao Prof. Dr. João Sinézio C. Campos, por gentilmente ter disponibilizado o presidente o possibilitando a realização da parte experimiental desta dissertação. Ao Renato, instituto de Física (Unicamp - Laberatorio de Vácuo, por sempre estar laconto a me auxiliar.

Í.

Aos colaboradores da Faculdade de Engenharia Química, Deniel Soares de Mour-Jona Rosi e ao senhor Valdomiro, pelo auxilio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Lasboa, UNICAMP/FEQ/DTF, pelas aulas de inglés e

Ao Prof. Dr. Richard Landers e a Rita, instituto de Fisica/Unicamp, pela realização das analizes do XPS e pelo auxilio na interpretação dos resultados.

AGRADECIMENTOS

Neste trabalho contei com a colaboração e incentivo de várias pessoas, sendo todas fundamentais para a sua realização e conclusão, apesar de todas as dificuldades encontradas.

Aos meus queridos pais, Francisco e Arlene, e irmãos Fabio e Rosineidy, que sempre me incentivaram em todas as etapas de minha vida.

A minha amada namorada e amiga Tânia Gardênia da Silva, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, que aceitou ser meu orientador.

Aos meus amigos Denis, Gil, Kleber e o sempre lembrado Kallil+ que me acolheram e auxiliaram na minha adaptação à cidade.

Ao Carlos Salles Lambert, Instituto de Física/Unicamp, pela amizade, apoio, auxílio e orientação neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. João Sinézio C. Campos, por gentilmente ter disponibilizado o goniômetro possibilitando a realização da parte experimental desta dissertação.

Ao Renato, Instituto de Física /Unicamp – Laboratório de Vácuo, por sempre estar disposto a me auxiliar.

Aos colaboradores da Faculdade de Engenharia Química, Daniel Soares de Moura, Dona Rosi e ao senhor Valdomiro, pelo auxílio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Lisboa, UNICAMP/FEQ/DTF, pelas aulas de inglês e amizade.

Ao Prof. Dr. Richard Landers e a Rita, Instituto de Física/Unicamp, pela realização das análises de XPS e pelo auxílio na interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Sergio Ravagnani, por estar sempre disposto a me ajudar.

Aos colegas Márcio, Léo, Patrícia, Érico, Paulo, Ana Elisa, Mara, Denilton e todos os outros que estiveram durante a realização deste trabalho.

A Indústria Sabó, por ter disponibilizado o equipamento de plasma.

A Deus, que iluminou mais esta caminhada, me dando saúde, disposição e colocando ao meu lado as pessoas certas na hora certa.

RESUMO

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável aliado com uma maior conscientização com relação à preservação do meio ambiente tem impulsionado pesquisas nas mais diversas áreas de tecnologias ambientalmente corretas. Dentro deste contexto a tecnologia de plasma frio representa uma eficiente, ambientalmente correta e econômica alternativa para limpeza da superfície de alumínio.

Este trabalho é a primeira etapa do projeto de modificação da superfície de alumínio coordenado pelo professor Edison Bittencourt. O projeto como um todo consiste de três etapas (limpeza, proteção e ativação) e tem a intenção de substituir via plasma o processo químico de limpeza, proteção à corrosão e ativação da superfície. Com relação à segunda etapa já foram realizados, no Instituto de Física pelo físico Carlos Salles Lambert, alguns ensaios de deposição de Hexametildisiloxano que mostraram ser excelentes protetores a corrosão, entretanto, essa segunda etapa não será discutida neste trabalho mas em posteriores teses. Neste trabalho realizou-se a remoção de óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio utilizando os gases oxigênio, hidrogênio, argônio e as misturas: oxigênio e argônio, hidrogênio e argônio. Foi analisada e discutida a influência da potência do gerador, tempo de bombardeamento, tipo de gás e pressão de trabalho sobre o ângulo de contato com água deionizada. A remoção do óleo lubrificante e protetor foi analisada em termos da medida do ângulo de contato de água deionizada e etileno glicol e da análise de XPS. Os experimentos foram realizados segundo técnica de planejamento experimental, em que as análises dos resultados experimentais foram realizadas através da Metodologia da Superfície de Resposta. A análise dos efeitos das variáveis sobre as variáveis de resposta do processo foi utilizada na construção de um modelo empírico, visando, a predição do comportamento do processo. A análise dos modelos obtidos foi realizada através da análise de variância (ANOVA). As variáveis independentes analisadas foram: potência do gerador, tempo de bombardeamento, tipo de gás e pressão de trabalho. Todas as variáveis operacionais foram analisadas em três diferentes níveis. Os resultados obtidos indicam que é possível remover o óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio utilizando o processo de plasma frio.

Palavras - chave: plasma, limpeza, alumínio, óleo

ABSTRACT

The increasing concern with the sustainable development ally with a bigger awareness with regard to the preservation of the environment has stimulated research in the most diverse areas of ambient correct technologies. Inside of this context the cold plasma technology represents an efficient, ambient correct and economic alternative for cleanness of the aluminum surface. It was analyzed and argued the influence of the power of the generator, sputtering time, type of gas and pressure of work on the angle of contact with water.

This work is the first stage of the project of modification of the aluminum surface coordinated by professor Edison Bittencourt. The project as a whole consists of three stages (cleaning, protection and activation) and has the intention to substitute the chemical process of cleanness, protection the corrosion and activation of the surface for plasma process. With regard to second stage already they had been carried through, in the Institute of Physics for the physicist Carlos Salles Lambert, some assays of deposition of Hexametildisiloxano had shown to be excellent corrosion protectors, however, this second stage will not be argued in this work but in posterior works. In this work lubricative and protective oil was removed by gases such as oxygen, hydrogen, argon and the mixtures: oxygen and argon, hydrogen and argon. It was analyzed and argued the influence of the power of the generator, time of bombardment, type of gas and pressure of work on the angle of contact with water. The removal of the oil was analyzed in terms of the measure of the angle of contact with water and ethylene glycol and of the analysis of XPS. The experiments were carried out according experimental planning techniques where the obtained experimental results analyses had been carried through the Response Surface Methodology. The analysis of effect of the independent variable on the process answer variables had been used in the construction of an empirical model, aiming to predit the process behavior. The analysis of the obtained models was carried out using the variance analysis (ANOVA). The independent variable used had been: power of the generator, sputtering time, type of gas and pressure of work.

The results obtained indicate that it is possible to remove the oil of the aluminum surface using the cold plasma process.

Key words: plasma, cleaning, aluminium, oil

SI	U MÁRIO	I
L	ISTA DE FIGURAS	. III
L	ISTA DE TARELAS	V
		•••• •
N	UMENCLATURA	
1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	3.1 O PROCESSO DE PRODUCÃO DE RETENTORES	4
	3 2 TRATAMENTO OUÍMICO DE SUPERFÍCIE	
	3.2.1 Limpeza alcalina	6
	3.2.2 Limpeza ácida.	6
	3.2.3 <i>Fosfatação</i>	6
	3.2.4 Banho de cromatos e Banho de solução orgânica	7
	3.3 O ESTADO PLASMA	7
	3.3.1 Plasma criado por fonte de energia elétrica	11
	3.3.2 Tipos de colisão inelástica	12
	3.3.2.1 Colisão entre elétrons e partículas pesadas	12
	3.3.2.2 Colisão entre partículas pesadas	15
	3.3.2.3 Colisão Metaestável	17
	3.3.3 Classificação do plasma	18
	3.3.4 Parâmetros básicos do plasma	19
	3.3.4.1 Temperatura do plasma e distribuição de energia do elétron	20
	3.3.4.2 Densidade dos elétrons	23
	3.3.4.3 Tempo de residência do gás	24
	3.3.4.4 Caminho livre médio ("mean free path")	25
	3.3.4.5 Comprimento de debye	27
	3.3.4.5.1 Bainha de Plasma	29
	3.3.5 Efeito dos parâmetros de processo no plasma	29
	3.3.5.1 Freqüência	30
	3.3.5.2 Potência	31
	3.3.5.3 Pressão de plasma	31
	3.3.5.4 Reator	31
	3.3.5.5 Temperatura do substrato	32
	3.3.6 Aplicações do plasma frio	32
	3.3.6.1 Polimerização por plasma	33
	3.3.6.2 Limpeza de superfície metálica por plasma	38
	3.4 TECNICAS DE ANALISE DE SUPERFICIE	42
	<i>3.4.1 Técnico por análise goniométrica</i>	42
	<i>3.4.2 Técnica por espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios-X (ESCA)</i>	46
4	PARTE EXPERIMENTAL	48
	4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48

SUMÁRIO

	12 /		40
	4.2 F	NIGÊNIO	49 /10
	4.3 C	ARGÔNIO	 49
	4.5 F	IIDROGÊNIO	
	4.6 I	ÍOUIDO UTILIZADO PARA ANÁLISE GONIOMÉTRICA	50
	47 F	COUIPAMENTO DE PLASMA	50
	4.7.1	Câmara utilizada durante o processo	
	4.7.2	Gerador utilizado durante o processo	
	4.7.3	Sistema de vácuo	52
	4.8 F	LANEJAMENTO EXPERIMENTAL	52
	4.9 (CARACTERIZAÇÃO	56
	4.9.1	Análise goniométrica	56
	4.9.2	Análise por espectroscopia de fotoelétrons raios-X	56
5	RESI	JLTADOS E DISCUSSÕES	57
	5.1 F	RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ⁴	57
	5.1.1	Análise estatística das respostas do planejamento 2 ⁴	59
	5.1.2	Análise das superfícies de resposta	61
	5.2 F	RESULTADO OBTIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE GONIOMÉTRICA	65
	5.2.1	Influência do Argônio	71
	5.3 F	RESULTADO OBTIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE POR ESCA (XPS)	
	5.3.1	Análise de espécie atômica	83
	5.3.2	Análise das ligações químicas de cada elemento identificado na super	fície
	por E	SCA (XPS)	84
6	CON	CLUSÕES	
7	SUGI	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
8	REFI	CRÊNCIAS	93
0	1/1/1/1		

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Ilustração do processo de produção de retentores	4
Figura 3.2 - Comparação entre o sistema de produção de retentores utilizando trata:	mento
químico e o sistema utilizando a tecnologia de plasma	5
Figura 3.3 - Ilustração da transição de estado	7
Figura 3.4 - Ilustração do estado gasoso	8
Figura 3.5 - Ilustração do estado plasma	8
Figura 3.6 - Ilustração do relâmpago	9
Figura 3.7 - Ilustração da aurora borealis	9
Figura 3.8 - Ilustração de um plasma de argônio	10
Figura 3.9 - Influência da natureza do monômero	35
Figura 3.10 - Taxa de deposição em função da taxa de fluxo do monômero	35
Figura 3.11 - Taxa de deposição em função da energia por massa do monômero	36
Figura 3.12 - Ângulo de Contato e molhabilidade	43
Figura 4.1 - Ilustração da medida do ângulo de contato	48
Figura 4.2 - Sistema de tratamento por plasma	50
Figura 4.3 - Câmara de plasma utilizada no processo	51
Figura 4.4 - Gerador utilizado no processo	51
Figura 4.5 - Bomba de vácuo utilizada no processo	52
Figura 4.6 - Goniômetro utilizado para medida do ângulo de contato	56
Figura 5.1 - Diagrama de pareto para a resposta do ângulo de contato com água deior	nizada
	59
Figura 5.2 - Valores observados em função dos valores preditos	61
Figura 5.3 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em funç	ção da
potência (Pot) e da pressão (P)	62
Figura 5.4 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em funç	ção do
tipo de gás (G) e da pressão (P)	63
Figura 5.5 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em funç	ção do
tempo (t) e do tipo de gás (G)	63
Figura 5.6 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em funç	ção do
tipo de gás (G) e da potência (Pot)	64

Figura 5.7 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função da
potência (Pot) e do tempo (t)64
Figura 5.8 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função do
tempo (t) e da pressão (P)65
Figura 5.9 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função do tempo de
envelhecimento para o ensaio 767
Figura 5.10 - Variação da energia livre de superfície em função do tempo de
envelhecimento para o ensaio 768
Figura 5.11 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função do tempo de
envelhecimento para o ensaio 1569
Figura 5.12 - Variação da energia livre de superfície em função do tempo de
envelhecimento para o ensaio 1570
Figura 5.13 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do H ₂ para o ensaio 2
Figura 5.14 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do H ₂ para o ensaio 574
Figura 5.15 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do H ₂ para o ensaio 675
Figura 5.16 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do H ₂ para o ensaio 776
Figura 5.17 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do O ₂ para o ensaio 10
Figura 5.18 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do O ₂ para o ensaio 12
Figura 5.19 -Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do O ₂ para o ensaio 1580
Figura 5.20 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração
molar nominal do O ₂ para o ensaio 18
Figura 5.21 - Resultados obtidos por XPS da composição da superfície de alumínio84
Figura 5.22 – Deconvolução gaussiana dos picos do C1s, O1s e Al2p obtidos dos espectros
XPS da superfície de alumínio sem e com tratamento por plasma de oxigênio

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Fatores estudados no planejamento
Tabela 4.2 - Planejamento para estudo da limpeza da superfície do alumínio por plasma frio
com os valores codificados
Tabela 4.3 - Planejamento para estudo da limpeza da superfície do alumínio por plasma frio
com os valores nominais
Tabela 5.2 - Análise de Variância – Ângulo de contato com água deionizada60
Tabela 5.3 - Energia livre de superfície, componentes polar e dispersivo dos líquidos: água
deionizada e etileno glicol
Tabela 5.4 - Resultados obtidos através de análise goniométrica para o ensaio 7, após
variação do tempo de exposição da superfície tratada à temperatura de 35 °C67
Tabela 5.5 - Resultados obtidos através de análise goniométrica para ensaio 15, após
variação do tempo de exposição da superfície tratada à temperatura de 35 °C69
Tabela 5.6 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H2 obtido através de
análise goniométrica para ensaio 2
Tabela 5.7 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H2 obtido através de
análise goniométrica para ensaio 574
Tabela 5.8 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H2 obtido através de
análise goniométrica para ensaio 675
Tabela 5.9 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H2 obtido através de
análise goniométrica para ensaio 776
Tabela 5.10 - Resultado da influência do argônio no gás O2 obtido através de análise
goniométrica para ensaio 10
Tabela 5.11 - Resultado da influência do argônio no gás O2 obtido através de análise
goniométrica para ensaio 12
Tabela 5.12 - Resultado da influência do argônio no gás O2 obtido através de análise
goniométrica para ensaio 15
Tabela 5.13 - Resultado da influência do argônio no gás O2 obtido através de análise
goniométrica para ensaio 18

NOMENCLATURA

<u>Latinas</u>

e	carga do elétron
eV	elétron-volt
Em	energia cinética média da partícula
f	número de partículas com velocidade entre v e v+dv por volume
F	taxa de escoamento do monômero
G	tipo de gás
K _B	constante de Boltzmann
М	peso molecular do monômero (g/mol)
m	massa da partícula
Ν	densidade do gás
n	massa específica da partícula
ne	densidade dos elétrons
Р	pressão (mbar)
pi	pressão parcial do gás
р	pressão total da mistura gasosa
Pot	potência de descarga (% watts)
Q	taxa de escoamento
r_1	raio da partícula pesada
r_2	raio da partícula leve
S	velocidade de bombeamento
t	tempo (minutos)
Т	temperatura da partícula
T _d	temperatura de dissociação
T _e	temperatura dos elétrons
T _{ex}	temperatura de excitação
Tg	temperatura do gás
T _{ion}	temperatura de ionização

Tr	temperatura de radiação
V	volume da câmara do reator
v	velocidade da partícula
Xi	fração molar do gás
W	potência de descarga (watts)
W _m	energia cinética média dos elétrons

Gregas

θ	ângulo de contato
γ^{d}	força dispersiva
γ^{P}	força polar
γl	tensão superficial do líquido
γls	energia interfacial sólido-líquido
γ_s^d	forças dispersivas na superfície do sólido
γ_s^p	forças polares na superfície do sólido

<u>Subscrito</u>

a	1	cu	1	ac	lo
	a	al	alcu	alcula	alculac

<u>Abreviações</u>

XPS espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Simbologia estatística

F	teste F de probabilidade estatística
ang	variável resposta ângulo de contato com água deionizada

1 INTRODUÇÃO

O processo de abertura da economia brasileira, expôs as organizações industriais á competição internacional, e tem forçado as empresas a buscarem uma inovação tecnológica aliada ao desenvolvimento sustentável; hoje já não basta mais o crescimento, o aumento de produtividade e o ganho em competitividade; todos esses elementos devem ser associados à utilização sustentável dos recursos naturais. Trata-se de um novo paradigma, para não dizer uma nova ética, que une produção e proteção ambiental. Indústrias de diferentes países e áreas tais como: microeletrônica, aeroespacial, automotiva, alimentícia entre outras, têm feito maciço investimento em pesquisas relacionadas a tecnologias ambientalmente corretas, obtendo excelentes resultados tanto com relação ao ganho de produtividade quanto à substituição de processos tóxicos e poluentes. Dentre essas está a tecnologia de plasma. Anteriormente conhecia-se a matéria somente em três estados: sólido, líquido e gasoso. Porém, recentemente mais atenção está sendo dirigida para o quarto estado da matéria, chamado de plasma. O estado plasma pode ser considerado como uma mistura gasosa ionizada. Esta tecnologia tem sido amplamente estudada nos últimos vinte e cinco anos.

