INFLUÊNCIA DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA DE HIDROCARBONETOS EM ALUMINA

M.G.A. Ranieri^{1*}; R.P. Mota²; R.Y. Honda²; E. F Lucena²; E. Campos¹

¹ UNESP, Faculdade de Engenharia, Departamento de Materiais e Tecnologia, 12.516-410, Guaratinguetá, SP

² UNESP, Faculdade de Engenharia, Departamento de Física e Química, 12.516-410, Guaratinguetá, SP

Recebido: 06 de abril, 2008; Revisado: 30 de junho, 2008

Palavras-chave: cerâmica, plasma, molhabilidade

RESUMO

As cerâmicas avançadas por exibirem estabilidade química, térmica e mecânica podem apresentar grande potencial aplicativo na indústria, sendo alternativas a metais e polímeros. Neste trabalho estudou-se a rugosidade, porosidade e molhabilidade de cerâmicas Al₂O₃ antes e após a deposição de filmes finos poliméricos sobre as mesmas, obtidos através da polimerização a plasma no vapor de benzeno mantido a baixa pressão. As medidas de rugosidade e porosidade foram feitas, respectivamente, pelos métodos perfilométrico e ASTM C20/00. As micrografias das mesmas foram reveladas por microscopia eletrônica de varredura, a estrutura molecular do filme polimérico depositado sobre as cerâmicas foi analisada por espectroscopia infravermelha e a molhabilidade das amostras com e sem cobertura polimérica foi investigada por medidas de ângulo de contato.

ABSTRACT

The advanced ceramics have greater potential than metal and polymer materials in industrial applications that required chemical stability, thermal and mechanical properties. In this work were studied the roughness, porosity and wettability on Al₂O₃ ceramics before and after thin films deposition by plasma polymerization on benzene at low pressure. The roughness and porosity were measured respectively by the stylus profiler and ASTMC20/00 methods. The micrographs of ceramics were imaging by scanning electron microscopy and the molecular structure of film deposited on ceramic was analyzed by infrared spectroscopy. The wettability on samples with and without coverage polymer was investigated by contact angle measurements.

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas avançadas têm grande potencial em aplicações que exigem estabilidades química, térmica e mecânica, em situações nas quais os metais e os polímeros são inadequados. A diversidade de matrizes cerâmicas, além do nivel de porosidade destas, permitem diferentes tipos de aplicações, tais como o uso em suportes catalíticos, membranas e filtros [1]. Entre os materiais precursores empregados nessas cerâmicas, os óxidos metálicos vêm sendo usados como suporte ou próprio elemento catalisador em processos de fotocatálise e ozonização catalítica [2]. Os dois processos são amplamente usados para descontaminação e o último para sensoriamento de contaminantes [3].

Um desses óxidos utilizados é a alumina ou óxido de alumínio (Al₂O₃) [4]. Quando obtida pelo processo conhecido como Bayer, ela chega a um grau de pureza superior a 99,5% e apresenta dureza 9 na escala Mohs, densidade de 3,98 g/cm³ e ponto de fusão $2040^{\circ}C$ [5].

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de polimerização a plasma [6] para recobrir a superfície cerâmica a partir da deposição de filme fino polimérico, proveniente do monômero benzeno, cujo filme apresenta características seletivas e ainda não se mostra completamente transparente à radiação ultravioleta [7]. Normalmente, pelas características físicas da polimerização a plasma, o filme quando depositado sobre diversos materiais, ele é muito aderente e por ser altamente entrelaçado e ramificado, o mesmo é insolúvel a meios químicos agressivos [6].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. CERÂMICAS

Para a produção das amostras cerâmicas de alumina, utilizou-se como matéria-prima particulada a APC 2011 e a A16-SG, aluminas calcinadas produzidas pela Alcoa SA. A A16-SG apresentou tamanho de partículas menor que a APC 2011. A preparação das amostras ocorreu de duas maneiras distintas, a APC 2011 foi prensada uniaxialmente a 40 MPa, enquanto a A16-SG foi prensada também uniaxialmente a 50 MPa e em seguida passou por prensagem isostática a 300 MPa. Para a realização das prensagens, utilizouse como ligante, uma solução de 5% de álcool polivinílico (PVal fornecido pela Vetec - Química Fina Ltda.).

Os corpos de provas foram feitos em formas de discos e todas as amostras sinterizadas a 1600 °C, com patamar de 1 hora. Seguindo essas rotas de processamento, esperava-se que as cerâmicas produzidas com a A16-SG fossem mais densas. Antes do processamento a plasma, as amostras foram lavadas respectivamente com água destilada e acetona e aquecidas a temperatura de 250 °C, por 30 min. Não foram

^{*} pos05018@feg.unesp.br

realizados nem polimento e nem ataque térmico para não interferir na deposição polimérica sobre a cerâmica.

