

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ -
CAMPUS DE CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E
DE MATERIAIS – PPGEM**

CARLOS EDUARDO FARIAS

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM PLASMA DE
RADIOFREQUÊNCIA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2013**

CARLOS EDUARDO FARIAS

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM PLASMA DE
RADIOFREQUÊNCIA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Márcio Mafra, Dr.

Co-orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr

CURITIBA
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F224 Farias, Carlos Eduardo
Estudo da interação do ácido esteárico com plasma de radiofrequência indutivamente acoplado / Carlos Eduardo Farias. — 2013.
103 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Márcio Mafra.

Co-orientador: Paulo César Borges.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Área de concentração: Engenharia de Materiais, Curitiba, 2013.

Bibliografia: f. 81-89.

1. Superfícies (Tecnologia) - Limpeza. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Ácido esteárico. 4. Engenharia mecânica – Dissertações. I. Mafra, Márcio, orient. II. Borges, Paulo César, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

CARLOS EDUARDO FARIAS

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM PLASMA DE RADIOFREQUÊNCIA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Giuseppe Pintaude, Dr.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora

Prof. Márcio Mafra, Dr.
PPGEM / UTFPR - Orientador

Prof. Paulo César Borges, Dr.
PPGEM / UTFPR – Co-Orientador

Prof. Euclides Alexandre
Bernardelli, Dr.
(IFPR)

Prof. Ossimar Maranhão, Dr.
(DAMEC)

Prof. Paulo Roberto de Oliveira, Dr.
(DAQBI / UTFPR)

Curitiba, 25 de Novembro de 2013

AGRADECIMENTOS

Após esses dois anos e três meses de trabalho e dedicação que vieram a consagrar este presente trabalho, gostaria de deixar meus agradecimentos à aqueles que colaboraram de forma direta e indireta para a conclusão deste.

Primeiramente agradeço a minha família que me criou e forneceu as ferramentas para o meu desenvolvimento não apenas intelectual, mas também como ser humano.

Agradeço também:

À minha namorada e companheira Lucilene, por todo o seu carinho, amor e apoio durante essa jornada;

Ao Prof., orientador e amigo Márcio Mafra, por todos os ensinamentos, incentivos e apoio que promoveram o amadurecimento do trabalho e do autor;

À minha amiga e colega de mestrado Elisiane, por todo o seu companheirismo, amizade e descontração durante o mestrado;

Ao Prof. e amigo José Carlos Bianchi, pela amizade e auxílio nas discussões e no desenvolvimento dos trabalhos;

Ao Prof. e amigo Paulo César Borges, por ter sido a minha porta de entrada na instituição e no mestrado;

Ao Prof. Euclides Alexandre Bernardelli, pelo auxílio e apoio para a evolução do trabalho;

A meu amigo e colega Maicon, por todos os momentos de estudo, discussão e descontração;

À UTFPR por ter sido o palco e instituição que permitiram a realização deste trabalho;

Aos professores do departamento de química da UTFPR, em especial ao Prof. Paulo Oliveira, pelo auxílio no uso dos equipamentos para caracterizações;

Ao CNPQ pelo apoio financeiro ao projeto de nº479593/2012-4;

À CAPES pelo apoio financeiro;

À todos aqueles que colaboraram com a realização deste trabalho de forma direta ou indireta.

RESUMO

FARIAS, Carlos Eduardo. ESTUDO DA INTERAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM PLASMA DE RADIOFREQUÊNCIA INDUTIVAMENTE ACOPLADO, 2013, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 108p.