Os metais são largamente utilizados em várias aplicações e indústrias, tais como: microeletrônica, aeroespacial e automotiva. Um dos problemas na utilização dos metais é que estes são susceptíveis ao processo de oxidação (corrosão). Com objetivo de amenizar o processo de corrosão sofrido pelos metais, recobrem-se estes com uma camada protetora. A proteção à corrosão é dependente, dentre outros fatores, da adesão entre a superfície do metal e a camada protetora, ou seja, uma boa adesão entre a superfície do metal e a camada protetora é um dos requisitos para que se tenha uma boa proteção à corrosão. A limpeza da superfície metálica é um fator fundamental que influencia na adesão. O processo de limpeza é o estágio preliminar de qualquer tratamento de superfície. De nada adiante se ter um bom adesivo se a superfície a ser tratada não estiver devidamente limpa. Em geral quando uma indústria (microeletrônica, aeroespacial, automotiva) recebe uma lâmina metálica, esta vem com sua superfície recoberta por "contaminantes" orgânicos (óleo lubrificante e protetor) e inorgânicos os quais devem ser removidos para que se obtenha uma boa adesão e para que os metais possam receber novos recobrimentos protetores,

1

decorativos, etc (VAUTRIN-UL et al., 2000; FERNANDES et al., 2002; DOMINGUES, et al., 2002; ROGERS, 1966).

A qualidade da adesão entre a superfície metálica e estes recobrimentos é influenciada pela energia livre de superfície do metal, ou seja, quando se tem uma superfície com alta energia livre poder-se-á obter uma adesão de excelente qualidade. A obtenção desta energia livre de superfície será influenciada pelo "grau" de limpeza do metal, em outras palavras isso quer dizer que a remoção completa do óleo é um dos requisitos para que se tenha uma alta energia livre de superfície e consequentemente poder-se-á obter uma boa adesão.

A limpeza da superfície metálica ou remoção do óleo lubrificante e protetor é comumente realizada por meio de processos químicos tóxicos e poluentes. Entretanto a crescente preocupação com os impactos ecológicos causado pelo processo de limpeza químico e o aumento das exigências de proteção ambiental tem despertado o interesse pelo estudo de tecnologias ambientalmente corretas e avançadas, como o processo de limpeza por plasma. Uma importante característica do processo de limpeza por plasma é a ausência de solventes e consequentemente a ausência de poluição ambiental residual (LI et al., 1997).

Além da preocupante questão ambiental, o uso da tecnologia de limpeza por plasma traz vantagens econômicas quando comparada com o processo químico de limpeza, pois neste processo há a produção de efluentes que são onerosos e devem ser tratados posteriormente. No processo de limpeza através da tecnologia de plasma são utilizados gases de fácil manuseio, disponíveis no mercado e de baixo custo (BAKER, 1980). Diante do exposto pode-se afirmar que a tecnologia de plasma é uma poderosa ferramenta, com relação a aspectos ecológicos e econômicos, que se insere mais e mais no nosso cotidiano.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo remover contaminante orgânico (óleo lubrificante e protetor) e inorgânico (poeira) da superfície do alumínio, utilizado em várias indústrias dentre elas a automotiva, aplicando o processo ambientalmente correto de plasma frio e utilizando os gases oxigênio, hidrogênio, e argônio separadamente, e as misturas: oxigênio/argônio e hidrogênio/argônio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RETENTORES

A Figura 3.1 abaixo mostra um processo típico de produção de retentores.



Figura 3.1 - Ilustração do processo de produção de retentores

Dentre as etapas do processo de produção de retentores, estão o tratamento químico do metal e o processo de aplicação de primers, poluente e tóxico, para limpar e modificar o metal com o objetivo de melhorar a adesão (entre metal e a borracha) e a proteção contra corrosão. Esse tratamento químico está dividido em quatro etapas: limpeza alcalina, limpeza ácida, fosfatação e banho de solução orgânica. Todas essas etapas são tóxicas e produzem uma grande quantidade de efluentes. A etapa de aplicação de primers tem a função de modificar a energia superficial do metal (já tratado quimicamente) propiciando assim, a adesão entre o metal e a borracha. O objetivo do nosso grupo de pesquisa é substituir essas cinco (05) etapas (limpeza alcalina, limpeza ácida, fosfatação, banho de solução orgânica e aplicação de primer), utilizadas pela indústria, pelo tratamento "in situ" utilizando a tecnologia de plasma, conforme ilustrado na Figura 3.2..

A produção de retentores utilizando o processo convencional (químico) de tratamento da superfície metálica apresenta desvantagens do ponto de vista ecológico e econômico quando comparado com o processo via plasma. O processo de tratamento químico da superfície metálica utiliza produtos tóxicos e que podem agredir o meio ambiente necessitando assim de um rigoroso tratamento de efluentes. Já o processo de

4

tratamento de superfície via plasma utiliza gases de fácil manuseio, não há produção de efluentes e possui um menor custo energético.



Figura 3.2 - Comparação entre o sistema de produção de retentores utilizando tratamento químico e o sistema utilizando a tecnologia de plasma

A substituição do processo químico de produção de retentores, tóxico e poluente por um processo ambientalmente "correto" utilizando a tecnologia de plasma, possibilitar-se-á indústria obter a certificação **ISO 14000.**

3.2 TRATAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE

O tratamento químico é composto basicamente de quatro etapas: limpeza alcalina, limpeza ácida, fosfatação e banho de cromatos ou banho de solução orgânica.

3.2.1 Limpeza alcalina

É a etapa do tratamento químico mais antiga, podendo ser utilizada em diferentes tipos de indústrias. É usada para remover o óleo, a graxa, a cera e os vários tipos de partículas das superfícies metálicas. As soluções alcalinas incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e o carbonato de sódio. Geralmente aplicam-se as técnicas de imersão e pulverização, com temperatura controlada entre 50 e 95°C, seguida pelo enxágüe com água da peça metálica tratada.

3.2.2 Limpeza ácida

É utilizada para remover o óleo e óxido "leve". Mergulham a superfície do metal em soluções ácidas combinadas com solventes miscíveis em água. As soluções ácidas incluem o ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Geralmente aplicam-se as técnicas de imersão e pulverização.

3.2.3 Fosfatação

A principal finalidade do banho de fosfato (fosfatação) é formar uma película protetora contra a corrosão na superfície do metal, alem de aumentar a área superfícial do metal. Geralmente aplicam-se as técnicas de imersão e pulverização. Os fosfatos são solúveis em condições ácidas e básicas e não são em ambientes com elevadas temperaturas, devido a essa instabilidade a superfícies metálicas deve receber um pos-tratamento (banho de cromatos ou orgânicos). O processo de fosfatação produz uma grande quantidade de efluentes (ROGERS, 1966).

3.2.4 Banho de cromatos e Banho de solução orgânica

O tratamento de fosfatação não é suficiente para proteger a superfície metálica contra a corrosão. A aplicação de banho de cromatos e banho de solução orgânica tem a finalidade de melhorar a proteção à corrosão da superfície. Esses tratamentos são em geral tóxicos e produzem uma grande quantidade de efluentes.

3.3 O ESTADO PLASMA

Anteriormente conhecia-se a matéria em três estados: sólido, líquido e gasoso. Porém, recentemente mais atenção está sendo dirigido ao quarto estado da matéria, conhecido como plasma. Sabe-se que as partículas (átomos e moléculas) que constituem a matéria adquirem maior liberdade quão maior for a energia absorvida (FRANK-KAMENETSKII, 1972; INAGAKI, 1996), energia esta que determina o estado no qual a matéria se apresenta (Figura 3.).



Temperatura

Figura 3.3 - Ilustração da transição de estado

7

No estado sólido os átomos e moléculas estão submetidos a uma rígida ordem. No estado líquido os átomos e moléculas adquirem uma maior quantidade de energia (maior liberdade) que os possibilita a moverem de maneira limitada. No estado gasoso os átomos e moléculas adquirem uma quantidade de energia que os possibilita a moverem livremente (FRANK-KAMENETSKII, 1972), conforme ilustrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 - Ilustração do estado gasoso

No estado plasma os átomos e moléculas adquirem uma quantidade de energia que possibilita a liberação de um elétron. Estes adquirem liberdade para se moverem. A grande diferença entre o estado gasoso e o estado plasma é que: no estado gasoso os átomos e moléculas podem mover-se livremente, porém os elétrons movem-se em órbitas circulares estáveis ao redor do núcleo atômico; já no estado plasma além dos átomos e moléculas, os elétrons também podem se mover livremente (FRANK-KAMENETSKII, 1972; NASSER, 1971), ou seja, o estado plasma é uma mistura de elétrons, partículas de carga positiva e negativa, átomos neutros e moléculas (INAGAKI, 1996), conforme ilustrado na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Ilustração do estado plasma

A palavra plasma é originada do grego $\pi\lambda\dot{\alpha}\sigma\mu\alpha$, que significa alguma coisa fabricada ou moldada. O termo plasma foi primeiramente utilizado por Langmuir em 1929 para descrever gases ionizados (GRILL, 1993; LANGMUIR, 1932; YASUDA, 1985). Um gás ionizado, macroscopicamente falando, é formado, principalmente de partículas de carga positiva e negativa em tal proporção que a carga elétrica total é nula^I (DENES & MANOLACHE, 2004) em outras palavras o processo de ionização pode ser definido como sendo o processo de remoção de um ou mais elétrons de uma partícula gasosa (GRILL, 1993). Para temperaturas maiores que 10.000 K, todas as moléculas e átomos tendem a ionizar-se (YASUDA, 1985).

O estado plasma pode ser encontrado naturalmente ou criado "artificialmente" em laboratório. Estima-se que 99% das substâncias do universo apresentam-se no estado plasma. As estrelas do universo incluindo o sol, os relâmpagos durante trovoadas (Figura 3.6) e o fenômeno da Aurora Borealis (Figura 3.7) são exemplos de plasma "natural".



Figura 3.6 - Ilustração do relâmpago



Figura 3.7 - Ilustração da aurora borealis

¹ Macroscopicamente falando pode se afirmar que a carga elétrica total do plasma é nula. Entretanto se for feito uma análise microscópica levando-se em consideração o comprimento de Debye, será verificado que carga elétrica total do plasma não é nula.

O estado plasma também pode ser criado "artificialmente" em laboratório (Figura 3.8) através do aumento da energia das partículas contida na matéria, independentemente da fonte de energia utilizada. Portanto, pode-se utilizar fonte de energia mecânica, térmica, química, radiante, nuclear e elétrica para se criar plasma (NASSER, 1971; GRILL, 1993; LANGMUIR, 1932; DENES & MANOLACHE, 2004), sendo esta última a mais utilizada.



Figura 3.8 - Ilustração de um plasma de argônio

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

3.3.1 Plasma criado por fonte de energia elétrica

Plasmas são freqüentemente referidos como descargas gasosas, isto se deve ao fato de que a maneira mais comum de criá-los seja submetendo um gás (à baixa pressão) a um campo elétrico, que pode ser contínuo ou alternado. Ou em outras palavras, o plasma (também chamado de descarga gasosa luminescente – "glow discharge") pode ser obtido aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos na presença de um gás à baixa pressão. Esse campo elétrico produz uma determinada densidade de elétrons^{II} o qual são acelerados ganhando assim energia cinética (energia de movimento). Os elétrons então colidem com as partículas^{III} do gás transferindo-lhes energia, podendo assim ocorrer a ionização, excitação ou dissociação destas partículas. Essas colisões são classificadas como: elásticas e inelásticas. Colisões entre elétrons e partículas pesadas^{IV} que não deixam estas em um estado excitado^V são chamadas de elástica, em outras palavras isso quer dizer que durante a colisão elástica os elétrons não transferem energia^{VI} mas alteram a sua direção de movimento sem uma significativa alteração na sua energia cinética.

Colisões entre elétrons e partículas pesadas que deixam estas em um estado excitado são chamadas de inelástica, em outras palavras isso que dizer que durante a colisão inelástica as partículas pesadas ganham energia potencial (FRANK-KAMENETSKII, 1972; NASSER, 1971; GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; CHAPMAN, 1980).

11

^{II} O elétron possui uma massa bem inferior a das demais partículas do gás, portanto são considerados como sendo a partícula mais leve que compõem o plasma.

^{III} As partículas usualmente têm dois tipos de energia: energia cinética devido ao seu movimento e energia interna ou potencial o qual pode ser expresso na forma de excitação eletrônica, ionização, dissociação e etc...

^{IV} As partículas pesadas são todas as partículas com massa superior a do elétron, ou seja, átomos, moléculas, partículas de carga positiva e negativa, radicais livres e etc...

^V Diz-se que uma partícula está em um estado excitado quando esta recebe energia suficiente para que ocorra uma alteração na configuração eletrônica do átomo, que passa então para um nível de energia mais elevado.

^{VI} A transferência de energia é tão pequena que podemos desprezá-la.

3.3.2 Tipos de colisão inelástica

As colisões inelásticas são de fundamental importância na produção do plasma. É através destas colisões que é transferida a energia necessária para a produção e sustentação do plasma. Para o plasma criado a partir de uma fonte de energia elétrica, as colisões inelásticas mais importantes são:

- Colisões entre elétrons e partículas pesadas;
- Colisões entre partículas pesadas;
- Colisões metaestáveis.

Conforme já mencionado anteriormente, estas colisões permitem a transferência de energia cinética em energia potencial. Esta poderá expressar-se de diferentes formas^{VII}: excitação, ionização, dissociação, relaxação, recombinação entre outras (FRANK-KAMENETSKII, 1972; NASSER, 1971; GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980).

3.3.2.1 Colisão entre elétrons e partículas pesadas

Estas são as colisões mais importantes para produção do plasma.

^{VII} Estas formas dependerão da quantidade de energia potencial adquirida.

• Ionização de átomos pelo impacto de elétrons

É o processo de ionização mais importante. Este processo consiste em remover um elétron de um átomo produzindo um íon positivo e dois elétrons; ou como exemplo tem-se a ionização do átomo de argônio:

$$e + Ar \longrightarrow 2e + Ar^+$$

Os dois elétrons produzidos serão acelerados pelo campo elétrico e poderão produzir novamente ionização. A energia mínima necessária para que a ionização ocorra é conhecida como potencial de ionização; o valor do potencial de ionização para o argônio é 15,8 elétron-volt. A ionização ocorre somente se o elétron possuir energia igual ou superior ao potencial de ionização do átomo (CHAPMAN, 1980; DUTRA, 2002).

• Excitação de átomos ou moléculas

Neste tipo de colisão a energia do elétron incidente é insuficiente para remover um elétron de um átomo. Essa energia é somente suficiente para que ocorra apenas uma alteração na configuração eletrônica do átomo, que passa então a um nível de energia mais elevado. A energia necessária para a excitação ocorrer é conhecida como potencial de excitação, o valor do potencial de excitação para o argônio é 11,56 elétron-volt.

$$e + Ar \longrightarrow e + Ar^*$$

O valor de energia cinética que o elétron transfere para o átomo ou molécula será igual ao potencial de excitação (CHAPMAN, 1980; DUTRA, 2002).

• Relaxação

É o processo inverso da excitação. Neste processo o átomo passa de um estado excitado para o estado fundamental^{VIII} e como conseqüência há emissão de radiação. A emissão de radiação é uma das características da relaxação. Essa emissão segue o segundo postulado^{IX} de Bohr (NASSER, 1971; CHAPMAN, 1980), quando a energia de um átomo muda de um valor W_1 para um valor inferior W_2 e a diferença em energia é emitida como um quantum de radiação.

Recombinação

É o processo inverso da ionização. Neste processo o elétron se junta com um íon para formar um átomo ou molécula neutra. A emissão de radiação é uma das características da recombinação (CHAPMAN, 1980).

 $e + A^+ \longrightarrow A + hv$ Recombinação radioativa

Existe a possibilidade de que a emissão de energia durante a recombinação de elétrons com íons moleculares possa causar a dissociação da molécula, ocorrendo assim à recombinação dissociativa.