2.2. PROCESSAMENTO A PLASMA

O sistema de deposição polimérica é constituído de um reator cilíndrico de vidro Pyrex, medindo 176 mm de diâmetro por 140 mm de altura. Em sua tampa superior encontram-se entradas para alimentação de gases e/ou vapores orgânicos, assim como a excitação do plasma na forma capacitiva constituído de eletrodo de aço inox com formato circular plano.

A conexão na tampa inferior permite o bombeamento do sistema via bomba mecânica Edwards de duplo estágio atingindo pressão de fundo de 0,10 Pa. Esta tampa possibilita ainda a entrada de eletrodo circular plano e paralelo ao eletrodo superior, feito de aço inox polido, com o eletrodo superior polarizado por rádio-freqüência e o inferior servindo como porta-amostra aterrado.

Os vapores orgânicos foram admitidos ao sistema através de uma célula cilíndrica de aço inoxidável com capacidade de 20 cm³. A pressão no interior da câmara foi monitorada por medidores Edwards tipo membrana capacitiva. Um sistema de rádio-freqüência com casador de impedâncias operando em 13,56 MHz e potência entre 0 e 150 Watts alimentou o plasma. Na polimerização a partir do benzeno, utilizou-se 50 Watts de potência, a pressão de operação foi mantida em 6,5 Pa por um intervalo de tempo de 30 minutos, produzindo filmes com aproximadamente 120 nm de espessura. Para garantir que não houvesse retorno de vapores do óleo da bomba para o reator, o mesmo foi protegido com uma armadilha de nitrogênio líquido.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANTES DA DEPOSIÇÃO

A análise da rugosidade superficial foi feita utilizando um rugosímetro MITUTOYO-SURFTEST 301 com ponta de diamante, obtendo-se os parâmetros para a análise: Ra (rugosidade média) e Rt (rugosidade total). O parâmetro Ra pode ser determinado como sendo a altura de um retângulo como mostra a área delimitada pela linha tracejada da Figura 1. Esta é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média, tendo por comprimento o percurso de medição, podendo ser calculado através da expressão:

$$R_a = \frac{A}{L}; \tag{1}$$

Sendo: A a média da soma das áreas acima e abaixo da linha média e L o comprimento analisado para a obtenção de A.

Em virtude do parâmetro Ra não fornecer informações a respeito dos picos e vales, tornou-se necessário um segundo parâmetro que estivesse justamente relacionado com a amplitude vertical Y. A profundidade total da rugosidade (Rt)

corresponde a distância entre duas linhas paralelas à linha média, tangentes ao mais alto pico e ao mais profundo vale respectivamente, dentro do comprimento da amostragem e visualizado na Figura 2.



Figura 1 - Representação do parâmetro Ra.



Figura 2 - Representação do parâmetro Rt.

Além dessas medidas, também se realizaram medidas de absorção de água, porosidade e densidade aparente, segundo norma ASTM C20/00 baseada no princípio de Arquimedes e aplicada a amostras não atacadas por água.

A investigação da molhabilidade foi realizada por meio de medidas de ângulo de contato em um goniômetro RAMÉ-HART. Esta análise está ligada à capacidade de absorção e/ou adsorção de água das superfícies das amostras em estudo.

Para a análise morfológica da superfície foram utilizadas microscopia óptica a partir de um microscópio NIKON modelo Epiphot 200 acoplado a uma câmera digital AXIO CAM 1CC3 ZEISS e microscopia eletrônica de varredura em um microscópio LEO 435 VPi. Como as amostras não são polidas e não sofreram ataques térmicos, os grãos e seus contornos não estão muito bem definidos. A análise por imagem foi feita sobre as partículas e os poros, onde as partículas são definidas principalmente por pontas de grãos emergentes e aglutinados.

Esses métodos de análise foram escolhidos devido à hipótese de que após a deposição a plasma viesse a ocorrer uma diminuição na quantidade e no tamanho dos poros, além de uma possível redução no tamanho e no número de partículas. Considerou-se ainda, a possibilidade de uma ancoragem extremamente eficiente entre o filme fino polímero e a superfície cerâmica.