A limpeza a plasma é uma tecnologia promissora para a preparação de superfícies que receberão tratamentos, pois possui a habilidade de reduzir a quantidade de resíduos orgânicos em uma superfície através da combinação de agentes físicos e químicos. Apesar do interesse tecnológico, seu uso é ainda limitado, pois seus mecanismos ainda não são bem compreendidos. Tal dificuldade se deve à grande variedade química de contaminantes orgânicos, e a complexidade destes, que via de regra são compostos, e não substâncias simples. Esse trabalho busca investigar o efeito das variáveis de processo como potência aplicada, pressão, fluxo de gás e temperatura da amostra, sobre a capacidade do sistema em gerar degradação de uma molécula orgânica. Para acompanhamento da evolução físico-química das amostras tratadas, foi utilizado como contaminante modelo o ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), que é constituído por uma cadeia carbônica linear, com 18 carbonos, contendo em uma das extremidades uma função ácido carboxílico. O estudo experimental foi realizado utilizando uma descarga gerada por fonte de radiofrequência de 13,56 MHz indutivamente acoplada, com misturas gasosas de Ar e Ar-10% O_2 e com a amostra imersa na descarga. A taxa de variação de massa foi utilizada como uma caracterização direta do processo de degradação e análises de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas para investigar modificações moleculares residuais. Foi possível obter redução de massa da amostra quando esta é exposta ao plasma para todas as condições de tratamento em que a amostra permaneceu sólida durante a exposição ao plasma. As caracterizações realizadas mostraram que é possível obter uma taxa de gravura elevada, principalmente na exposição ao plasma de Ar-10% O_2 e desde que a amostra permaneça em estado sólido durante o tratamento, nenhuma modificação estrutural foi observada.

Palavras-chaves: Limpeza de superfícies, Plasma, Ácido Esteárico.

ABSTRACT

FARIAS, Carlos Eduardo. Interactions Study of Stearic acid in na Inductively Coupled Plasma, 2013, Dissertation (Master in engineering) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 107p.

Plasma cleaning is a promising technology in surface treatments, with the ability to reduce the amount of organic residues in a surface through chemical and physical interactions. Despite technological interest, its use is limited because its mechanisms still are not entirely understood. Such difficulties are related to the large chemical variety of existent organic contaminants and the use of compounds instead of single molecules. This work aims to evaluate how the applied power of plasma affects its capabilities to degrade an organic molecule. To follow the physico-chemical evolution of treated samples, a chemical model was used, known as stearic acid ($C_{18}H_{36}O_2$), that is a linear chain of 18 carbons with an acid function on an extremity. The experimental study was made by using an inductively coupled RF discharge at 13,56 MHz, with Ar and Ar-10%O₂ gas mixtures, being the sample immersed in the discharge. Sample temperature control was made with a water cooling system and introducing steps of plasma on and off during the experiment. Mass variation rate was used as a direct characterization of degradation process. Fourier transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) were performed to search for residual molecular modifications. In all experimental conditions it was possible to attain mass reduction from the sample when exposed to plasma if the sample was kept in the solid state. The material characterization shows the possibility of attaining a high etch rate, where no structural modifications are detected.

Keywords: Surface Cleaning, Plasma, Stearic Acid.

Sumário

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de equações	xiii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO GERAL	2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 LIMPEZA À PLASMA	Erro! Indicador não definido.
2.1.1 Definição de limpeza	4
2.1.2 Métodos de limpeza de superfícies metálicas	4
2.1.3 Objetivo e condições para a limpeza a plasma	8
2.2 EFEITO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE LIMPEZA POR PLASMA	9
2.2.1 Frequência e potência da fonte	10
2.2.2 Pressão	14
2.2.3 Temperatura.....	15
2.2.4 Espessura da camada de impureza	17
2.2.5 Efeito da radiação ultravioleta	21
2.2.6 Efeito dos gases e suas espécies ativas	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 MATERIAL	38
3.2 ESTRUTURA DE ENSAIO	39
3.3 METODOLOGIA DE ENSAIO	42
3.3.1 Preparo da amostra.....	42
3.3.2 Processo	43
3.3.3 Controle do ensaio	43
3.4 CARACTERIZAÇÕES.....	45
3.4.1 Variação de massa.....	45
3.4.2 Taxa de variação de massa - TVM.....	46
3.4.3 Espectroscopia do Infravermelho	46

3.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	47
3.4.5 Espectroscopia de emissão óptica	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 SISTEMA PADRÃO	49
4.2 INFLUÊNCIA DA EXPOSIÇÃO AO AR AMBIENTE.....	54
4.3 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA.....	56
4.4 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO.....	61
4.5 INFLUÊNCIA DO FLUXO.....	65
4.6 CARACTERIZAÇÕES	68
4.6.1 Espectroscopia do Infravermelho.....	68
4.6.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	74
4.6.3 Espectroscopia óptica	75
5. CONCLUSÃO.....	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