 $e + A_2^+ \longrightarrow 2A$ Recombinação dissociativa

• Dissociação

Neste processo o elétron transfere uma quantidade de energia suficiente para desagregar as ligações de uma molécula. Uma molécula de oxigênio, por exemplo, pode dissociar-se em dois átomos de oxigênio (CHAPMAN, 1980).

VIII Estado Fundamental é a configuração eletrônica do átomo de menor energia, ou seja, mais estável.

^{IX} Bohr sugeriu dois postulados na tentativa de explicar a emissão de radiação a partir de um átomo.

$$e + O_2 \longrightarrow e + O + O$$

Ainda existe a possibilidade da dissociação vir acompanhada do processo de ionização ocorrendo assim uma ionização dissociativa (GRILL, 1993).

$$e + A_2 \longrightarrow e + A + A^+$$

• Junção do elétron ("electron attachment")

Neste processo um elétron une-se a um átomo através da colisão, formando-se assim um íon negativo.

$$e + A_2 \longrightarrow A_2^-$$

Existe também a possibilidade de ocorrer a união de um elétron acompanhado da dissociação de uma molécula. Este processo é conhecido como "dissociative attachment".

$$e + A_2 \longrightarrow A^- + A$$

3.3.2.2 Colisão entre partículas pesadas

Os íons e as partículas neutras podem colidir-se entre si através de colisões elástica e inelástica, podendo ocorrer uma transferência de carga, recombinação ou até uma ionização (CHAPMAN, 1980).

• Transferência de Carga

Uma carga elétrica pode ser transferida durante uma colisão entre íons e partículas neutras. Esta transferência pode ser: simétrica, quando íon e a partícula neutra são formados pelo mesmo composto químico ou assimétrica, quando íon e a partícula neutra são formados por diferentes compostos químicos (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980).

$$A^+ + A \longrightarrow A + A^+$$
 Simétrica
 $A^+ + B \longrightarrow A + B^+$ Assimétrica

• Recombinação

Há a possibilidade também de ocorrer a recombinação de íons. Neste processo dois íons se colidem formando assim uma molécula no estado fundamental e como conseqüência há emissão de radiação (GRILL, 1993).

$$A^+ + B^- \longrightarrow AB + hv$$

A colisão entre os íons também pode resultar na neutralização dos íons. Neste processo há uma formação de duas espécies excitadas e como conseqüência há emissão de radiação(GRILL, 1993).

$$A^+ + B^- \longrightarrow A^* + B^* + hv$$

• Ionização

A ionização pode ocorrer a partir de colisões entre partículas excitadas, entre partículas excitadas e neutras, e entre duas partículas neutras.

3.3.2.3 Colisão Metaestável

Neste tipo de colisão a energia do elétron incidente é insuficiente para remover um elétron de um átomo. Essa energia é somente suficiente para que ocorra apenas uma alteração na configuração eletrônica do átomo, que passa então a um nível de energia mais elevado. A grande diferença entre o fenômeno de excitação e metaestável está no tempo de vida dos átomos excitados. No processo de excitação os átomos excitados têm um tempo de vida curto, ou seja, há um rápido retorno ao estado energético fundamental (relaxação). Já no processo metaestável os átomos excitados têm um tempo de vida mais longo, neste caso o processo de relaxação não é permitido. Em outras palavras isso quer dizer que para um átomo excitado metaestável retornar ao estado energético fundamental é necessário que primeiro ele se ionize. Todos os gases nobres podem apresentar-se no estado metaestável. O argônio encontra-se no estado metaestável nas seguintes energias 11,5 elétron-volt e 11,7 elétron-volt (GRILL, 1993; YASUDA, 1985; CHAPMAN, 1980).

Uma importante função do átomo excitado metaestável é o "enriquecimento" do plasma. O átomo excitado metaestável auxilia o processo de ionização (NASSER, 1971).

• Ionização "penning"

A ionização "penning" ocorre durante colisões envolvendo partículas energéticas metaestáveis. Neste processo partículas metaestáveis, através de colisões, transferem energia para partículas neutras, causando assim a ionização destas (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980).

$$A^* + B \longrightarrow B^+ + A + e$$

• Ionização metaestáveis - metaestáveis

A ionização ocorre devido a colisões entre partículas energéticas metaestáveis (CHAPMAN, 1980).

$$A^* + A^* \longrightarrow A + A^* + e$$

• Ionização metaestáveis - elétron

A ionização ocorre devido a colisões entre elétrons e partículas energéticas metaestáveis (CHAPMAN, 1980).

$$e + A^* \longrightarrow A^+ + e$$

3.3.3 Classificação do plasma

Plasmas podem ser classificados de acordo com a temperatura dos gases que o compõem (DUTRA, 2002; LI, YE & MAI, 1997), podendo ser divididos em:

- Plasma Térmico para temperatura maior que 10⁶Kelvin.
- Plasma não-Térmico para temperatura menor que 10⁶Kelvin. Este plasma pode ser dividido em: plasma "próximo" do equilíbrio termodinâmico ou plasma "quente" e plasma "longe" do equilíbrio termodinâmico ou plasma "frio".

Um plasma estaria num equilíbrio termodinâmico completo se a temperatura dos elétrons, partículas neutras, ionização, excitação, dissociação e radiação fossem iguais (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; FRIEDEL & GOURRIER, 1983).

$$T_e = T_g = T_{ion} = T_{ex} = T_d = T_r$$

Entretanto devido a constante perda de energia principalmente por convecção e radiação, não é possível alcançar o equilíbrio termodinâmico completo conforme descrido acima (GRILL, 1993).

Plasma "próximo" do equilíbrio termodinâmico ou plasma "quente" é caracterizado por altas temperaturas (normalmente na ordem de 10^4 K) dos elétrons, partículas neutras, ionização, excitação, dissociação. O grau de ionização neste caso é próximo do máximo (100%). Como exemplo tem-se os relâmpagos, arco elétrico e descarga de alta energia (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; FRIEDEL & GOURRIER, 1983).

$$T_e = T_g = T_{ion} = T_{ex}$$

Plasma "longe" do equilíbrio termodinâmico ou plasma "frio" é caracterizado por relativa alta temperatura dos elétrons e uma baixa temperatura (menor que 10^4 K) das partículas neutras, ionização, excitação, dissociação. O grau de ionização neste caso é baixo e varia entre 10^{-4} e 10%.Como exemplo tem-se as descargas elétricas a baixa pressão DC e RF (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; FRIEDEL & GOURRIER, 1983).

$$T_e \gg T_{ion} > T_{ex} > T_g$$

3.3.4 Parâmetros básicos do plasma

Segundo Kay, Coburn & Dilks (1980), um dos maiores problemas encontrados no emprego da tecnologia de plasma é o grande número de parâmetros que influenciam o processo. Essa grande quantidade de parâmetros torna o processo por plasma extremamente complexo.

Ainda segundo Kay, Coburn & Dilks (1980), os parâmetros básicos do plasma são:

- Distribuição de energia dos elétrons;
- Densidade dos elétrons;
- Densidade do gás;

• Tempo de residência das moléculas gasosas no volume do plasma.

Segundo Denes & Manolache (2004), os principais parâmetros que caracterizam o plasma são:

- Temperatura do plasma;
- Energia média do elétron;
- Caminho livre médio ("Mean Free Path");
- Comprimento de Debye.

3.3.4.1 Temperatura do plasma e distribuição de energia do elétron

Um gás no equilíbrio termodinâmico contém partículas com diferentes velocidades. A distribuição de velocidade dessas partículas segue a distribuição de Maxwellian. Considere (por motivo de simplificação) que as partículas que compõem um gás podem mover-se somente em uma única direção, neste caso a distribuição de Maxwellian será dada pela equação abaixo:

$$f(v) = A \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{mv^2}{K_B T}\right)\right]$$
(3.1)

$$A = n \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.2)

$$K_{B} = 1.38 \times 10^{-16} \, erg \, / \, K_{B} \tag{3.3}$$

onde:

f, é o número de partículas com velocidade entre v e v + dv por volume (cm³);

 $-\frac{1}{2}(mv^2)$, é a energia cinética;

m, massa da partícula;

v, velocidade da partícula;

*K*_{*B*}, é a constante de Boltzmann;

T, temperatura da partícula;

A, constante;

n, massa específica da partícula.

A partir da resolução da equação 3.4 pode-se obter a energia cinética média (em função da temperatura) das partículas^X de um gás que se encontra no equilíbrio termodinâmico (CHEN, 1974).

$$E_m = \frac{1}{2} K_B T \tag{3.4}$$

A equação 3.5, representa a energia cinética média considerando que as partículas movem-se em três direções (GRILL,1993; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974).

$$E_m = \frac{3}{2} K_B T \tag{3.5}$$

$$E_m = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}K_B T$$
(3.6)

^X A equação 2, representa a energia cinética média considerando que as partículas movem-se somente em uma única direção.
A equação 3.6, representa a energia cinética média em termos da velocidade das partículas e sua temperatura (CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974). Através da equação 3.7, pode-se associar a temperatura da partícula com o seu movimento (CHAPMAN, 1980).

Conforme mencionado anteriormente, plasma é uma mistura de elétrons, partículas de carga positiva e negativa, átomos neutros e moléculas. A temperatura do plasma é influenciada pela temperatura das partículas que o compõem, sendo a temperatura dos elétrons e das partículas de carga positiva (íons) as mais importantes. No plasma pode haver diferentes temperaturas ao mesmo tempo, isto devido às diferentes temperaturas das partículas que o forma (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974). A distribuição de velocidades das partículas que compõem o plasma pode seguir a distribuição de Maxwellian, desde que esse (plasma) esteja no equilíbrio termodinâmico (GRILL, 1993). É comum os elétrons^{XI} terem uma distribuição de Maxwellian separada da distribuição de Maxwellian dos íons^{XII}, portanto cada espécie (conjunto de partículas) pode estar no seu equilíbrio termodinâmico, entretanto, o plasma não existirá por tempo suficiente para que as temperaturas dos elétrons e dos íons se tornem idênticas (CHEN, 1974). Isso quer dizer que o plasma não estará no equilíbrio termodinâmico.

A distribuição de velocidade dos elétrons segundo a distribuição de Maxwellian (GRILL, 1993), é dada pela equação 3.7.

$$f(v) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi K_B T_e}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{m_e v^2}{K_B T_e}\right)\right]$$
(3.7)

A equação 3.8, relaciona a energia cinética média dos elétrons em termos da sua temperatura (GRILL, 1993).

$$W_m = \frac{3}{2} K_B T_e \tag{3.8}$$

^{XI} A distribuição de velocidade dos elétrons pode seguir a distribuição de Maxwellian. Os elétrons podem formar um "subsistema" alcançando assim o seu equilíbrio termodinâmico.

^{XII} A distribuição de velocidade dos íons pode seguir a distribuição de Maxwellian. Os íons podem formar um "subsistema" alcançando assim o seu equilíbrio termodinâmico.

A equação 3.9, relaciona a função de distribuição de energia do elétron f(W) com a função de distribuição de velocidade f(v).

$$f(W) = \frac{4\pi}{m_e} v f(v)$$
(3.9)

A distribuição de energia dos elétrons segundo a distribuição de Maxwellian, é dada pela equação 3.10.

$$f(W) = 2.07 (W_m)^{\frac{-3}{2}} (W)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-1.5W}{W_m}\right)$$
(3.10)

Para o Plasma "longe" do equilíbrio termodinâmico ou plasma "frio", a distribuição de Maxwellian fornece resultados mais "grosseiros". Neste caso, a Distribuição de Druyvesteyn fornece melhores resultados do que a distribuição de Maxwellian. A distribuição de energia dos elétrons no plasma segundo a distribuição de Druyvesteyn (GRILL, 1993) é dada pela equação 3.11.

$$f(W) = 1.04 \left(W_m\right)^{\frac{-3}{2}} \left(W\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-0.55W^2}{W_m^2}\right)$$
(3.11)

3.3.4.2 Densidade dos elétrons

Os elétrons têm um "papel" fundamental no processo de geração e sustentação do plasma. São as partículas mais importantes no processo de geração de íons (ionização) (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980).

O conhecimento da densidade dos elétrons e da sua distribuição de energia é de grande importância quando se quer "transportar" um processo de uma bancada de laboratório para uma escala industrial (KAY, COBURN & DILKS, 1980).

3.3.4.3 Tempo de residência do gás

O tempo de residência (τ) é definido como sendo o tempo que um gás permanece dentro do reator (câmara) de processo, antes de ser bombeado para fora. É um parâmetro que depende diretamente da taxa de escoamento (Q) do gás (VON ENGEL, 1965). O tempo de residência de um gás é descrito pela equação 3.12 abaixo

$$\tau = \frac{V}{S} = \frac{pV}{pS} = \frac{pV}{Q}$$
(3.12)

onde,

- *S*, velocidade de bombeamento;
- p, pressão;
- Q, taxa de escoamento.

A velocidade de bombeamento (S) é definida como sendo o volume do gás que está sendo retirado do reator (câmara) por unidade de tempo. Entretanto a quantidade de moléculas gasosas que esse volume contém, depende da pressão. Quanto maior for a pressão de vácuo de operação do processo de plasma, menor será a quantidade de moléculas contida nesse volume. A taxa de escoamento (Q) é definida como sendo o produto da pressão pela velocidade de bombeamento, em outras palavras isso quer dizer que a taxa de escoamento é a quantidade de moléculas gasosas num determinado volume (V) (que está sendo retirado do reator) por unidade de tempo (CHAPMAN, 1980).

V, volume do reator/ câmara;

3.3.4.4 Caminho livre médio ("mean free path")

O comportamento de um gás neutro é descrito pela teoria cinética dos gases, de acordo com essa teoria (NASSER, 1971; GRILL, 1993):

- Nenhuma força^{XIII} atua entre as partículas gasosas ou entre as partículas gasosas e as paredes do reator^{XIV} (ou seja, as partículas gasosas não interagem entre si ou com as paredes do reator), exceto durante as colisões. Portanto se pode assumir que o caminho descrito por uma partícula entre duas colisões sucessivas é uma linha reta;
- As partículas gasosas se movem de forma aleatória, em todas as direções e com diferentes velocidades;
- Assume-se que as partículas gasosas são uma esfera elástica sólida;
- Num gás ideal, considera-se que a distância entre as partículas gasosas é muito maior do que o seu diâmetro.

Diferentemente do estado sólido e líquido, as partículas no estado gasoso colidem fracamente e durante períodos relativamente curtos. Essas colisões são extremamente importantes por serem responsáveis pelo movimento observado nos gases. Como resultado dessas colisões, as partículas de um gás neutro seguem um movimento aleatório Browniano (FRANK - KAMENETSKII, 1972; NASSER, 1971; GRILL, 1993).

No plasma, diferentemente do que ocorre com as partículas gasosas neutras, as partículas que o compõem interagem entre si. Devido a essas interações, o caminho descrito por uma partícula (que compõem o plasma) entre duas colisões sucessivas não é uma linha reta.

O conceito de caminho livre foi introduzido no século 19 por Rudolf Clausius, e se refere à distância que uma partícula gasosa percorre entre duas colisões sucessivas. O valor

^{XIII} A força gravitacional é considerada desprezível.

XIV Entende-se aqui **reator** como sendo todo e qualquer recipiente (câmara, container, etc...).

do caminho livre individual pode variar, isto quer dizer que uma partícula pode percorrer uma distância diferente (esta pode ser maior ou menor) do que outra (partícula) entre duas colisões sucessivas. Entretanto os valores dos caminhos livres individuais estarão distribuídos em torno de um valor médio, denominado caminho livre médio. Assumindo um recipiente contendo partículas gasosas pesadas (ou seja, que se movimentam devagar) de raio r_1 e partículas gasosas leves (ou seja, que se movimentam rápido) de raio r_2 e essas partículas como sendo esferas elásticas sólidas de densidade N, se pode definir o caminho livre médio (λ) (FRANK - KAMENETSKII, 1972; NASSER, 1971), em função da equação 3.13 abaixo:

$$\lambda = \frac{1}{\pi (r_1 + r_2)^2 N}$$
(3.13)

O caminho livre médio (λ), é inversamente proporcional a densidade do gás N, portanto, inversamente proporcional a pressão. Se a temperatura absoluta (T) do gás não for tão alta, então, o caminho livre médio (λ) variará proporcionalmente com a temperatura, entretanto, de forma não linear (VON ENGEL, 1965).

$$\lambda \alpha \frac{T}{p}$$
 (3.14)

Devido ao seu menor tamanho, o elétron possui um caminho livre (λ_e) maior do que o caminho livre de partículas gasosas (λ_g) (NASSER, 1971; VON ENGEL, 1965).

$$\lambda_e = 5.66\lambda_g \tag{3.15}$$

3.3.4.5 Comprimento de Debye

A neutralidade do plasma é válida macroscopicamente, pois quando se faz uma análise microscópica do plasma em termos do comprimento de Debye se vê que a regra da neutralidade do plasma é violada (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974).