2.4. CARACTERIZAÇÃO PÓS-DEPOSIÇÃO

Os parâmetros iniciais medidos foram basicamente os mesmos utilizados na análise das amostras sem filme, com exceção da determinação da rugosidade superficial, pois, tratase de um ensaio destrutivo da camada polimérica não trazendo informação significativa do filme. Para a investigação da adesão dos filmes nas cerâmicas foram feitas duas análises: Scotch Tape e imersão em água fervente [8].

O "Scotch Tape", que é um teste mecânico qualitativo, é o mais simples de se utilizar. Este consiste em pressionar um pedaço de fita adesiva, padrão Scotch® 600, sobre o filme e em seguida puxá-la. Ao arrancar a fita o filme pode ser completamente removido, parcialmente removido ou pode permanecer aderido ao substrato.

O teste de imersão na água em ebulição é um método qualitativo, relativamente simples, no qual o conjunto é imerso em água em ebulição e passa a ser examinado periodicamente. A adesão é considerada excelente no caso de não ocorrer descolamento do filme ao final de 8 horas de imersão [8].

Concomitante à deposição do filme sobre a superfície cerâmica, foi também realizada uma análise por espectroscopia infravermelha no mesmo tipo de polímero então depositado sobre silício plano e polido, mantido no mesmo portaamostras, juntamente com as cerâmicas.

2.5. AQUISIÇÃO DAS IMAGENS

No microscópio eletrônico de varredura a área examinada ou o microvolume analisado foi irradiado por um feixe de elétrons finamente focalizado, que pode fazer uma varredura através da superfície da amostra. Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra incluem o espalhamento elástico: elétrons retro espalhados (retro-espalhamento - backscattered); e o espalhamento inelástico: elétrons secundários, elétrons Auger, raios-x característico e fótons de energia variada.

Entre os sinais gerados por esse instrumento optou-se pelo retro-espalhamento e os elétrons secundários.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Na Tabela 1 estão apresentados os valores da absorção de água (A_{Ag}), porosidade aparente (P_{ap}), densidade aparente (d_{ap}) e densidade relativa (d_{rel}), em relação a uma densidade teórica (3,98 g/cm³) obtidos das cerâmicas antes da deposição.

Pode-se notar que as cerâmicas obtidas a partir da A16-SG e que passaram por prensagem isostática alcançaram maior densificação, como era o esperado em função, principalmente, do menor tamanho de partícula.

	A_{ag} (%)	P_{ap} (%)	$d_{ap} (g/cm^{3})$	d_{rel} (%)
A16	0,69±0,26	2,29±0,95	3,72±0,01	93,52
APC	$14,03\pm0,34$	34,98±0,55	2,49±0,02	62,66

Os resultados mostrados na Tabela 2 indicam que a rugosidade superficial das duas cerâmicas não apresentou diferenças significativas.

	Ra (µm)	Rt (µm)
A16	$2,66 \pm 0,68$	$20,67 \pm 5,76$
APC2011	$2,50 \pm 0,89$	$19,52 \pm 7,66$

Medidas de ângulo de contato mostraram que as cerâmicas obtidas a partir da APC2011 apresentam valores muito próximos de zero, ou seja, a gota ao tocar a superfície foi rapidamente absorvida, o que impediu qualquer medição efetiva devido à alta porosidade. Para a A16-SG o valor determinado foi de $76,9^{\circ} \pm 1,3^{\circ}$, revelando um caráter hidrofílico para a mesma.

3.2. CARACTERIZAÇÃO APÓS DEPOSIÇÃO

Na Tabela 3 estão apresentados os valores da porosidade após o tratamento a plasma, o que se observa é uma pequena diminuição nos valores de absorção de água e, em conseqüência, na porosidade aparente, o já vem a ser um indício da presença de um filme polimérico sobre a cerâmica.

Tabela 3 – Porosidade ap	arente após	deposição
--------------------------	-------------	-----------

Espessura do filme próxima de 120nm				
	A_{ag} (%)	P_{ap} (%)	$d_{ap} (g/cm^{3})$	d_{rel} (%)
A16	0,47±0,11	1,75±0,41	3,77±0,02	94,70
APC	$13,62\pm0,09$	34,5±0,27	$2,53\pm0,04$	63,66

A tabela 4 mostra resultados de medidas do ângulo de contato, em função do tempo de envelhecimento, após deposição. Vale ressaltar que as medidas foram realizadas na face em que ocorreu a deposição do filme, exposto diretamente ao plasma, e na face em que estava em contato com o eletrodo (porta-amostra), denominada face oposta.

Tabela 4 – Medidas de ângulo de contato após deposição polimérica sobre a superfície cerâmica.