Lista de Figuras

Figura 2.1: Função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF) em uma descarga ICP em 1 mTorr (esquerda) e 10 mTorr (direita) de Argônio para 3 diferentes potências e frequências aplicadas (12, 50 e 200 W). Figuras obtidas e adaptadas de [15] pag. 761.	11
Figura 2.2: Dependência da temperatura eletrônica para diferentes potências com a variação da frequência aplicada. Imagem obtida e adaptada de [15] pag. 762	12
Figura 2.3: densidade dos elétrons em função da potência RF para várias frequências. Figura obtida e adaptada de [17].	13
Figura 2.4: Intensidade da emissão de espectroscopia ótica da banda de 308,9 nm (OH) em função do tempo de tratamento e variação da espessura de um filme de óleo N62. Figura obtida e adaptada de [9], pag. 373.	20
Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia, mostrando os principais processos fotoquímicos de uma molécula qualquer M. Figura obtida de [40].	22
Figura 2.6: Caminhos reacionais de uma fotodegradação de um hidrocarboneto qualquer. Imagem obtida baseando-se em: [35], [36], [45], [46], [47], [48], [49] e [50].	23
Figura 2.7: Reações de recombinação de um hidrocarboneto qualquer com radicais livres. Acima observa-se a recombinação por reticulação e abaixo observa-se a recombinação por ciclização. Imagem obtida e adaptada de [40].	24
Figura 2.8: caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com átomos de oxigênio. Figura obtida e adaptada de [13], baseada em [35] e [36].	27
Figura 2.9: Radical alquila de um alceno qualquer mostrando as posições dos hidrogênio na molécula. Figura obtida através do software ACD/ChemSketch Freeware ver. 12.01.	28
Figura 2.10: Caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com átomos de oxigênio que levam a um processo degradativo. Figura obtida e adaptada de [44]	30
Figura 2.11: Caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com moléculas de oxigênio que levam a um processo degradativo. Figura obtida e adaptada de [45] e [58].	31
Figura 2.12: caminho reacional proposto para o O ₃ . Figura adaptada de [45].	36

Figura 3.1: Desenho da estrutura molecular do ácido esteárico na forma bidimensional. Figura obtida com o auxílio do software ACD/ChemSketch (freeware) v. 12.1.	39
Figura 3.2: Desenho esquemático do reator utilizado no experimento.....	39
Figura 3.3: Fluxograma geral do experimento realizado.	42
Figura 4.1: valores obtidos para a variação de massa (a) e taxa de variação de massa com acompanhamento da evolução da temperatura (b) para o sistema padrão com SR para ambos os gases. As barras de erro correspondem a um índice de confiabilidade de 95%.	49
Figura 4.2: valores obtidos para a e taxa de variação de massa com acompanhamento da evolução da temperatura para o sistema padrão com e sem o uso do sistema de resfriamento (SR).	51
Figura 4.3: valores obtidos para a taxa de variação de massa e a respectiva temperatura da amostra para as condições do sistema padrão com o uso de step 5/5. As barras de erro da TVM representam um índice de confiabilidade de 95%, enquanto as da temperatura foram omitidas para facilitar a visualização e as linhas tracejadas representam a queda de temperatura durante o período desligado.	53
Figura 4.4: valores de taxa de variação de massa comparando os modos contínuo e com uso de step 5/5 para o sistema padrão. As barras de erros são relacionadas a um índice de confiança de 95%.	54
Figura 4.5: comparação da influência do uso de ciclo para a taxa de variação de massa para o sistema padrão com Ar-O ₂ . As barras de erros são relacionadas a um índice de confiança de 95%.	55
Figura 4.6: efeito da potência aplicada sobre a VM (a) e TVM (b) para o Ar. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.	57
Figura 4.7: fotografia do reator de plasma, utilizando Ar em uma condição onde há o aparecimento de estrias. A imagem recebeu correção de contraste para facilitar a visualização das regiões mencionadas.	58
Figura 4.8: efeito da potência aplicada sobre a TVM para o sistema padrão contendo Ar-10%O ₂ em relação a potência aplicada. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.	58
Figura 4.9: comparação das TVM para os plasmas de Ar e Ar-O ₂ após 30 minutos de exposição ao plasma. As barras de erro se referem a um índice de confiança de 95%.	60