Imagine-se que se insira dois corpos (carga positiva e negativa) num plasma e se aplique uma diferença de potencial elétrico entre eles (CHEN, 1974).

Essa diferença de potencial elétrico aplicada criará um campo elétrico no plasma, que provocará uma perturbação no potencial elétrico deste (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980). Com o objetivo de atenuar essa perturbação no potencial elétrico do plasma, os dois corpos imersos no plasma irão atrair partículas de cargas opostas. Estas partículas irão "recobrir" os dois corpos previamente imergidos no plasma formando uma camada, chamada bainha de plasma, fenômeno esse conhecido como "Debye Shielding" (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974).

O comprimento Debye diz quão rápida a perturbação do potencial elétrico do plasma será atenuado. A uma distância λ_D , o valor da perturbação do potencial elétrico se reduzirá para 0.37 do seu valor inicial (CHAPMAN, 1980).

$$\lambda_D = \left(\frac{K_B T_e}{4\pi n_e e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.16)

O comprimento de Debye pode também ser representado pelas duas equações 3.17 e 3.18 abaixo (GRILL, 1993).

$$\lambda_D(cm) = 6.9 \left[\frac{T_e({}^o K_B)}{n_e(cm^{-3})} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(3.17)

ou

$$\lambda_D(cm) = 743 \left[\frac{T_e(eV)}{n_e(cm^{-3})} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(3.18)

onde:

 λ_D , comprimento de Debye (cm);

K_B, constante de Boltzmann;

 T_e , temperatura dos elétrons;

 n_e , densidade dos elétrons;

e, carga do elétron.

Em outras palavras, o comprimento de Debye define o volume (Esfera Debye) no qual a regra da neutralidade do plasma pode ser quebrada, ou seja, dentro de uma esfera de raio de 1 e 2 comprimento de Debye (esfera Debye), a densidade de íons é diferente da densidade de elétrons, quebrando a neutralidade do plasma" (GRILL, 1993; DENES & MANOLACHE, 2004; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974).

Um dos critérios para que um gás ionizado seja considerado plasma é que o comprimento de Debye (λ_D) seja muito menor que as dimensões físicas da região do plasma (L), ou seja, para um sistema (plasma) ser quase-neutro as suas dimensões físicas devem ser muito maiores do que o comprimento de Debye (GRILL, 1993; CHEN, 1974).

$$\lambda_D \ll L$$

Outro critério para que um gás ionizado seja considerado plasma está relacionado com o número de partículas (N_D) dentro da esfera debye (ou seja, numa esfera de raio de 1 comprimento de Debye). Neste caso, o número de partículas (N_D) dentro da esfera Debye tem que ser muito maior do que 1. Isto se deve ao fato de que bainha de plasma somente

pode se produzida se a esfera Debye contiver uma grande quantidade de partículas " (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980; CHEN, 1974).

 $N_D >> 1$

3.3.4.5.1 Bainha de Plasma

Como mencionado anteriormente quando o potencial do plasma sofre uma perturbação, as partículas que o compõem (plasma) agem de maneira a atenuar essa perturbação formando uma camada o qual denominamos de bainha de plasma, ou plasma "Sheath". Um exemplo prático para que se possa entender melhor o fenômeno de formação dessa bainha de plasma é através da formação do plasma a partir de uma fonte DC. Uma das características dessa fonte é a presença de dois eletrodos, um de carga negativa denominado de catodo e outro de carga positiva denominado de anodo. Nas proximidades do catodo (carga negativa) a densidade de íons será maior que a densidade de elétrons, isso devido ao fato já mencionado da tentativa de atenuar a perturbação do potencial do plasma.

Uma das características da bainha de plasma nas proximidades da região catódica é a falta de brilho. Sabe-se que uma das características do plasma é a emissão de radiação, ou seja, o brilho. A intensidade da radiação depende da densidade dos elétrons e da sua energia. Portanto, a falta de brilho nas proximidades da região catódica se deve à baixa densidade de elétrons e essa região é conhecida como espaço negro "dark space" (GRILL, 1993; CHAPMAN, 1980).

3.3.5 Efeito dos parâmetros de processo no plasma

Segundo D'Agostino (1990), quando um monômero é introduzido no plasma, a taxa de deposição do polímero e a natureza química e física do polímero formado por plasma serão afetados pelos parâmetros de processo do plasma.

Os parâmetros de processo do plasma são:

- Freqüência;
- Potência;
- Pressão de plasma;
- Taxa de fluxo do gás;
- Fatores geométricos: tipo e dimensão do reator, tipo e dimensão do eletrodo, etc...;
- Temperatura do substrato.

3.3.5.1 Freqüência

A teoria do "quantum" postulada por Planck diz que (NASSER, 1971), a energia é transferida em unidades conhecida como quanta. A energia de um quantum é igual à "hv", onde v é a freqüência e h é a constante de Planck.

Essa teoria é de extrema importância para o estudo da energia do elétron. Como mencionado anteriormente, o elétron tem um papel fundamental no processo de geração e sustentação do plasma. Analisando a relação entre energia e freqüência, pode-se dizer que quanto maior é a freqüência, maior será a energia do elétron.

Segundo Curran (1984), em plasma de baixa pressão, a energia dos elétrons depende da freqüência e da potência.

3.3.5.2 Potência

Um aumento da potência do plasma causará um incremento na concentração de elétrons (SAWIN, 1985; D'AGOSTINO, 1990).

3.3.5.3 Pressão de plasma

A pressão influencia no caminho livre médio (λ). Quanto maior a pressão menor o caminho livre médio (λ) e, portanto maior a probabilidade de colisão dos elétrons com as partículas no plasma, ocasionando uma diminuição na energia média dos elétrons (LIMA, 2004).

3.3.5.4 Reator

A configuração do reator influencia no processo por plasma conforme mencionado anteriormente. Bell (1980) menciona três reatores de diferentes configurações utilizados na polimerização por plasma; reator tipo "bell jar", retangular e sem eletrodo^{XV}.

Segundo Bell (1980), a configuração mais simples é a "bell jar". Na configuração sem eletrodo deve se utilizar a freqüência RF; a principal vantagem deste tipo de configuração é a eliminação de uma possível contaminação dos eletrodos.

Segundo Lima (2004), a geometria do reator define ou influi em muitos parâmetros do plasma, dentre eles o comprimento de Debye.

^{XV} Na configuração do reator "sem eletrodo", os eletrodos estão alocados na parte externa do reator.

3.3.5.5 Temperatura do substrato

Segundo SHI (1996), D'Agostino et al. em 1986 demonstraram que no caso da polimerização por plasma de fluorcarbono, a taxa de deposição do polímero diminui com o aumento da temperatura do substrato.

Segundo SHI (1996), Sadhir et al. em 1993 reportaram que o efeito da temperatura na condutividade elétrica do filme polimérico obtido por deposição por plasma. Eles observaram que, com um aumento da temperatura do substrato de 25 para 150 °C, houve um aumento na condutividade do filme polimérico.

3.3.6 Aplicações do plasma frio

Reações químicas utilizando plasma frio têm sido largamente estudada nos últimos trinta e sete (37) anos. Modificações de superfície e deposições de filmes poliméricos utilizando plasma têm encontrado um grande número de aplicações. Possíveis áreas de aplicação da tecnologia de plasma são (OSADA, 1988):

- Eletrônica (circuito integrado, etc...);
- Engenharia Elétrica (filmes dielétricos, etc...);
- Tecnologia Química (membrana de separação gasosa, etc...);
- Modificação de Superfície (adesão, etc...);
- Ótica (recobrimento anti-reflexo, etc...);
- Indústria Têxtil (Melhorar qualidade de tingimento, etc...);
- Biomedicina e etc...

Uma vantagem da tecnologia de plasma é o seu emprego na limpeza da superfície do substrato (metal). Sob as condições de plasma, é fácil limpar a superfície e depositar uma fina camada polimérica "in situ" sem expor a superfície metálica limpa ao contato do ar. Essa fina camada polimérica serve como um modificador interfacial para melhorar a adesão e a resistência à corrosão. Uma fina camada polimérica de silano pode ser depositada utilizando a tecnologia de plasma para proteger a superfície do metal contra corrosão e ainda modificar a energia livre de superfície (YASUDA et al., 1997).

3.3.6.1 Polimerização por plasma

Polimerização por plasma também conhecida como deposição por plasma se refere à formação de materiais poliméricos sob a influência de plasma (gases parcialmente ionizados). Os materiais formados pela polimerização por plasma são diferentes daqueles formados pela polimerização convencional (YASUDA, 1985). Numa polimerização por plasma típica, a estrutura química do monômero será alterada de tal forma que o produto não apresentará unidades de repetição (D'AGOSTINO, 1990). Diferentemente da polimerização convencional, o monômero usado na polimerização por plasma não necessita ter grupos funcionais, tais como dupla ligação, para que a polimerização ocorra (GRILL, 1993). Polimerização de monômeros orgânicos por plasma resulta em filmes poliméricos que são diferentes daqueles formados pela polimerização convencional; esses filmes formados utilizando a tecnologia de plasma são altamente reticulados e livre de micro poros (VAUTRIN-UL et al, 2000). Uma característica que distingue a polimerização por plasma dos outros processos é que a estrutura química do polímero formado por esse processo não é única, mas sim largamente controlada pelos parâmetros de processo; ou seja, partindo do mesmo monômero e variando os parâmetros de processo pode-se obter diferentes tipos de polímeros (GRILL, 1993).

As propriedades e a composição do filme formado pela polimerização por plasma são funções da natureza do monômero utilizado e dos parâmetros de processo do plasma (VAN OOIJ, SURMAN & YASUDA, 1995). Segundo D'Agostino (1990), quando um monômero é introduzido no plasma, a taxa de deposição por plasma do polímero e a natureza física e química do polímero formado serão influenciados pelos parâmetros de processo do plasma.

A equação 3.19 representa uma relação muito utilizada no controle do processo de polimerização por plasma (YASUDA, 1985; D'AGOSTINO, 1990).

energia por massa do monômero =
$$W/FM$$
 (3.19)

onde,

W é a potência da descarga em Watts;

F é a taxa de escoamento do monômero em cm³/min, m³/h e mm³/seg;

M é o peso molecular do monômero em gramas por mol.

A unidade de medida no sistema internacional da "energia por massa do monômero" é joules por quilograma de monômero.

A densidade de elétrons é diretamente influenciada pela "energia por massa do monômero". Conforme já mencionado anteriormente, a excitação, dissociação e ionização são influenciadas pela densidade de elétrons que influencia a polimerização por plasma. De acordo com YASUDA (1985) é possível controlar a composição e as propriedades físicas e químicas do filme formado pela polimerização por plasma levando em consideração a "energia por massa do monômero". Um ponto importante que deve ser ressaltado é a dependência que a polimerização por plasma tem da natureza do monômero, ou seja, escolhendo aleatoriamente uma potência de descarga e uma taxa de escoamento do monômero não é possível comparar a polimerização por plasma entre diferentes tipos de monômero; isso se deve ao fato de que a potência de descarga mínima para que a polimerização por plasma depende da energia por massa do monômero (YASUDA, 1985; D'AGOSTINO, 1990; WANG et al., 1996; LIN et al., 1997).



Figura 3.9 - Influência da natureza do monômero

Fixando a pressão e a potência de descarga, a influência da taxa de escoamento do monômero na taxa de deposição do polímero é representada pela Figura 3.10.



Figura 3.10 - Taxa de deposição em função da taxa de fluxo do monômero

Segundo Yasuda (1985), a região I é chamada de região deficiente de monômero e a região II é chamada de região deficiente de energia. Na região deficiente de monômero, há energia suficiente para que ocorra a dissociação, ionização e etc., entretanto há uma

insuficiente quantidade de monômero. Sendo assim, a taxa de deposição na região I é governada pela taxa de escoamento do monômero. Com o aumento da taxa de escoamento do monômero se chega a uma região deficiente de energia; nesta região existe monômero suficiente para que ocorra a dissociação, ionização e etc., entretanto há uma insuficiente quantidade de energia. Sendo assim, a taxa de deposição na região II não é governada pela taxa de escoamento do monômero e sim pela potência de descarga.

A Figura 3.2 mostra a influência da energia por massa do monômero na taxa de deposição do polímero.



Figura 3.2 - Taxa de deposição em função da energia por massa do monômero

Segundo Inagaki (1996), a região I é conhecida como região com suficiência de monômero, a região II é conhecida como região competitiva e a região III como região deficiente de monômero.

Como visto, a taxa de deposição do polímero por plasma é influenciada por vários fatores, tais como natureza do monômero, potência de descarga e taxa de escoamento do monômero. Portanto é importante levar em consideração a região no qual a deposição por plasma está ocorrendo conforme mencionado por Yasuda (1985), é importante identificar se a polimerização por plasma está ocorrendo na região deficiente de monômero ou na região deficiente de energia.

Vários pesquisadores investigaram a correlação entre a proteção à corrosão, a energia por massa do monômero e a espessura do filme depositado. De acordo com eles, a energia por massa do monômero e a espessura do filme depositado tem grande influência

na eficiência da proteção à corrosão. O desempenho do filme polimérico depositado por plasma, com relação a proteção à corrosão, é influenciado pelas características de adesão e propriedade de barreira (YASUDA, 1997; VAN OOIJ, SURMAN & YASUDA, 1995; WANG et al., 1996; LI et al., 1997).

Segundo Lin & Yasuda (1996), a adesão dos filmes poliméricos depositados por plasma geralmente aumenta com o aumento da energia por massa do monômero.

Estudo realizado por Lin & Yasuda (1996) mostrou que, a melhor adesão entre um filme polimérico depositado por plasma e platina foi obtida para baixa taxa de escoamento do monômero e, portanto, para alto nível de energia por massa do monômero. Com relação ao que foi mencionado, se poderia pensar que os problemas relacionados com a proteção à corrosão poderiam ser resolvidos somente pelo aumento da energia por massa do monômero, entretanto provavelmente incorrerá em erro. Não se pode esquecer que a polimerização e limpeza por plasma são processos complexos e que são influenciados por outros fatores. Como mencionado anteriormente o desempenho do filme polimérico depositado por plasma, com relação a proteção à corrosão, é influenciado, também, pela propriedade de barreira. E como se sabe as características da propriedade de barreira do filme depositado são dependentes da natureza do monômero utilizado. Portanto se deve encontrar um valor ótimo da energia por massa do monômero que dê a melhor característica com relação à adesão e a propriedade de barreira.

Outro fator entre outros que influencia na proteção à corrosão é a uniformidade da deposição por plasma, este é influenciada pela taxa de escoamento do monômero. Segundo Lin & Yasuda (1996), a uniformidade do filme depositado aumentará com o aumento da energia por massa do polímero, aumento este obtido através da diminuição da taxa de escoamento do monômero ao invés do aumento da potência de descarga.

A proteção à corrosão aumenta com o aumento da espessura do filme depositado, entretanto, o mesmo processo faz com que a aderência piore. Novamente, deve-se relacionar os parâmetros de forma a obter uma proteção à corrosão ótima (LIN e YASUDA, 1996).

3.3.6.2 Limpeza de superfície metálica por plasma

Conforme já mencionado, a limpeza de superfície é o estágio preliminar para qualquer tratamento ou modificação de superfície.

Segundo Kegel & Schimid (1999), o impacto ambiental causado por processos de limpeza tem levado à pesquisa de processos de limpeza alternativos. Plasma a baixa pressão é um desses processos alternativos.

O objetivo da limpeza de superfície é a remoção de contaminantes orgânicos (óleo lubrificante) e inorgânicos, o qual é comumente feito através do processo de limpeza química altamente poluente.

Segundo Li et al. (1997), os óleos lubrificantes e protetores são usualmente removidos por processos químicos. Muitos destes processos são de alto risco para o meio ambiente.

Os metais, como já explicitado, são empregados em várias indústrias e a limpeza de sua superfície é de extrema importância com relação à adesão (FERNANDES et al., 2002; DOMINGUES et al., 2002; KIM, KIM & LEE, 2004; SCHILLER, HEISIG & STEINFELDER, 1976; SCHILLER el al., 1978).

Segundo Baker (1980) e Kominiak & Mattox (1977), para se obter uma boa adesão entre o filme depositado e a superfície metálica, esta deve estar livre de contaminantes.