Ângulo de contato (°) - 30 mim de deposição			
	1 dia	8 dias	15 dias
A16	$99,2 \pm 1,3$	$100,3 \pm 0,6$	98,0±2,0
A16 face oposta	$98,2 \pm 1,0$	$94,6 \pm 1,0$	93,00±0,5
APC	$114,3 \pm 0,2$	$109,7 \pm 0,4$	113,0±2,0
APC face oposta	$115,7 \pm 1,3$	$114,6\pm 0,8$	114,0±1,3

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que os valores de ângulo de contato medidos sobre as superfícies cerâmicas recobertas pelo polímero a plasma, contribuíram para aumentar os valores do ângulo de contato e em conseqüência diminuir a molhabilidade das amostras, quando comparado com valores de $76,9 \pm 1,3^{\circ}$ e perto de zero graus para as cerâmicas A16-SG e APC2011, respectivamente, sem que nelas fossem depositados polímeros.

Tanto as cerâmicas feitas com A16-SG quanto as com APC2011 foram recobertas em uma de suas faces com filmes finos via polimerização do benzeno medindo 120 nm.

Contudo, na face oposta, assentada sobre o porta-amostra, também houve deposição de filme ultra-fino cuja presença pode ser verificada pelos valores de ângulo de contato quase iguais aos da face em contato direto com o plasma. Ressaltase aqui que, embora as faces da cerâmica e do portaamostras fossem macroscopicamente plana, o contato entre elas, ainda permitiu que o plasma atuasse naquela região.

Os resultados dos ângulos de contato das amostras tratadas e a porosidade das não tratadas indicam, a princípio, uma relação entre o caráter hidrofílico e a porosidade das amostras. Principalmente, após a deposição por plasma, das cerâmicas feitas com alumina APC 2011 - a maior porosidade $34,5\pm0,27$ (como na tabela 3). A maior porosidade permitiu que o filme depositado tivesse um recobrimento em toda a superfície, ou seja, permitiu uma maior área superfícial de contato para o plasma. Contribuindo até com um recobrimento dos poros.

No caso dessas amostras, a porosidade aparente, mostra-se como uma medida de variação de topografia mais sensível do que os parâmetros Ra e Rt que não apresentaram nenhuma variação entre as amostras. Em outras palavras, o maior valor de ângulo de contato da APC 2011 pode ser creditado a modificação da superfície cerâmica via recobrimento com a polimerização a plasma, adentrando também nos poros.

Após a deposição, as medidas de porosidade não apresentaram variações em relação às amostras não tratadas. Não permitindo concluir que o filme depositado não alterou a porosidade, pois essas medidas podem ter sido afetadas pelo próprio processo de medição [9].

Nesse processo de medição a amostra é colocada dentro de um recipiente com água destilada, e a temperatura do conjunto é elevada até 100 °C, permanecendo por 2 horas nesta temperatura, e mais 12 horas imersa na água em temperatura ambiente. Portanto, é possível que com o aquecimento, venha a ocorrer o rompimento parcial na cobertura polimérica. Também da tabela 4, pode-se observar a manutenção temporal do caráter hidrofóbico das cerâmicas tratadas, em função das pequenas variações nos valores dos ângulos de contato, o que mostra que as coberturas poliméricas não estão sofrendo um processo de degradação com o tempo.

As análises pelos métodos Scoth-Tape e teste de imersão [8] mostraram que os filmes poliméricos recobrindo as cerâmicas apresentaram excelente adesão, pois não se descolaram das mesmas.

3.3. ANÁLISE QUALITATIVA DAS IMAGENS

Os imageamentos por MEV utilizando elétrons retroespalhados nas amostras cerâmicas de alumina APC2011 sem e com tratamento a plasma estão mostrados nas Figuras 3 e 4.

Nas figuras 5 e 6 são mostrados os histogramas das figuras 3 e 4, respectivamente. No histograma dos brilhos correspondentes à Figura 3 (APC2011 sem tratamento), nota-se que o brilho de maior contagem é o de valor igual a 149.

No Histograma dos brilhos presentes na Figura 6, nota-se um deslocamento a direita se comparada a Figura 5 e que o brilho de maior contagem é o de valor igual a 249.