Figura 4.10: efeito da pressão sobre a VM do sistema padrão com Ar em relação a pressão utilizada. As barras de erro se referem a um índice de confiabilidade de 95%.....	62
Figura 4.11: efeito da pressão sobre a VM do sistema padrão com Ar-O ₂ em relação a pressão utilizada. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.....	63
Figura 4.12: efeito da pressão sobre a TVM para Ar e Ar-10%O ₂ . As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 90%.....	65
Figura 4.13: Efeito do fluxo sobre a TVM, em 500 mTorr, para o (a) Ar e (b) Ar-O ₂ . As barras de erro se referem a um índice de confiança de 95%.....	66
Figura 4.14: influência do fluxo na TVM para as condições com Ar e Ar-10%O ₂ . As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.	68
Figura 4.15: espectro do infravermelho para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.....	69
Figura 4.16: espectro do infravermelho normalizado em 2914 cm ⁻¹ na região entre 2000 e 3600 cm ⁻¹ para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.	70
Figura 4.17: espectro do infravermelho normalizado em 2914 cm ⁻¹ na região entre 2000 e 3600 cm ⁻¹ para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma de N ₂ e ar ambiente, sem SR. Figura adaptada de [104].	71
Figura 4.18: ampliação dos espectros de infravermelho normalizado em 2914 cm ⁻¹ , nas regiões entre 1500 e 2000 cm ⁻¹ para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.....	72
Figura 4.19: ampliação dos espectros de infravermelho normalizado em 2914 cm ⁻¹ , nas regiões entre 650 e 1500 cm ⁻¹ para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.....	73
Figura 4.20: espectroscopia de RMN das amostras expostas a plasma de Ar-10%O ₂ em diferentes tempos de exposição.....	74
Figura 4.21: espectro de emissão ótica da descarga de plasma na região entre 650 e 850 nm, normalizados pelo pico de emissão mais intensa.	75
Figura 4.22: espectro de emissão ótica da descarga de plasma na região entre 740 e 850 nm, normalizados pelo pico de emissão mais intensa.	78

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: dados físico-químicos do Ácido Esteárico.....	38
Tabela 3.2: Dados de composição dos gases.....	40
Tabela 3.3: resumo dos experimentos realizados.....	44
Tabela 3.4: Picos esperados para um ácido carboxílico saturado. [85]	47
Tabela 3.5: Linhas do espectro de emissão ótica para os átomos e moléculas de interesse.....	48
Tabela 4.1: linhas do espectro de emissão ótica para os átomos e moléculas de interesse.....	76

Lista de equações

Equação 2.1	10
Equação 2.2	11
Equação 2.3	18
Equação 2.4	18
Equação 2.5	18
Equação 3.6	45
Equação 3.7	46

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais que envolvem materiais metálicos e que produzem toda uma gama de produtos e peças utilizados no nosso dia-a-dia possuem diversas etapas nas quais os metais são expostos a contaminantes químicos como, por exemplo, óleos, graxas e fluídos de corte.

Esses compostos químicos são muitas vezes necessários para a proteção das superfícies contra a corrosão e para permitir que alguns processos mecânicos, como dobras e cortes, possam ser realizados de maneira adequada com menor atrito e aquecimento da peça. [1 e 2]

Contudo, algumas peças necessitam passar por tratamentos de superfície durante seu processamento, seja para adequação de suas propriedades mecânicas, para aumento da resistência à corrosão ou até por questões estéticas e de acabamento superficial. Nestes casos os contaminantes oriundos dos processos de fabricação podem vir a limitar o desempenho de alguns destes tratamentos superficiais. [2]

Por esta razão, as indústrias buscam utilizar processos de limpeza superficial antes de realizar os tratamentos de superfície. Essas limpezas são realizadas geralmente em meios contendo solventes orgânicos, água com tensoativos, emulsificantes, ácidos e bases fortes [2]. Em geral, esses produtos químicos são agressivos e não biodegradáveis, levando conseqüentemente a uma grande produção de resíduos tóxicos, poluentes, os quais dificilmente são reutilizados devido à mistura com os resíduos da produção.