O processo de limpeza de superfície sob a ação de vácuo é um método alternativo aos processos convencionais.

Segundo Belkind (1996), quando um metal com sua superfície recoberta por óleo é colocado em vácuo, a taxa de evaporação do óleo melhora em comparação com a taxa de evaporação à pressão atmosférica.

Neste processo a limpeza pode ser realizada por meio de: evaporação térmica do óleo (aquecimento), bombardeamento físico ("physical sputtering"), bombardeamento químico ("chemical sputtering") ou pela combinação deles. O processo de plasma se destaca por poder combinar os três processos mencionados (BELKIND, 1996; HOLLAND, 1975).

Segundo Hozbor (1993), plasma é um método no qual pode-se limpar uma variedade de metais, cerâmicas e plásticos.

• Bombardeamento Físico ("physical sputtering"):

É um processo pelo qual o óleo é removido através do bombardeamento da superfície por íons. No processo de bombardeamento físico, a colisão do íon com a superfície pode provocar os seguintes fenômenos:

- 1. Poder-se-á remover um elétron da superfície, fenômeno conhecido como *emissão de elétron secundário*;
- Poder-se-á remover um átomo da superfície, fenômeno conhecido como "sputtering";
- Poder-se-á implantar o íon na superfície, fenômeno conhecido como implantação iônica.

Dentre as aplicações envolvendo o processo de bombardeamento físico ("physical sputtering") estão:

 "Sputter Etching": o processo de "sputter" consiste em retirar um átomo da superfície que está sendo bombardeada, conhecida como *alvo*. A repetição deste processo pode, por exemplo, limpar a superfície que está sendo bombardeada.

Segundo Curran (1981), a quantidade de átomos retirados por íon incidente ("sputtering yield") depende da massa molecular do gás e da massa molecular do material que sendo bombardeado.

O "sputtering yield" obtido com Xenônio (massa molecular 131) é maior do que o Kriptônio (massa molecular 83) e Argônio (massa molecular 40) (CHAPMAN, 1980).

• Deposição por Bombardeamento ("Sputter Deposition"):

Após a remoção do átomo da superfície que está sendo bombardeada, conhecida como alvo, este átomo pode ser depositado na superfície de outro material, conhecido como substrato. Após sucessivas repetições do processo descrito acima, o substrato poderá ser recoberto com uma fina camada ou filme. Este processo é conhecido como deposição por bombardeamento.

• Bombardeamento Químico ("chemical sputtering"):

É basicamente semelhante ao processo de bombardeamento físico ("physical sputtering"); ao invés de se utilizar um gás inerte, se usa um gás que seus constituintes reagirão quimicamente com as partículas da superfície do substrato (HOLLAND, 1975).

O processo de remoção de óleo lubrificante da superfície do alumínio por meio do gás oxigênio, é um bom exemplo do processo de bombardeamento químico. O gás oxigênio pode dissociar-se em átomos reativos de oxigênio.

$$e + O_2 \longrightarrow e + O + O$$

Estes átomos podem reagir com o óleo lubrificante formando substâncias voláteis, tais como: dióxido de carbono, monóxido de carbono e vapor d'água. Estas substâncias voláteis são posteriormente bombeadas para fora do reator de plasma (CHAPMAN, 1980; LI et al.,1997, PETASCH et al.,1997).

Segundo Polini & Sorrentino (2003), o tratamento de superfície por plasma frio é um processo conhecido e eficiente que pode ser utilizado para modificação das características da superfície do alumínio. Plasma frio representa uma técnica eficiente, limpa e econômica.

Oxigênio e uma mistura entre argônio e hidrogênio são os gases mais comuns utilizados no processo de limpeza por plasma. O tratamento da superfície utilizando oxigênio como gás, é eficiente para remover os contaminantes da superfície metálica. Entretanto, dependendo dos parâmetros de processo, o oxigênio pode oxidar a superfície do metal, que pode influenciar de forma negativa a adesão e a proteção à corrosão (YASUDA et al., 1997; LI et al., 1997).

O tratamento da superfície utilizando a mistura entre argônio e hidrogênio como gás, é eficiente para remover os contaminantes da superfície metálica e não causa oxidação da superfície metálica (YASUDA et al., 1997; LI et al., 1997; MOZETIC, 2001).

Segundo Hsieh et al. (1999), o plasma formado a partir da mistura gasosa entre argônio e hidrogênio pode eficientemente remover o óxido da superfície metálica. Durante a limpeza, radicais de hidrogênio podem ajudar na redução do óxido, enquanto o argônio pode melhorar a ionização através da ionização "penning".

Uma técnica muito utilizada para analisar a remoção dos contaminantes da superfície metálica é através da medida do ângulo de contato.

Segundo Mittal & O'Kane (1974), a limpeza da superfície metálica pode ser avaliada pela medida do ângulo de contato da água deionizada. Essa técnica é utilizada para detectar a presença de contaminantes orgânicos, que são geralmente de natureza hidrofóbica.

De acordo com Mittal & O'Kane (1974), a molhabilidade da superfície metálica está relacionada com a quantidade de contaminantes presente na mesma.

Segundo Strohmeier (1989), uma boa molhabilidade é um requerimento fundamental para assegurar que tintas à base d'água, recobrimentos e adesivos tenham uma boa aderência com a superfície. Uma molhabilidade "pobre" freqüentemente causa delaminação de recobrimentos e adesivos.

Superficies com uma molhabilidade "pobre" apresentam ângulos de contato (da água deionizada) grandes (BELKIND, 1996; MITTAL & O'KANE, 1974; STROHMEIER, 1989).

Segundo Belkind (1996), um ângulo de 10° ou menos, medido entre a superfície metálica e a água, é estabelecido na indústria de metais como sendo um critério para se obter uma boa adesão.

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

3.4.1 Técnico por análise goniométrica

• Energia livre de superfície

A energia livre interfacial ou tensão interfacial é o excesso de energia livre devido à existência de uma interface, onde existem forças moleculares não balanceadas. A energia livre interfacial específica é o excesso de energia livre por unidade de área de superfície e, no caso de interfaces líquido-vapor ou sólido-vapor é conhecida como energia livre específica, de superficie ou tensão superficial, entendida como uma força interna que tende a reduzir a área superficial a um mínimo. Diversas aplicações requerem que materiais de diferentes características (poliméricos, metálicos) sejam aderentes a outras substâncias. A adesão é uma manifestação das forças atrativas que existem em nível molecular. Junções adesivas fortes podem ser formadas pela atração das forças de Van der Waals ou pelas pontes de hidrogênio. A molhabilidade da superfície é necessária para o desenvolvimento de juntas adesivas fortes. Os materiais são comumente divididos em duas classes de valores extremos de energia livre superficial. A energia livre superficial da maioria dos líquidos (excluindo os líquidos metálicos) é menor que 100 dinas/cm. Alguns materiais sólidos, entre eles os metais, os óxidos metálicos, a sílica, o rubi e o diamante possuem energia livre superficial na faixa de 500-5000 dinas/cm. Assim, diz-se que suas superficies são de alta energia e conseqüentemente, os líquidos orgânicos e a maioria dos líquidos inorgânicos se espalham com certa facilidade sobre as suas superfícies. Por outro lado, a maioria dos polímeros orgânicos possui uma energia livre superficial inferior a 100 dinas/cm e, desta forma, as suas superfícies são denominadas de baixa energia. A molhabilidade é favorecida quando há baixa energia interfacial, ou seja, alta energia superficial do sólido e baixa energia superficial do líquido (RODRIGUES, 1985; FERREIRA, 2002).

O método da média goniométrica avalia a energia superficial de um dado sólido por meio de medidas de ângulo de contato de diferentes líquidos de testes. Neste caso é considerado que cada líquido contribui para a energia superficial com dois componentes:

42

um devido às forças não polares ou dispersivas (γ^d) e outra devido às forças polares ou não dispersivas (γ^p) (DUTRA, 2002).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \tag{3.20}$$

O ângulo de molhabilidade (Figura 3.3), também conhecido como ângulo de contato, entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, se forma um ângulo θ de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor (ADAMSON, 1967).



Figura 3.3 - Ângulo de Contato e molhabilidade

Da físico-química de superfícies, a relação que define a molhabilidade de um líquido "L" em uma superfície sólida "S" utilizando a equação de Young:

$$\gamma_{LV^o} \cos \theta = \gamma_{SV^o} - \gamma_{LS} - \pi_e \tag{3.21}$$

onde γ_{SV}^{o} , γ_{LV}^{o} , $\gamma_{LS} \in \theta$ são, respectivamente, as tensões superficiais sólido/vapor, líquido/sólido e o ângulo de contato θ , sendo π_{e} o decréscimo da energia livre superficial devido a adsorção de vapor pela superficie (FERREIRA, 2002).

Segundo a teoria desenvolvida por FOWKES, a energia livre interfacial de um sistema quando somente atuam as forças de dispersão, é dada por (OWENS & WENDT, 1969):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$$
(3.22)

Considerando $\pi_e=0$, o que se justifica em superfícies de baixa energia, e ainda utilizando a definição de γ_{SL} dada pela equação acima e da equação de Young, que define o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida, se tem uma nova expressão para o ângulo de contato somente em função das contribuições das forças de dispersão de cada uma das fases, ou seja (FERREIRA, 2002):

$$\gamma_{LV} \left(1 + \cos \theta \right) = 2 \left(\gamma_s^d \gamma_L^d \right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.23)

Para o caso mais geral, onde está atuando as forças de dispersão e as forças devido a contribuição polar, a equação adequada para definir a energia livre interfacial é:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}$$
(3.24)

onde γ_{SL} , é o componente da energia livre superficial do sólido devido a polaridade. Desta forma, combinando a equação geral para e a equação de Young tem-se (FERREIRA, 2002):

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$
(3.25)

Para se utilizar este método se deve utilizar um líquido polar e outro apolar, obtendo assim um sistema de duas equações e duas incógnitas:

e

$$\gamma_{LV1}(1+\cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{L1}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_{L1}^p)^{\frac{1}{2}}$$
(3.26)

$$\gamma_{LV2}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{L2}^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_{L2}^p)^{\frac{1}{2}}$$
(3.27)

sendo que os índices 1 e 2 se referem a cada um dos líquidos utilizados.

A resolução do sistema de equações fornecerá os componentes da energia livre superficial do sólido, sendo que a partir da somatória destes componentes se pode estimar a energia livre de superficie.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{3.28}$$

• Líquido selecionado

O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes características: pouco volátil, pouco viscoso, não tóxico, ser estável e não atacar nem reagir com a superfície. Garantida estas condições, pode-se dizer que um líquido molha o substrato, quando o ângulo de contato (θ), que forma entre o líquido com o sólido, é menor que 90°. Por conseguinte, se o ângulo de contato for maior que 90° se pode dizer que o líquido não molha o sólido. Os líquidos mais adequados para o estudo, levando em consideração a molhabilidade, podem ser divididos em três categorias. Os exemplos de substâncias em cada categoria são (DUTRA, 2002):

• Polar: água

- Não polar: di-iodo metano, 1-bromo naftaleno
- Polaridade intermediária: etano diol, glicerol, dimetil sulfóxido

3.4.2 Técnica por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (ESCA)

Existem várias técnicas que utilizam elétrons para caracterização de materiais. Entre elas está a espectroscopia de fotoelétrons para análise química (ESCA ou XPS). É uma técnica analítica, não destrutiva, que fornece informações qualitativa e quantitativa da natureza química do material. É usada para vários propósitos, e entre eles está o estudo de superfícies. Aplicações de ESCA incluem medidas de concentração química em uma determinada área de superfície. A análise de elétrons fracamente ligados que são espalhados no interior do material, permite obter informação sobre algumas poucas camadas atômicas da superfície. A sensibilidade desta técnica de análise da superfície atém-se exclusivamente à energia dos elétrons emitidos pelo material. Não recebe, portanto, influência da sonda usada para excitação e emissão do elétron. Os dois meios usados são os elétrons e fótons na região de raios-X, e as respectivas técnicas são conhecidas como Espectroscopia Eletrônica de Auger (AES) e Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) (DUTRA, 2002).

Na excitação pelos raios-X no método XPS de análise, permite que os níveis atômicos mais internos sejam analisados e os deslocamentos espectrais químicos resultantes fornecem indicações dos estados de oxidação dos elementos da superfície. Modernos instrumentos são capazes de analisar pequenas áreas ou pelo foco de raios-X usando um monocromador ou pelo uso de uma lente eletrostática para selecionar a área de análise. A técnica de XPS é comumente usada para análise de superfície de polímeros, revestimentos, catalisadores, compósitos, fibras, etc. Esta técnica fornece informações qualitativas e quantitativas dos elementos presentes quando são usadas baixas energias de resolução, enquanto que à alta energia de resolução, a técnica fornece informações sobre o estado químico e de ligação destes elementos. Na técnica de XPS, os fótons da região de raios-X com energia bem definida atingem a amostra e ejetam fotoelétrons do nível atômico mais

interno e dos níveis de valência. Os fotoelétrons podem se deslocar somente por uma distância relativamente pequena, da ordem de ~3nm no interior da amostra sólida, antes de atingirem a rede e sofrerem uma colisão inelástica. Isto torna a técnica inerentemente sensível à superfície. Os fotoelétrons ejetados são analisados quanto à energia e um detector de choque de elétrons. Um computador varre a energia dos elétrons detectados, acumulando a contagem do número de elétrons detectados para cada energia, gerando então um espectro de fotoelétrons (DUTRA, 2002).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental teve como base o planejamento fatorial 2⁴ com réplica, ou seja, cada ensaio realizado foi posteriormente repetido. Utilizaram-se duas amostras de alumínio para cada ensaio realizado com o objetivo de se obter uma média durante a caracterização deste experimento.

Primeiramente colocaram-se as amostras de alumínio na câmara de plasma. Produziu-se vácuo até alcançar uma pressão residual de 0,1mbar, e em seguida introduziuse o gás desejado. A descarga foi dada após a estabilização do sistema de plasma seguindo o planejamento experimental. Após o término do tratamento introduziu-se o gás argônio no reator de plasma com o objetivo de proteger a superfície de alumínio tratada.

Em seguida a amostra de alumínio tratada foi transferida para um dessecador e levada para ser medido o ângulo de contato. Para cada amostra de alumínio media-se o ângulo de contato em dois pontos diferentes, conforme ilustrado na Figura 4.1. Primeiramente era feita uma média entre os dois ângulos de contato de uma mesma amostra. Em seguida fazia-se uma média entre os ângulos de contato médios de duas amostras.



Figura 4.1 - Ilustração da medida do ângulo de contato

Após realizada essa medida, a amostra de alumínio foi colocada numa estufa com temperatura entre 35 e 37 °C, sendo realizada a medida do ângulo de contato de tempos em tempos, com o objetivo de analisar o envelhecimento da superfície tratada.

4.2 ALUMÍNIO

Foram preparadas diversas amostras, onde cada material utilizado nos ensaios de limpeza era uma placa de alumínio recoberta com óleo lubrificante e protetor, com comprimento médio de 60 mm e largura 30 mm. Este material foi fornecido pela Indústria Sabó. O alumínio é amplamente empregado nas indústrias automobilísticas e autopeças.

4.3 OXIGÊNIO

Utilizou-se gás oxigênio com pureza de 99,8%, adquiridos da empresa White Martins.

4.4 ARGÔNIO

Utilizou-se gás argônio com pureza de 99,999%, adquiridos da empresa White Martins.

4.5 HIDROGÊNIO

Utilizou-se gás hidrogênio com pureza de 99,999%, adquiridos da empresa White Martins.

4.6 LÍQUIDO UTILIZADO PARA ANÁLISE GONIOMÉTRICA

Os líquidos utilizados para a análise goniométrica foram água deionizada e etileno glicol.

4.7 EQUIPAMENTO DE PLASMA

A Figura 4.2 representa o sistema de tratamento por plasma utilizado neste trabalho.



Figura 4.2 - Sistema de tratamento por plasma

4.7.1 Câmara utilizada durante o processo

A câmara utilizada no processo (Figura 4.3) foi adquirida da empresa Diener Electronic – Plasma Surface Technology, Alemanha, Serie Pico. Essa possui formato cilíndrico com volume de 5 litros. Confeccionaram-se as paredes da câmara em aço inoxidável e a sua porta em alumínio.



Figura 4.3 - Câmara de plasma utilizada no processo

4.7.2 Gerador utilizado durante o processo

O gerador utilizado no processo (Figura 4.4) foi adquirido da empresa Diener Electronic – Plasma Surface Technology, Alemanha. Esse trabalha com um sinal de rádio freqüência de 40kHz e potência máxima de 200W.