Os elétrons retro-espalhados interagem elasticamente com os núcleos dos átomos das amostras sendo muito influenciados pela composição das mesmas. Ao estabelecer os histogramas de brilho das Figuras 3 e 4, observa-se que há um deslocamento da curva para a direita. Isto indica que mais elétrons estão incidindo no detector durante a varredura. E para que isso ocorra é necessário que o material imageado seja composto de um número atômico médio maior. Em particular, parece que a origem da maior emissão de elétrons retroespalhados está no filme depositado após a exposição da cerâmica ao plasma contendo o monômero benzeno, que permite em geral, um filme fino composto com grande teor de carbono [7]. Portanto, as análises realizadas sobre os histogramas das Figuras 5 e 6, provenientes das micrografias apresentadas nas Figuras 3 e 4 são um forte indicativo da presença do filme ligeiramente translúcido recobrindo a cerâmica. A análise da estrutura molecular do filme polimérico por meio da espectroscopia por infravermelho revelou a presença de ligações C-H nas regiões próximas de 2900 cm⁻¹ e 1440-1380 cm⁻¹ correspondendo respectivamente a modos de vibrações de estiramento e deformação entre os átomos que compõe as ligações carbono-hidrogênio.



Figura 3 – Amostra de APC2011 sem tratamento - ampliação 3000x.



Figura 4 – Amostra de APC2011 tratada a plasma, com deposição polimérica - ampliação 3000x.

Já os elétrons secundários produzidos pelo efeito de repulsão dos elétrons do feixe incidente sobre os elétrons das camadas eletrônicas dos átomos que constituem a amostra analisada, permitem os imageamentos mostrados nas Figuras 7 e 8. A Figura 7 indica a presença do filme, pois o seu contraste é melhor definido do que o apresentado na Figura 8 e ainda esta melhora no contraste é creditada à presença de carbono no filme depositado sobre a cerâmica mostrado na Figura 7.



Figura 5 - Histograma dos brilhos presentes na Figura 3.



Total de Pixels 660312	Brilho Minimo 0
Brilho médio 147,855	Brilho Máximo 255
Desvio Padrão 62,177	Moda 249 (de 4746 pixels)

Figura 6 - Histograma dos brilhos presentes na Figura 4.



Figura 7 - Micrografia da amostra cerâmica com tratamento a plasma de benzeno.



Figura 8 - Micrografia da amostra cerâmica sem tratamento a plasma de benzeno.

4. CONCLUSÕES:

Embora as cerâmicas A16-SG e APC2011 possuam diferentes porosidades, suas rugosidades são próximas. As amostras não tratadas de APC2011 absorveram 14% de água, enquanto que as A16-SG absorveram 0,7%, em média, indicando uma relação com as medidas de ângulo de contato próximo de zero grau e de 77º para as amostras de APC2011 e A16-SG, respectivamente. Em ambos os grupos de amostras cerâmicas feitas de A16-SG e APC2011 há uma mudança na molhabilidade, elas passam de hidrofílicas para hidrofóbicas, após recobertas com filme polimerizado por plasma. Ressalta-se que esta tendência nas amostras decorre do fato de que o filme proveniente da polimerização do benzeno está depositado em amostras cerâmicas com superfície cuja rugosidade apresenta-se na ordem de micrômetros. Esta mudança de caráter hidrofílico para hidrofóbico também foi observada por SANTOS [10,11] ao estudar a deposição de polímeros provenientes de plasmas contendo benzeno e depositados sobre substratos também hidrofílicos, como vidros que são bastante molháveis.

REFERÊNCIAS

- 1. LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J.M.F., Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 131.
- 2. ASSALIN, M.R.; DURAN, N., *Revista Analytica*, 26, Dezembro 2006/Janeiro 2007.
- 3. HAWKINS, P.; MABROOK, M., Sensors and Actuators B: Chemical 75 (2001) 197.
- QUIRINO, R.L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. Dissertação de Mestrado (2006). UnB, Brasília (DF).
- OLIVEIRA, E.E.M.O. Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro (Al₂O₃ – B₄C)., 1995. Dissertação de Mestrado (1995). IPEN, São Paulo Universidade de São Paulo.
- YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Academic Press. Orlando, USA, 1985.
- 7. RANGEL, E.C.; MOTA, R.P.; CRUZ, N.C.; SANTOS, D.C.R.; ALGATTI, M.A.; HONDA, R.Y.; SILVA, P.A.F.;

COSTA, M.S.; TABACNIKS, M.,. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 191 (2002) 700.

- 8. SHARMA, A.K.; YASUDA, H., Journal of Adhesion 13 (1982) 201.
- 9. ASTM C20-00, Apparent Porosity, Water Absortion, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, 2000.
- SANTOS, D.C.R., Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma. Tese de Doutorado (2004), UNESP, Guaratinguetá (SP).
- 11. SANTOS, D.C.R.; MOTA, R.P.; CRUZ, N.C.; SCHRENEIR, V.H.; RANGEL, E.C., *Materials Research* 3 (2004) 7.