Junto a isso há a crescente preocupação com o meio ambiente, como, por exemplo, as normas de gestão ambiental ISO 14001, que levam as indústrias a buscar em novos métodos para a realização destes processos de limpeza, de modo a reduzir ou limitar a produção destes dejetos.

Outro ponto a ser lembrado é que, mesmo com a utilização destes produtos químicos, nem sempre é atingido o nível de limpeza desejado, restando impurezas. Estas sujidades podem apresentar efeitos indesejados nos tratamentos de superfície.

O processo de limpeza a plasma surge como uma alternativa para os processos de limpeza convencionais, possuindo capacidade de eliminar quase completamente um contaminante orgânico de uma superfície (em condições especiais), através da degradação físico-química do mesmo em compostos voláteis como CO_2 , O_2 , H_2O [1, 3 e 4]. Em alguns casos particulares a limpeza por plasma já tem emprego industrial, e apresentam resultados promissores [1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 e 10].

No entanto, os caminhos reacionais para a degradação destes compostos no ambiente de plasma ainda não são bem compreendidos, sendo necessário realizar uma investigação sobre estes processos visando elucidá-los, com vistas à ampla aplicação destes processos. Parte desta limitação é devida ao fato de um contaminante real ser composto por diversas funções químicas, tornando a análise das transformações sofridas durante um tratamento por plasma inviável.

Um dos métodos, que visa simplificar a compreensão da degradação de um composto orgânico no meio de plasma, utilizado no presente trabalho, é empregar um composto de estrutura química conhecida e verificar as transformações que o mesmo sofre no reator de plasma. Assim, para esse composto podem ser trabalhadas diversas variáveis no reator de plasma, observando as alterações físico-químicas que as diferentes espécies do plasma impõem sobre ele.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a influência das variáveis de processo, em uma descarga de radiofrequência acoplada indutivamente, com os gases Ar e O_2 , nas modificações sofridas com o ácido esteárico (AE).

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Verificar como o controle das variáveis de tempo, pressão, fluxo, composição do gás, potência aplicada e temperatura da amostra afetam as taxas de perda de massa e alterações na estrutura química do AE;

- Analisar as alterações da estrutura química do AE após aplicação do plasma através das técnicas de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para se determinar quando e onde o processo de limpeza a plasma pode ser utilizado é necessário conhecer quais os outros métodos convencionais que já são utilizados, determinando suas vantagens e limitações, para em seguida compreender como as variáveis do tratamento a plasma afetam o processo de limpeza.

2.1 MÉTODOS DE LIMPEZA

2.1.1 Definição de limpeza

Em primeira instância, deve-se definir o conceito do que é limpeza. Segundo os dicionários Michaelis [11] e Wordreference [12], baseado no verbo limpar temos que a limpeza é o ato de remover as sujidades, marcas, impurezas e materiais indesejados de um local ou material. Seria então esperado que uma superfície perfeitamente limpa apresentasse as características e propriedades do seu material base em uma limpeza completa.

Nos materiais expostos ao ambiente e aos processos industriais, haverá, na grande maioria dos casos, várias camadas de materiais diferentes depositados e adsorvidos em uma superfície. A presença destas impurezas poderá ocasionar efeitos deletérios aos processos posteriores de tratamento de superfície.

Uma vez que a maioria destas camadas surge naturalmente devido à interação que ocorre entre os átomos da extrema superfície (últimas camadas atômicas, considerando a ausência de qualquer impureza na superfície) e as substâncias que rodeiam esta, seja por exposição ao ambiente ou a um processo térmico, mecânico ou químico, então o sentido da limpeza irá depender do estado de superfície que se deseja obter para um determinado processo.

2.1.2 Limpeza de superfícies metálicas

Para que o processo de tratamento de superfície atenda os requisitos de aplicação do produto é necessário escolher bem um ou mais métodos de limpeza. Mas, para isso deve-se conhecer os impactos que os mesmos podem gerar, não apenas tecnicamente, mas também sobre aspectos financeiros e ambientais.