Figura 4.4 - Gerador utilizado no processo

4.7.3 Sistema de vácuo

Utilizou-se uma bomba de vácuo da marca Ilmvac (Figura 4.5), com velocidade de bombeamento de $1,8m^3/h$ e pressão atmosférica até $3x10^{-2}$ mbar.



Figura 4.5 - Bomba de vácuo utilizada no processo

4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com o objetivo desta pesquisa e baseado na revisão bibliográfica, os fatores estudados (Tabela 4.1) que podem influenciar na limpeza por plasma são:

- Pressão de Trabalho
- Potência do Gerador
- Tempo de Descarga
- Tipo de Gás

De início tentou-se trabalhar com os níveis superior e inferior de 0,3 e 1,0 mbar e 10 e 60%, para pressão de trabalho e potência do gerador, respectivamente. Entretanto, logo após iniciar os ensaios, percebeu-se que o equipamento de plasma utilizado neste estudo tinha um sistema no qual não se permitia trabalhar com alta pressões e alta potência ao mesmo tempo. Após alguns ensaios exploratórios decidiu-se trabalhar com o nível superior de 0,8mbar e 25% para pressão de trabalho e potência do gerador, respectivamente.

Fatores	-1	0	1
Pressão de Trabalho (mbar)	0,30	0,55	0,80
Potência do Gerador (% watts)	10	17,5	25
Tempo de Descarga (minutos)	2	6	10
Gás	Ar/H ₂		O ₂

Tabela 4.1 - Fatores estudados no planejamento

Utilizou-se um planejamento fatorial (Tabela 4.2 e Tabela 4.3) com 4 fatores, 2 pontos centrais e com réplica.

codificados				
Ensaio	Pressão	Potência	Tempo	Gás
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
17	0	0	0	Ar/H ₂
18	0	0	0	O_2

Tabela 4.2 - Planejamento para estudo da limpeza da superfície do alumínio por plasma frio com os valores

nominais				
Ensaio	Pressão	Potência	Tempo	Gás
1	0,3	10%	2	Ar/H ₂
2	0,8	10%	2	Ar/H ₂
3	0,3	25%	2	Ar/H ₂
4	0,8	25%	2	Ar/H ₂
5	0,3	10%	10	Ar/H ₂
6	0,8	10%	10	Ar/H ₂
7	0,3	25%	10	Ar/H ₂
8	0,8	25%	10	Ar/H ₂
9	0,3	10%	2	O_2
10	0,8	10%	2	O_2
11	0,3	25%	2	O_2
12	0,8	25%	2	O_2
13	0,3	10%	10	O_2
14	0,8	10%	10	O_2
15	0,3	25%	10	O_2
16	0,8	25%	10	O_2
17	0,55	17,5%	6	Ar/H ₂
18	0,55	17,5%	6	O ₂

Tabela 4.3 - Planejamento para estudo da limpeza da superfície do alumínio por plasma frio com os valores

Os dezesseis primeiros ensaios correspondem aos pontos 2^4 , os ensaios dezessete e dezoito correspondem aos pontos centrais.

4.9 CARACTERIZAÇÃO

4.9.1 Análise goniométrica

Utilizou-se o goniômetro modelo Cam-micro Tatec (Departamento de Tecnologia de Polímeros - Faculdade de Engenharia Química – Unicamp) apresentado na Figura 4.6, que é um pequeno aparelho tipo bancada.

Os ângulos de contato estático foram medidos, à temperatura ambiente, utilizando um sistema goniométrico através do método da tangente. A medida dos ângulos de contato seguiram a norma padrão ASTM D724.



Figura 4.6 - Goniômetro utilizado para medida do ângulo de contato

4.9.2 Análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas no Instituto de Física – Laboratório de Física de Superfície do Prof. Richard Landers.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2⁴

Os resultados obtidos para as variáveis de resposta, pressão, potência, tempo e tipo de gás, foram analisados com o auxílio do software STATISTICA. A matriz planejamento é ilustrada na Tabela 5.1. Os valores obtidos do ângulo de contato são a média aritmética de 04 medidas.

Ensaio	Pressão (mbar)	Potência (%)	Tempo (min)	Gás	Ângulo de Contato Água Deionizada (graus)
1	-	-	-	-	29,0
2	+	-	-	-	57,4
3	-	+	-	-	25,0
4	+	+	-	-	47,0
5	-	-	+	-	20,0
6	+	-	+	-	36,8
7	-	+	+	-	9,1
8	+	+	+	-	25,8
9	-	-	-	+	28,1
10	+	-	-	+	41,5
11	-	+	-	+	21,9
12	+	+	-	+	32,6
13	-	-	+	+	16,4
14	+	-	+	+	22,1
15	-	+	+	+	7,6
16	+	+	+	+	12,4
17	0	0	0	Ar/H ₂	28,6
18	0	0	0	O_2	18,5

Tabela 5.1 - Matriz das variáveis independentes e variável resposta para o planejamento experimental 2⁴
Analisando-se os resultados descritos na Tabela 5.1 é possível observar um aumento do ângulo de contato no sentido do aumento da pressão de trabalho. Esse comportamento pode estar relacionado com o caminho livre médio (λ). Quanto maior a pressão menor o caminho livre médio (λ) e, portanto maior a probabilidade de colisão dos elétrons com as partículas no plasma, ocasionando uma diminuição na energia média dos elétrons. Essa diminuição na energia média dos elétrons influenciará de forma negativa na remoção do óleo da superfície do alumínio.

Com relação à potência do gerador é possível observar uma diminuição do ângulo de contato no sentido do aumento da potência. Esse comportamento pode estar relacionado com a concentração de elétrons. O aumento da potência causará um incremento na concentração dos elétrons, podendo assim aumentar a energia do plasma o qual influenciará de forma positiva na remoção do óleo da superfície do alumínio.

Com relação ao tempo de bombardeamento é possível observar uma diminuição do ângulo de contato no sentido do aumento do tempo. Com relação ao tipo de gás é possível observar uma diminuição do ângulo de contato quando se utiliza o oxigênio com relação à mistura dos gases argônio e hidrogênio na proporção de 70,0% e 30,0%, respectivamente, e uma pressão residual de 0,1mbar. Esse comportamento pode ser explicado pela maior reatividade do oxigênio.

De acordo com os resultados obtidos experimentalmente pode-se observar que

- É possível remover o óleo lubrificante e protetor da superfície do alumínio de tal forma que este possa receber posteriores tratamentos, tais como a deposição de um material anticorrosivo, decorativo, etc.
- Todas as variáveis estudadas influenciam no processo de remoção do óleo, sendo que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios 7 e 15.

5.1.1 Análise estatística das respostas do planejamento 2⁴

A resposta do planejamento foi avaliada com o auxílio do software STATISTICA com um intervalo de confiança de 95%. Os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta ângulo de contato são ilustrados através do diagrama de pareto, descrito na Figura 5.1. Como apresentado na Figura 5.1, a estimativa dos efeitos para a resposta ângulo de contato da água deionizada apresentou valores negativos para a variável tempo, tipo de gás, potência e para a interação entre as variáveis pressão e tipo de gás, pressão e tempo, potência e tempo, pressão e potência. A estimativa dos efeitos para a resposta ângulo de contato da água deionizada apresentou valores positivos para a variável pressão e para a interação entre as variáveis positivos para a variável pressão e para a interação entre as variáveis positivos para a variável pressão e para a interação entre as variáveis pressão, potência e tempo; potência, tempo e tipo de gás; pressão, tempo e tipo de gás; pressão, potência e tipo de gás; potência e tipo de gás, potência e a interação entre as variáveis pressão e tipo de gás apresentaram efeito estatisticamente significativos para um intervalo de confiança de 95%. Os efeitos das demais variáveis não se mostraram estatisticamente significativos para um intervalo de confiança de 95%.



Efeito Estimado (Valor Absoluto)

Figura 5.1 - Diagrama de pareto para a resposta do ângulo de contato com água deionizada

O diagrama de pareto ilustrado pela Figura 5.1 indica que apenas o tempo, pressão, potência, tipo de gás e a interação entre pressão e tipo de gás tiveram um efeito significativo sobre o ângulo de contato de água deionizada. Sendo que as variáveis tempo, tipo de gás, potência e interação entre pressão e tipo de gás possuem um efeito negativo sobre a resposta, indicando que uma elevação destas variáveis conduz á uma diminuição do ângulo de contato. A variável pressão possui um efeito positivo sobre a resposta, indicando que uma aumento do ângulo de contato. A Tabela 5.2 apresenta a avaliação do modelo obtido para a variável resposta ângulo de contato da água deionizada realizado através da análise da variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	Fcal
Regressão	5519,20	5	1103,80	35,95
Resíduos	920,70	30	30,70	
Falta de ajuste	206,00	12	17,20	0,43
Erro puro	714,70	18	39,70	
Total	6439,90	35		

Tabela 5.2 - Análise de Variância – Ângulo de contato com água deionizada

O modelo para a remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio foi obtido para um ajuste linear. A equação 5.1 indica o modelo estatístico obtido para a variável resposta ângulo de contato da água deionizada.

ang =
$$26,67 + 7,39*P - 4,37*Pot - 8,28*t - 4,30*G - 3,07*P*G$$
 5.1

A percentagem de variação explicada através da regressão em torno da média é de 85,70%. A percentagem máxima de variação explicável é de 88,90%, este resultado indica um nível razoável de ajuste entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente. O valor do F tabelado para a regressão e para a falta de ajuste são

respectivamente 2,48 e 2,40 para um nível de confiança de 95%. Através do teste F para a regressão e para a falta de ajuste foram encontrados os valores da razão entre o valor de F calculado e o valor de F tabelado de 14,50 para a regressão e 0,179 para a falta de ajuste para um nível de confiança de 95%. O modelo é indicado para a predição de valores experimentais quando o valor de F calculado for superior a três vezes o valor de F tabelado para a regressão e quando o valor de F calculado for inferior a três vezes o valor de F tabelado para a falta de ajuste. Portanto, segundo o teste F, o modelo pode ser utilizado para a predição dos valores experimentais.

A Figura 5.2 mostra a comparação entre os valores experimentais preditos pelo modelo obtido; observa-se um ajuste satisfatório entre os valores observados e preditos.



Figura 5.2 - Valores observados em função dos valores preditos

5.1.2 Análise das superfícies de resposta

Verificou-se através do teste F que o modelo é estatisticamente significativo para a predição de valores experimentais. Assim o modelo pode ser utilizado para gerar

Nas Figura 5.4, Figura 5.5 e Figura 5.6 observa-se o efeito negativo do tipo de gás sobre a resposta ângulo de contato da água deionizada. As figuras mostram uma maior tendência de redução do ângulo de contato da água deionizada quando se utiliza o gás oxigênio. Também se percebe uma redução do ângulo de contato quando se utiliza a mistura dos gases argônio e hidrogênio na proporção de 70,0% e 30,0% porém em menor grau quando se comparado com oxigênio.



Figura 5.4 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função do tipo de gás $(G)^2$ e



Figura 5.5 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função do tempo (t) e do tipo de gás (G)

da pressão (P)

² Os níveis superior (+1) e inferior (-1) da variável independente (fator) tipo de gás são: oxigênio e mistura de argônio e hidrogênio, respectivamente.



Figura 5.6 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função do tipo de gás (G) e da potência (Pot)

Nas Figura 5.7 e Figura 5.8 observa-se o efeito negativo do tempo sobre a resposta ângulo de contato da água deionizada. As figuras mostram uma tendência de redução do ângulo de contato no sentido de aumento do tempo de bombardeamento.



Figura 5.7 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função da potência (Pot) e do tempo (t)



Figura 5.8 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função do tempo (t) e da pressão (P)

5.2 RESULTADO OBTIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE GONIOMÉTRICA

O ângulo de contato é uma representação da soma das forças de dispersão, dipolodipolo, dipolo induzido e pontes de hidrogênio, ou seja, das forças intermoleculares. Os valores obtidos são resultados das interações existentes entre o líquido usado e a superfície da amostra de alumínio. Estas interações podem ser do tipo químico ou intermoleculares, e as energias correspondentes às forças de interação são de intensidades diferentes. Os valores da energia superfícial dos líquidos utilizados para determinação dos ângulos de contato são apresentados na Tabela 5.3.

gncol								
	Componente dispersivo Y ^d (mN/m)	Componente polar γ_{L}^{P} (mN/m)	Energia livre de superfície					
	- 、 、 ,	- 、 ,	γ_L (mN/m)					
Água deionizada	18,70	53,60	72,30					
Etileno Glicol	29,30	18,20	47,50					

Tabela 5.3 - Energia livre de superfície, componente polar e dispersivo dos líquidos: água deionizada e etileno

Os valores de energia livre e seus componentes polar e dispersivo foram calculados a partir das medidas dos ângulos obtidos para cada amostra de alumínio, utilizando um sistema de duas equações e duas incógnitas resultantes de cada líquido (equações 3.26 e 3.27), e da equação aditiva da energia (equação 3.28).

A fim de acompanhar a atividade superficial do alumínio tratado em função do tempo de estocagem, as amostras de alumínio tratadas com plasma foram analisadas quanto ao ângulo de contato com a água deionizada e com etileno glicol, calculando-se a energia livre de superfície, as forças dispersivas (γ_s^d) e polares (γ_s^p) em função do tempo de envelhecimento à temperatura de 35 °C. A temperatura de envelhecimento das amostras foi conseguida com o auxílio de uma estufa, previamente regulada e monitorada. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e imediatamente após à retirada do material do seu ambiente de envelhecimento. Para o cálculo da energia livre de superfície e teste de envelhecimento escolheu-se os ensaios 7 e 15, os quais obtiveram os melhores resultados com relação ao ângulo de contato com água deionizada. Os resultados obtidos dos cálculos da energia livre de superfície são apresentados nas Tabela 5.4 e Tabela 5.5.

Tempo (horas)	Ângulo de Con	tato (graus)	Energia livre de superfície (mN/m)			
	Água	Etileno	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
	deionizada	Glicol				
Pré-tratamento	91,0	86,0	2,65	15,13	17,78	
Pós-tratamento	9,1	15,3	2,75	78,05	80,80	
1,35	26,0	25,0	3,33	68,86	72,19	
3,43	27,0	32,0	1,97	72,40	74,37	
4,63	32,0	34,0	2,43	67,31	69,74	
18,87	43,0	39,0	3,93	54,43	58,36	
45,87	47,0	46,0	2,77	53,61	56,38	

Tabela 5.4 - Resultados obtidos através de análise goniométrica para o ensaio 7, após variação do tempo de exposição da superfície tratada à temperatura de 35 °C

Para uma melhor compreensão dos resultados da Tabela 5.4, foram plotados os gráficos nas Figura 5.9 e Figura 5.10.



Figura 5.9 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função do tempo de envelhecimento para o ensaio 7



Figura 5.10 - Variação da energia livre de superfície em função do tempo de envelhecimento para o ensaio 7

Pode-se observar nas Figura 5.9 e Figura 5.10 a diminuição do ângulo de contato e o aumento da energia livre de superfície como resultado do tratamento a plasma em relação à superfície da amostra não tratada. Estes efeitos podem estar associados à remoção do óleo lubrificante e protetor. Com relação ao tempo de envelhecimento, pode-se observar que após 45 horas o ângulo de contato estabiliza-se em torno de 47 °C e que a energia livre de superfície estabiliza-se em torno de 56 mN/m.

Tempo (horas)	Ângulo de Co	ontato (graus)	Energia livre de superfície (mN/m)				
	Água	Etileno	γ^d_s	γ_s^p	γ_s		
	Deionizada	Glicol					
Pré-tratamento	95,5	77,0	12,06	5,82	17,88		
Pós-tratamento	7,6	16,8	2,46	79,30	81,76		
0,80	15,8	18,5	2,91	75,39	78,30		
1,60	22,5	27,0	2,30	74,03	76,33		
4,77	32,0	35,5	2,06	68,50	70,56		
19,57	40,0	43,3	1,76	63,00	64,76		
41,00	50,3	49,8	2,48	51,32	53,80		

Tabela 5.5 - Resultados obtidos através de análise goniométrica para o ensaio 15, após variação do tempo de exposição da superfície tratada à temperatura de 35 °C

Para uma melhor compreensão dos resultados da Figura 5.5, foram plotados os gráficos nas Figura 5.11 e Figura 5.12.