Dentre os métodos existentes para limpeza de superfície, a seleção de um ou outro dependerá de fatores como [2]:

- A natureza das impurezas que se deseja remover (ex: orgânica e/ou inorgânica, polar e/ou apolar);
- O material do substrato a ser limpo (ex: ferro, alumínio, termoplástico, cerâmica);
- A quantidade de contaminante depositada na superfície;
- O nível de limpeza que se deseja obter;
- A disponibilidade do método de limpeza e o seu custo/benefício;
- O impacto ambiental dos resíduos e do processo em si;
- Efeito sobre processos anteriores (ex: tratamentos térmicos, tratamentos mecânicos);
- Dimensões e formato da peça a ser limpa;
- Alterações do estado da superfície após a limpeza (ex: rugosidade, tensão superficial, porosidade);
- Requerimentos para processos posteriores.

Contudo nem sempre será possível satisfazer todos os critérios de limpeza envolvendo os fatores acima em um único processo, sendo por vezes necessária a utilização de várias etapas sequenciais de limpeza para se obter um estado de superfície adequado para o produto ou processo.

Existem diversos métodos de limpeza utilizados na indústria, e alguns destes são apresentados a seguir. [2]

2.1.2.1 Limpeza com solventes

A limpeza com solventes utiliza, principalmente, líquidos de substâncias orgânicas como o tricloroetileno, tolueno e benzeno, para solubilizar os contaminantes, seja por imersão, fluxo ou condensação de vapor do solvente. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de reutilizar o solvente através de métodos de destilação e a capacidade de solubilizar facilmente óleos.

Porém, na sua grande maioria estes solventes são e produzem resíduos tóxicos e altamente inflamáveis. Em razão disso, estes processos de limpeza

requerem equipamentos próprios para manuseio e podem ainda necessitar de processos subsequentes para a remoção do solvente da superfície da peça. [2]

2.1.2.2 Limpeza com água e aditivos

Este processo utiliza uma mistura de produtos químicos como tensoativos, sequestrantes, saponificantes, emulsificantes e aditivos em um solvente comum, no caso, a água. O método consiste em mecanismos químicos que alteram as características de solubilidade de um solvente, tornando-o capaz de solubilizar tanto moléculas polares como apolares (ex: detergente). Pode-se também valer de mecanismos físicos ao adsorver moléculas sobre as partículas sólidas gerando cargas que as repelem da superfície do substrato.

Sua principal característica é a capacidade de solubilizar e emulsificar uma grande variedade de compostos, moléculas orgânicas e partículas de material inorgânico. Esta classe de processos de limpeza utiliza produtos relativamente baratos comparado aos outros métodos químicos. Sua eficiência pode ser ainda melhorada pela utilização de eletrodos para separar compostos carregados eletricamente.

Diferentemente do método de limpeza com solventes, a limpeza com água e aditivos apresenta dificuldade em recuperar os produtos químicos utilizados e ainda produz uma grande quantidade de resíduos poluentes. [2]

2.1.2.3 Limpeza com ácidos

Esta classe de processos utiliza ácidos fortes como o HCl e o H₂SO₄, capazes de dissolver camadas de óxidos e impurezas de uma superfície. Esses compostos, por vezes agressivos, conseguem dissolver materiais que se apresentam insolúveis por outros métodos. Contudo, ao utilizar produtos corrosivos é necessário cuidado especial e equipamentos próprios para o manuseio dos mesmos para evitar acidentes, bem como com as superfícies a serem processadas

Como limitação, essa classe de tratamentos gera resíduos difíceis de serem tratados, além de poder gerar corrosão localizada em alguns metais, gerando possíveis pontos de falha e também através da corrosão produzir erros na tolerância de dimensões da peça. [2]

2.1.2.4 Limpeza com auxílio de ultrassom

Consiste em aplicar ondas mecânicas em banhos de água, solvente ou com ácidos de modo a auxiliar a remoção das impurezas da superfície, reduzindo custos operacionais nos casos onde há imersão das peças. [2]

Contudo, o processo requer a utilização de equipamentos adicionais no processo de limpeza, o que eleva o custo da operação.