Figura 5.11 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função do tempo de envelhecimento para o ensaio 15



Figura 5.12 - Variação da energia livre de superfície em função do tempo de envelhecimento para o ensaio 15

A partir da Figura 5.11 pode-se observar uma significativa redução no ângulo de contato de 95,5° para 7,6°; o que de acordo com a bibliografia pesquisada é um indicativo de remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio. A partir da Figura 5.12 pode-se observar um aumento da energia livre superfície de 17,88mN/M para 81,76mN/M. Com relação ao tempo de envelhecimento, pode se observar que após 41 horas o ângulo de contato estabiliza-se em torno de 50 °C e que a energia livre de superfície estabiliza-se em torno de 51 mN/m.

Pode se observar que os resultados para o tratamento com plasma utilizando o gás oxigênio e uma mistura dos gases argônio e hidrogênio na proporção de 70,0% e 30,0%, respectivamente, foram semelhantes com relação ao ângulo de contato e energia livre de superfície.

Depois de realizado o tratamento com plasma utilizando o gás oxigênio e uma mistura dos gases argônio e hidrogênio na proporção de 70,0% e 30,0%, obteve-se um ângulo de contato com água deionizada de 7,6 e 9,1°C. De acordo com a bibliografia estudada, pode-se dizer que a superfície do alumínio tratada com plasma nas condições dos ensaios 7 e 15 cumprem as condições recomendadas na literatura para se obter uma boa adesão com eventuais posteriores tratamentos (corrosão, decorativo, etc).

5.2.1 Influência do Argônio

A fim de verificar a influência do argônio na remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio, foram realizados tratamentos a plasma com os gases hidrogênio, oxigênio e argônio separadamente, com misturas dos gases hidrogênio e argônio e com misturas dos gases oxigênio e argônio. Foram escolhidos os ensaios 2, 5, 6, 7, 10, 12, 15, 18 através do planejamento experimental previamente realizado (Tabela 4.3); para cada ensaio se variava a proporção das misturas entre os gases conforme a Tabela 5.6 à Tabela 5.13.

Para todos os ensaios a pressão residual era igual a 0,1mbar. A pressão residual é importante para a determinação da fração molar de cada gás utilizado no tratamento a plasma. Como se trabalhou a baixas pressões (vácuo) pode-se utilizar a lei de uma mistura gasosa ideal: *Lei de Dalton*, para cálculo das frações molares de cada gás.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \tag{5.2}$$

Esta é a lei das pressões parciais de Dalton que estabelece que, a uma dada temperatura, a pressão total exercida por uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais dos constituintes gasosos. O primeiro gás exerce uma pressão parcial P_1 , o segundo gás exerce uma pressão parcial P_2 e assim por diante.

$$p_i = x_i p$$
 (*i* = 1,2,3,...) (5.3)

$$x_i = \frac{p_i}{p} \tag{5.4}$$

Onde P_i é a pressão parcial do gás que tem fração molar x_i . A equação 5.4 permite o cálculo da fração molar do gás numa mistura a partir pressão parcial do gás e da pressão total da mistura.

A fração molar leva em consideração as pressões parciais dos gases utilizados e a pressão residual. A fração molar nominal leva em consideração somente as pressões parciais dos gases utilizados.

Teoricamente espera-se que o argônio "enriqueça" o plasma auxiliando no processo de ionização e conseqüentemente auxilie na remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio.

Os resultados obtidos da influência do argônio foram analisados em função do ângulo de contato com água deionizada e são apresentados nas Tabela 5.6 à Tabela 5.13 e nas Figura 5.13 à Figura 5.20.

Pressão P (mba	Parcial ar)	Fração N (%	Aolar	Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
H_2	Ar	H ₂	Ar	H_2	Ar	
0	0,70	0	87,5	0	100	47,7
0,35	0,35	43,8	43,8	50,0	50,0	44,0
0,53	0,17	65,6	21,9	75,0	25,0	28,3
0,70	0	87,5	0	100	0	54,7

Tabela 5.6 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H₂ obtido através de análise goniométrica para o ensaio 2



Figura 5.13 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do H_2 para o ensaio 2

Pressão (m)) Parcial bar)	Fração (†	o Molar %)	Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
H_2	Ar	H ₂	Ar	H_2	Ar	
0	0,2	0	66,7	0	100	17,3
0,10	0,10	33,3	33,3	50,0	50,0	13,5
0,15	0,05	50,0	16,7	75,0	25,0	18,0
0,20	0	66,7	0	100	0	14,3

Tabela 5.7 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H₂ obtido através de análise goniométrica para o ensaio 5



Figura 5.14 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do H_2 para o ensaio 5

Pressão (m) Parcial bar)	Fração (%	Molar	Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
H_{2}	Ar	H_2	Ar	H_2	Ar	
0	0,7	0	87,5	0	100	36,5
0,35	0,35	43,8	43,8	50,0	50,0	39,3
0,53	0,17	65,6	21,9	75,0	25,0	12,0
0,70	0	87,5	0	100	0	20,5

Tabela 5.8 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H₂ obtido através de análise goniométrica para o ensaio 6



Figura 5.15 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do H₂ para o ensaio 6

Pressâ (n	ío Parcial nbar)	Fração (†	o Molar %)	Molar Fração Molar) Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
H_2	Ar	H ₂	Ar	H_2	Ar	
0	0,2	0	66,7	0	100	11,7
0,10	0,10	33,3	33,3	50,0	50,0	9,5
0,15	0,05	50,0	16,7	75,0	25,0	9,0
0,20	0	66,7	0	100	0	9,5

Tabela 5.9 - Resultado da influência do argônio na mistura gasosa Ar/H2 obtido através de análise goniométrica para o ensaio 7



Figura 5.16 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do H₂ para o ensaio 7

Analisando-se os resultados descritos nas Tabela 5.6 à Tabela 5.9 e Figura 5.13 à Figura 5.16 é possível observar que o menor ângulo de contato com água deionizada para os ensaios 2, 5, 6 e 7 é obtido para uma mistura de hidrogênio e argônio na proporção nominal de 75,0% e 25,0%, 50,0% e 50,0%, 75,0% e 25,0%, 75,0% e 25,0%, respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado com uma maior densidade do plasma nessa proporção, aumentando assim o grau de ionização.

Analisando a Figura 5.13 é possível observar que o ângulo de contato para as proporções nominais de 0 e 100% de hidrogênio são 47,7 e 54,7° respectivamente. Para os parâmetros de processo (potência, pressão, tempo) utilizado neste ensaio o efeito do bombardeamento físico é mais significativo do que o efeito do bombardeamento químico. Para as Figuras 5.14 à Figura 5.16 os valores do ângulo de contato para as proporções nominais de 0 e 100% de hidrogênio são 17,3 e 14,3°, 36,5 e 20,5°, 11,7 e 9,5°, respectivamente; indicando que o bombardeamento químico é mais significativo.

Pressão (m	Pressão ParcialFração Molar(mbar)(%)		Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)	
O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	
0	0,70	0	87,5	0	100	47,7
0,21	0,49	26,3	61,3	30,0	70,0	49,5
0,35	0,35	43,8	43,8	50,0	50,0	38,5
0,53	0,17	65,6	21,9	75,0	25,0	38,5

Tabela 5.10 - Resultado da influência do argônio no gás O_2 obtido através de análise goniométrica para o

ensaio 10



Figura 5.17 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do O_2 para o ensaio 10

Pressão (m	o Parcial bar)	Fração Molar (%)		Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	
0	0,70	0	87,5	0	100	44,7
0,21	0,49	26,3	61,3	30,0	70,0	28,6
0,35	0,35	43,8	43,8	50,0	50,0	34,5
0,53	0,17	65,6	21,9	75,0	25,0	37,5

Tabela 5.11 - Resultado da influência do argônio no gás O_2 obtido através de análise goniométrica para o





Figura 5.18 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do O₂ para o ensaio 12

Pressão (ml	Parcial Dar)	Fração	o Molar %)	Fração Nomin	Molar al (%)	Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
O ₂	Ar	O ₂	Ar	O_2	Ar	
0	0,20	0	66,7	0	100	16,3
0,06	0,14	20,0	46,7	30,0	70,0	7,5
0,10	0,10	33,3	33,3	50,0	50,0	7,5
0,15	0,05	50,0	16,7	75,0	25,0	6,7

Tabela 5.12 - Resultado da influência do argônio no gás O₂ obtido através de análise goniométrica para o ensaio 15



Figura 5.19 -Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do O_2 para o ensaio 15

Pressão (m) Parcial bar)	Fração I (%)	Molar)	Fração Molar Nominal (%)		Ângulo de Contato com Água Deionizada (graus)
O ₂	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	
0	0,45	0	81,8	0	100	29,0
0,13	0,32	24,5	57,3	30,0	70,0	22,3
0,225	0,225	40,9	40,9	50,0	50,0	22,0
0,34	0,11	61,3	20,5	75,0	25,0	20,8

Tabela 5.13 - Resultado da influência do argônio no gás O_2 obtido através de análise goniométrica para o

ensaio 18



Figura 5.20 - Variação do ângulo de contato com água deionizada em função da fração molar nominal do O₂ para o ensaio 18

A partir dos resultados descritos nas Tabela 5.10 à Tabela 5.13 e Figura 5.17 à Figura 5.20 é possível observar que o menor ângulo de contato com água deionizada para os ensaios 10, 12, 15, 18 é obtido para uma mistura de oxigênio e argônio na proporção nominal de 50,0% e 50,0%, 30,0% e 70,0%, 75,0% e 25,0%, 100% e 0%, respectivamente. Pode-se dizer que nestas proporções tem-se o maior grau de ionização do plasma proporcionando assim uma maior remoção do óleo lubrificante e portanto um menor ângulo de contato de água deionizada.

Analisando as Figura 5.17 à Figura 5.20 é possível observar que o ângulo de contato médio para as proporções nominais de 0 e 100% de oxigênio são 47,7 e 41,5°, 44,7 e 32,6°, 16,3 e 7,6°, 29,0 e 18,5°, respectivamente. Para os parâmetros de processo (potência, pressão, tempo) utilizado neste ensaio o efeito do bombardeamento químico é mais significativo do que o efeito do bombardeamento físico.

5.3 RESULTADO OBTIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE POR ESCA (XPS)

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pela técnica de XPS em duas etapas:

 Determinação das espécies atômicas da composição das espécies atômicas existentes na superfície não tratada (ou seja, recoberta com óleo lubrificante e protetor) e tratada do alumínio por plasma de oxigênio;

2) Análise das ligações químicas de cada um dos elementos identificados na 1^ª etapa, mediante a deconvolução dos picos de emissão.

Analisou-se duas amostras: uma não tratada por plasma com ângulo de contato com água deionizada de 95,5° e uma tratada por plasma com ângulo de contato com água deionizada de 7,6°. A condição de tratamento por plasma está representada na Tabela 5.1 referente ao ensaio 15.

5.3.1 Análise de espécie atômica

Dos resultados obtidos foi possível analisar a superfície não tratada e tratada do alumínio a partir das características dos estados atômicos dos elementos que constituem a superfície das amostras, tais como os elétrons do C1s, do O1s e do Al2p.

A Figura 5.21 apresenta a composição atômica da superfície de alumínio antes do tratamento por plasma (ou seja, a superfície ainda estava recoberta com óleo lubrificante e protetor) e a superfície após tratamento por plasma de oxigênio.



Figura 5.21 - Resultados obtidos por XPS da composição da superfície de alumínio

Os resultados permitem verificar a diminuição da concentração atômica do C1s de 86,14% para 44,47%, um aumento da concentração atômica do O1s de 12,52% para 27,97% e um aumento da concentração atômica do Al2p de 1,34% para 27,55%. A redução no teor de carbono (C1s) é devido à remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície do alumínio. O aumento no teor de oxigênio (O1s) e alumínio (Al2p) é devido à formação de grupos oxigenados.

5.3.2 Análise das ligações químicas de cada elemento identificado na superfície por ESCA (XPS)

A deconvolução das curvas fornecidas por XPS relativas à região do C1s, O1s e Al2p permite qualificar os tipos de ligações químicas presentes na superfície do alumínio antes e depois do tratamento por plasma. O conjunto de espectros (a) a (c) da Figura 5.22 ilustra os resultados obtidos para o alumínio não tratado por plasma, já os espectros (d) a (f) ilustra os resultados obtidos para o alumínio tratado por plasma de oxigênio.



Figura 5.22 – Deconvolução gaussiana dos picos do C1s, O1s e Al2p obtidos dos espectros XPS da superfície do alumínio sem e com tratamento por plasma de oxigênio

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.21 e confirmado pela análise por deconvolução (Figura 5.22), tem-se que a composição na superfície do alumínio antes de ser tratada por plasma de oxigênio é composta principalmente de carbono, uma pequena quantidade de oxigênio e traços de alumínio. O elemento carbono presente na superfície da amostra sem tratamento apresenta estruturas de C-C e C-H (284,6eV), C-O (286,0eV) e C=O (288,1eV). A deconvolução do pico O1s mostra que o oxigênio apresenta-se na forma de C=O (531,8eV), C-O (533,7eV) (o que somente confirma a deconvolução do pico C1s) e na forma de óxido. A deconvolução do pico Al2p confirma a presença de uma pequena quantidade de óxido de alumínio (74,29eV) e alumínio (metal) (71,39eV).

Observa-se que composição na superfície do alumínio tratado por plasma de oxigênio é composta de carbono, oxigênio e alumínio. A deconvolução do pico C1s mostra que o carbono apresenta-se na forma de C-C, C-H (284,6eV) e C-O, C=O (286,0 eV). A deconvolução do pico O1s mostra que o oxigênio apresenta-se na forma de C=O (530,1eV), C-O (533,3eV) e na forma de óxido de alumínio (531,6eV). A deconvolução do pico Al2p confirma a presença de óxido de alumínio (74,7eV) e alumínio (metal) (70,5 eV). A análise mostra claramente a diminuição do teor de carbono e um grande aumento no teor de oxigênio. Os resultados da análise por XPS estão em concordância com os resultados obtidos pela análise goniométrica. Observa-se que para a amostra não tratada o teor de carbono é alto devido a presença do óleo lubrificante e protetor, o qual é confirmado pelo alto valor do ângulo de contato com água deionizada (95,5°). À medida que a amostra de alumínio é tratada por plasma, observa-se uma significativa redução no teor de carbono; essa redução deve-se à remoção do óleo. Observa-se também uma elevação no teor de oxigênio; essa elevação é importante por promover grupos funcionais que permitem que o alumínio tratado (sem óleo na superfície) receba posteriores deposições, tais como: proteção a corrosão e primer.

6 CONCLUSÕES

• Esta pesquisa adquire uma grande relevância dentro do cenário atual, onde se buscam alternativas para substituir os métodos poluentes, justifica-se, portanto, a busca por novas tecnologias não poluentes, como a apresentada neste trabalho.

• Trata-se de um procedimento que pode substituir os métodos químicos convencionais, por uma técnica ambientalmente correta, onde não se agride o meio ambiente e se elimina o tratamento de efluentes. Tudo isso com menor custo de insumos, menor custo energético, e de fácil reprodução para aplicação industrial;

• O desenvolvimento deste processo utilizando a tecnologia de plasma (ambientalmente correta) é um dos requisitos para que a indústria possa obter a certificação **ISO 14000**. Esta certificação já é em vários países um diferencial e será, em breve, um requisito para se permitir a importação; portanto este projeto é de vital importância para que a indústria nacional possa se inserir ainda mais no competitivo mercado internacional.

• O estudo da remoção de óleo da superfície de metais e a posterior deposição de materiais poliméricos via plasma tem sido realizado por grupos de pesquisa de renome no âmbito internacional e financiado por mais variados órgãos. Como exemplo tem se:

1. Estudo da proteção da superfície de alumínio à corrosão. Grupo de pesquisa do Professor Hirotsugu Yasuda. Projeto financiado pelo órgão de Defesa dos Estados Unidos da América (Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA)). Artigo:

"Corrosion Protection of Ion Vapor Deposition (IVD) Al-Coated Al alloys by Low Temperature Plasma Interface Engineering Part II. DC Cathodic Polymerization under Conditions of IVD (Without using Anode Assembly)". Progress in Organic Coatings, 43, 243-250, 2001. Estudo da deposição de Hexametildisiloxano na superfície de alumínio com o objetivo de proteção a corrosão. Grupo de pesquisa alemão. Projeto financiado pela Deutsche Airbus-Aerospace Bremen. Artigo:

"Synthesis of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane Films by Microwave Discharge". Surface and Coatings Technology, 98, 859-864, 1998.

3. Estudo da limpeza e deposição de Trimetilsilano na superfície de aço. Grupo de pesquisa do Professor Hirotsugu Yasuda. Artigos:

"Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Low Temperature Plasma Interface Engineering II. Effects of Oxides on Corrosion Performance of E-Coated Steels". Progress in Organic Coatings, 30, 31-38, 1997.

"Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Low Temperatures Plasma Interface Engineering I. Enhancement of E-Coat Adhesion". Progress in Organic Coatings, 28, 291-297, 1996.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir:

• Não é demais ressaltar que os melhores resultados de "limpeza" (remoção do óleo) da superfície de alumínio são aqueles que apresentam um menor ângulo de contato com água deionizada e uma maior energia livre de superfície;

• De acordo com a literatura estudada um ângulo de contato com água deionizada de 10° (graus) ou menos é um critério para se obter uma boa adesão. Utilizando a mistura gasosa oxigênio/argônio obteve como resultado ângulo de contato com água deionizada de 6,7° (graus) e de 9,0° (graus) para a mistura gasosa hidrogênio/argônio. Os resultados da mistura gasosa oxigênio/argônio se mostraram melhores do que os resultados obtidos utilizando a mistura de hidrogênio/argônio. Entretanto os valores do ângulo de contato com água deionizada obtidos para os dois tipos de misturas foram menores do que 10° (graus). Deve-se ressaltar que quando menor o ângulo de contato com água deionizada melhor será a limpeza da superfície de alumínio, em outras palavras isso significa que haverá maior remoção do óleo da superfície. Portanto podemos concluir que de acordo com a literatura, o

óleo foi removido e a superfície do alumínio estudada em questão está apta a receber posteriores tratamentos, tal como: proteção à corrosão;

• Os efeitos significativos das variáveis investigadas através do planejamento experimental foram os seguintes:

 Tempo de descarga (t) – apresentou efeito negativo sobre o ângulo de contato com água deionizada. Em outras palavras isso significa que a remoção do óleo da superfície de alumínio aumenta com o aumento do tempo de descarga;

 Pressão de trabalho (P) – apresentou efeito positivo sobre o ângulo de contato com água deionizada. Ou seja, a remoção do óleo da superfície de alumínio diminui com o aumento da pressão de trabalho;

3. Tipo de Gás (G) - apresentou efeito negativo sobre o ângulo de contato com água deionizada. Significando que a utilização do gás oxigênio promove uma melhor remoção do óleo da superfície de alumínio do que quando se utiliza o gás hidrogênio;

4. Potência do gerador (Pot) - apresentou efeito negativo sobre o ângulo de contato com água deionizada. Em outras palavras isso significa que a remoção do óleo da superfície de alumínio aumenta com o aumento da potência do gerador;

 Os resultados da análise goniométrica mostraram uma grande redução no ângulo de contato com água deionizada, o que é um indicativo de remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio;

• Tanto a utilização do gás oxigênio quanto uma mistura gasosa de hidrogênio e argônio mostraram-se viáveis para a remoção do óleo lubrificante e protetor. Isto pode ser comprovado pelo ensaio 7, onde o ângulo de contato com água deionizada sofreu uma redução em média de 91,0° para 9,1°, e se estabiliza em torno de 47,0° após 45,87 horas de envelhecimento. E pelo ensaio 15, onde o ângulo de contato com água deionizada sofreu

• Pode-se observar um grande aumento na energia livre de superfície. Para o ensaio 7, a energia livre de superfície passou de 17,78 mN/m (amostra sem tratamento, ou seja, ainda recoberta com o óleo) para 80,80 mN/m (amostra tratada), e se estabiliza em torno de 56,38° após 45,87 horas de envelhecimento. Para o ensaio 15, a energia livre de superfície passou de 17,88 mN/m (amostra sem tratamento, ou seja, ainda recoberta com o óleo) para 81,76 mN/m (amostra tratada), e se estabiliza em torno de 53,80° após 41,00 horas de envelhecimento. Esse aumento da energia livre de superfície se deve à remoção do óleo lubrificante e protetor;

ARGÔNIO

• A utilização do gás argônio na mistura (argônio e oxigênio, argônio e hidrogênio) influencia de forma positiva na remoção do óleo lubrificante e protetor. Esta influência pode ser explicada pelo "enriquecimento" do plasma devido a um maior grau de ionização;

• A influência do argônio na mistura argônio e hidrogênio é mais significativa nos ensaios 2 e 6. Para o ensaio 2, obteve-se um ângulo de contato com água deionizada variando de 54,7° á 28,3°. Para o ensaio 6, obteve-se um ângulo de contato com água deionizada variando de 39,3° á 12,0°. Essa grande redução no ângulo de contato pode ser explicado pelo aumento significativo no grau de ionização proporcionado pelo argônio na mistura. Já para os ensaios 5 e 7 a influência do argônio não é tão significativa quanto para os ensaios 2 e 6. Essa menor influência pode ser devido ao grau de ionização para os ensaios 2 e 6 já estar elevado e portanto a ionização "penning" não tem uma influência tão significativa como nos ensaios 2 e 6;

• Utilizando o gás argônio se chegou a obter um ângulo de contato com água deionizada de 6,7°. Este resultado foi obtido para o ensaio 15, uma mistura de argônio e oxigênio na proporção nominal de 25,0% e 75,0% respectivamente. E conforme a literatura estudada um ângulo de contato com água deionizada abaixo de 10° é um indicativo de que a superfície está limpa, ou seja, o óleo lubrificante e protetor foi removido;

XPS

• A análise por XPS está em concordância com a análise goniométrica e, portanto confirma, através da redução no teor de carbono e aumento no teor de oxigênio e alumínio, que é possível remover o óleo utilizando a tecnologia de plasma frio;

• A partir deste trabalho pode-se concluir que é possível a utilização da tecnologia ambientalmente correta de plasma na remoção de óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio;

• A partir dos resultados pode se concluir que a mistura de oxigênio/argônio apresentou melhor resultado com relação a remoção do óleo lubrificante e protetor da superfície de alumínio.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a remoção do óleo lubrificante e protetor utilizando uma outra faixa de potência do gerador.
- Realizar a remoção do óleo lubrificante e protetor utilizando uma outra faixa de freqüência do gerador, tais como RF 13,56MHz e Microondas.
- Promover a deposição por plasma de monômeros resistentes à corrosão, tal como: hexametildisiloxano.
- Promover a ativação de superfícies que receberam a deposição de monômeros resistentes à corrosão.
- Analisar a influência do argônio utilizando a técnica de Actinometria.

8 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces". John Wiley and Sons (Ed.), New York, 1967.

BAKER, M. A., "Plasma Cleaning and The Removal of Carbon From Metal Surfaces". Thin Solid Films, 69, 359-368, 1980.

BELL, A.T., "The Mechanism and Kinetics of Plasma Polymerization". Plasma Chemistry III, 43-67, Spring-Verlag, 1980.

BELKIND, A., "Plasma Cleaning of Metals: Lubricant Oil Removal". Metal Finishing, July, 19-22, 1996.

CHAPMAN, B., "Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching". John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, F.F., "Introduction to Plasma Physics". Plenum Press, 1974.

CURRAN, J.E., "Physical and Chemical Etching in Plasmas". Thin Solid Films, 86, 101-116, 1981.

CURRAN, J.E., "The Properties and Application of Low Energy Plasmas". Vacuum, 34, 3-4, 343-345, 1984.

D'AGOSTINO, R., "Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers". Academic Press, Inc, 1990.

DENES, F.S.; MANOLACHE, S., "Macromolecular Plasma-Chemistry: An Emerging Field of Polymer Science". Progress in Polymer Science, 29, 815-885, 2004.

DOMINGUES, L., OLIVEIRA, C., OLIVEIRA, J.C.S., FERNANDES, J.C.S., FERREIRA, M.G.S., "EIS on Plasma-Polymerized Coatings Used as Pre-Treatment for Aluminum Alloys". Electrochimica Acta, 47, 2253-2258, 2002.

DUTRA, J.C.N., "Modificação da Superfície de Borracha EPDM Tratada por Meio de Processos a Plasma Frio". 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FERNANDES, J.C.S., FERREIRA, M.G.S., HADDOW, D.B., GORUPPA, A., SHORT, R., DIXON, D.G., "Plasma-Polymerized Coatings Used as Pre-Treatment for Aluminum Alloys". Surface and Coatings Technology, 154, 8-13, 2002.

FERREIRA, S.R., "Modificação da Superfície de Fibras de Carbono por Processo de Descarga Corona e Estudo das Características de Adesão". 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FRANK-KAMENETSKII, D.A., "Plasma: The Fourth State of Matter". Plenum Press, New York, 1972.

FRIEDEL, P.; GOURRIER, S.; "Review of Oxidation Processes in Plasmas". J. Phys. Chem. Solids, 44, 5, 353-364, 1983.

GRILL, A., "Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications". IEE Press, 1993.

HOLLAND, L., "Substrate Treatment and Film Deposition In Ionized and Activated Gas". Thin Solid Films, 27, 185-203, 1975.

HOZBOR, M., "Plasma Processes Boost Bondability of Rubber and Metal". Adhesives Age, Dec. 1993.

HSIEH, J.H., FONG, L.H., YI, S., METHA, G., "Plasma Cleaning of Copper Leadframe With Ar and Ar/H₂ gases". Surface and Coatings Technology, 112, 245-249, 1999.

INAGAKI, N., "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization". Technomic Publishing Company, Inc, 1996.

KAY, E., COBURN, J., DILKS, A., "Plasma Chemistry of Fluorocarbons as Related to Plasma Etching and Plasma Polymerization". Plasma Chemistry III, 1-41 Spring-Verlag, 1980.

KEGEL, B., SCHMID, H., "Low Pressure Plasma Cleaning of Mettallic Surfaces on Industrial Scale". Surface and Coatings Technology, 112, 63-66, 1999.

KIM, J.S, KIM, Y.K, LEE, K.H. "Effects of Atmospheric Plasma Treatment on Identical Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate/Polyurethane Composites". Journal of Colloid and Interface Science, 27, 187-191, 2004.

KOMINIAK, G.J., MATTOX, D.M., "Reactive Plasma Cleaning of Metals". Thin Solid Films, 40, 141-148, 1977.

LANGMUIR, I., "Electric Discharge in Gases at Low Pressures". Journal of Franklin Institute, 275-298, 1932.

LI, H., BELKIND, A., JANSEN, F., ORBAN Z., "An In Situ XPS Study of Oxygen Plasma Cleaning of aluminum Surfaces". Surface and Coatings Technology, 92, 171-177, 1997.
superfícies de resposta. Nas Figura 5.3 à Figura 5.8 são ilustradas as superfícies de resposta para o ângulo de contato da água deionizada, em função das variáveis estatisticamente significativas.

A Figura 5.3 indica uma diminuição do ângulo de contato da água deionizada no sentido de aumento da potência do gerador e de uma diminuição da pressão.

O aumento da potência do gerador pode aumentar a concentração de elétrons favorecendo assim o processo de ionização. O processo de remoção do óleo lubrificante e protetor será influenciado pelo grau de ionização na medida que o aumento deste provocará um aumento do bombardeamento da superfície recoberta pelo óleo. Esse bombardeamento, o qual pode ser físico e/ou químico, é responsável pela remoção do óleo e conseqüentemente pela redução do ângulo de contato da água deionizada.

A redução da pressão pode aumentar o caminho livre médio dos elétrons, aumentando assim a energia média dos elétrons. Esta energia influenciará também no processo de ionização. Influenciando assim na remoção do óleo e, portanto, no ângulo de contato da água deionizada.



Figura 5.3 - Superfície de resposta para ângulo de contato da água deionizada em função da potência (Pot) e da pressão (P)¹

¹ As unidades das variáveis independentes (fatores) são apenas representativas, de acordo com o planejamento experimental adotado no trabalho, assumindo os valores -1, 0 e 1, e o seu valor correspondente pode ser consultado na Tabela 4.1.

SAWIN, H.H., "A Review of Plasma Processing Fundamentals". Solid State Technology, 211-216, Apr. 1985.

SCHWARZ, J., SHMIDT, M., OHL, A., "Synthesis of Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane (HMDSO) Films by Microwave Discharge". Surface Coatings Technology, 98, 859-864, 1998.

SCHILLER, S., HEISIG, U., STEINFELDER, K., "A New Sputter Cleaning System for Metalic Substrates". Thin Solid Films, 33, 331-339, 1976.

SCHILLER, S., HEISIG, U., STEINFELDER, K, GEHM, K., "Pretreatment of Metallic Substrates with the Plasmatron". Thin Solid Films, 51, 189-196, 1978.

SHI, F.F., "Review: Recent Advances in Polymer Thin Films Prepared by Plasma Polymerization Synthesis, Structural Characterization, Properties and Applications". Surface and Coatings Technology, 82, 1-15, 1996.

STROHMEIER, B.R., "The effects of O₂ Plasma Treatments on The Surface Composition and Wettability of Cold Rolled Aluminum Foil". Journal of Vacuum Science Technology, A 7(6), Nov./Dec. 1989.

VAN OOIJ, W.J., SURMAN, D., YASUDA, H.K., "Plasma Polymerized Coatings of Trimethylsilane Deposited on Cold-Rolled Steel Substrates Part 2. Effect of Deposition Conditions on Corrosion Performance". Progress in Organic Coatings, 25, 319-337, 1995.

VAUTRIN-UL. C., BOISSE-LAPORTE, C., BENISSAD, N., CHAUSSE, A., LEPRINCE, P., MESSINA, R., "Plasma Polymerized Coatings Using HMDSO Precursor for Iron Protection". Progress in Organic Coatings, 38, 9-15, 2000.

VON ENGEL, A., "Ionized Gases". Oxford University, 1965.

YASUDA, H.K., "Plasma Polymerization". Academic Press, Inc, 1985.

YASUDA, H.K., WANG, T.F., CHO, D.L., LIN, T.J., ANTONELI, J.A., "Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Low Temperature Plasma Interface Engineering II. Effects of Oxides on Corrosion Performance of E-Coated Steels". Progress in Organic Coatings, 30, 31-38, 1997.

YU, Q., DEFFEYES, J., YASUDA, H., "Corrosion Protection of Ion Vapor Deposition (IVD) Al-Coated Al Alloys by Low Temperature Plasma Interface Engineering Part II. DC Cathodic Polymerization under Conditions of IVD (Without using Anode Assembly)". Progress in Organic Coatings, 30, 243-250, 2001.

WANG, T.F., LIN, T.J., YANG, D.J., ANTONELLI, J.A., YASUDA, H.K., "Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Low Temperatures Plasma Interface Engineering I. Enhancement of E-Coat Adhesion". Progress in Organic Coatings, 28, 291-297, 1996 LI, R.Z.; YE, L.; MAI, Y.W., "Application of Plasma Technologies in Fibre-Reinforced Polymer Composites: A Review of Recent Developments". Composites Part A, 28, 73-86, 1997.

LIMA, R.R., "Polimerização por Plasma de Éter e Ésteres Orgânicos: Caracterização e Possíveis Usos em Microeletrônica". 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

LIN, T.J., ANTONELLI, J.A., YANG, D.J., YASUDA, H.K., WANG, F.T., "Plasma Treatment of Automotive Steel for Corrosion Protection – a Dry Energetic Process for Coatings". Progress in Organic Coatings, 31, 351-361, 1997.

LIN, Y., YASUDA, H., "Effect of Plasma Polymer Deposition Methods on Copper Corrosion Protection". Journal of Applied Polymer Science, 60, 543-555, 1996.

MARQUES, F.C., "Apostila do Curso de Vácuo – Experimento: Espectroscopia de Plasma Frio". Instituto de Física - UNICAMP.

MITTAL, K.L., O'KANE, D.F., "Plasma Cleaning of Metal Surfaces". Journal of Vacuum Science Technology, 11, 3, May/Jun. 1974.

MOZETIC, M., "Discharge Cleaning With Hydrogen Plasma". Vacuum, 61, 367-371, 2001.

NASSER, E., "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics". John Wiley & Sons, Inc, 1971.

OSADA, Y., "Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymers". Review, Polymer Science USSR, 30, 9, 1922-1941, 1988.

OWENS, D.K., WENDT, R.C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers". Journal of Appl. Polymer Science, 13, 1741-1747, 1969.

PETASCH, W., KEGEL, B., SCHMID, H., LENDENMANN, K., KELLER, H.U., "Low Pressure Plasma Cleaning: A Process for Precision Cleaning Applications". Surface and Coatings Technology, 97, 176-181, 1997.

POLINI, W., SORRENTINO, L., "Improving The Wettability of 2024 Aluminium Alloy By Means of Cold Plasma Treatment". Applied Surface Science, 214, 232-242, 2003.

RODRIGUES, L.A.O, "Modificação Superficial de Materiais Poliméricos com Luz Ultravioleta e seu Efeito sobre as Propriedades em Adesão", 1985. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ROGERS, N.L., "Surface Preparation of Metals for Adhesive Bonding". Structural Adhesives Bonding - Applied Polymer Symposia, 3, 327-340, 1966.