2.1.2.5 Limpeza à plasma

Utiliza-se de elétrons, íons, átomos e/ou moléculas (excitados ou não) de um gás parcialmente ionizado para interagir fisicamente (bombardeamento) e/ou quimicamente com os contaminantes de uma superfície de modo a gerar a degradação destes contaminantes em espécies voláteis. [1]

Esse método apresenta as vantagens de utilizar gases que são em geral facilmente adquiríveis e consumir volumes pequenos comparado a métodos químicos (volume comparado em estado líquido a temperatura ambiente). O gás ativo também consegue penetrar em poros pequenos os quais são de difícil acesso para líquidos devido a questões de tensão superficial. [1]

Por não utilizar produtos na fase líquida, as peças terminam o processo secas, sem necessidade de processos de secagem posterior. Sendo assim alguns processos seguintes podem ser realizados dentro da câmara do reator, sem expor a peça a recontaminação no ar ambiente (ex: nitretação, recobrimentos por CVD¹ ou PVD²). [1] Existem também poucos problemas de corrosão da peça após a limpeza à plasma, mesmo quando o gás utilizado é O₂.

A baixa produção de resíduos, aliada ao caráter estável das substâncias voláteis produzidas na limpeza por plasma, acrescenta ao processo a vantagem de não necessitar de um controle de segurança complexo, em comparação com o que ocorre nos casos de banhos com ácidos e produtos químicos. [1]

Sendo os plasmas meios de tratamento relativamente bem conhecidos, há a possibilidade de controlar a intensidade dos bombardeamentos dos íons de forma a evitar alterações severas na rugosidade da superfície. Além disso, o processo é

¹ Chemical Vapor Deposition

² Physical Vapor Deposition

seguro pois ao desligar a fonte de energia da descarga o processo termina e o gás retorna ao seu estado neutro. [1]

Entre as desvantagens do método está a possibilidade de gerar relevo (microscópico) quando utilizado bombardeamento muito intenso da superfície devido ao fenômeno de *sputtering*³. Devido a este mesmo fenômeno pode ocorrer redeposição de material arrancado da superfície nas paredes da própria câmara ou na superfície tratada, contaminando as mesmas e reduzindo a eficácia do processo. [3]

Por sua natureza, é um método ainda não adequado para remoção de camadas muito espessas de contaminantes, pois pode ocorrer a formação de espécies polimerizadas resistentes a remoção. Isso ocorre por não serem ainda bem conhecidos os mecanismos pelos quais o plasma remove resíduos indesejados de uma superfície. [3]

Também deve-se considerar ainda que este método não é adequado para remover materiais inorgânicos como poeira e sais. [3]

2.1.3 Objetivo e condições para a limpeza a plasma

O estudo do processo a plasma visa identificar os processos físico-químicos que levam a degradação de moléculas orgânicas em um meio de plasma de modo a identificar suas variáveis de controle e obter uma maior eficiência do processo. [4 e 13]

Para que este método de limpeza seja aplicável em escala industrial deve-se compreender e definir detalhes específicos como o material a ser limpo, os tipos de contaminantes encontrados, sua concentração, limites do processo.

Temos então que dentre os objetivos da limpeza de uma superfície utilizando plasma estão:

- A transformação dos compostos orgânicos presentes na superfície de uma peça em compostos voláteis (preferencialmente não tóxicos) capazes de serem removidos por um sistema de bombeamento ou de ventilação; [1]

³ Sputtering: fenômeno no qual são ejetados átomos a partir de uma superfície metálica através do bombardeamento de partículas energéticas.

- Não agredir o substrato do material base seja por pulverização (causado por bombardeamento iônico), por geração de óxidos ou por efeito deletério sobre algum tratamento anterior ao processo;
- Ser um processo relativamente rápido em comparação a processos líquidos ou mecânicos e viável economicamente;
- Atingir uma condição de limpeza superficial que favoreça um processo posterior de tratamento de superfície.

Porém devido a algumas limitações do sistema de limpeza a plasma e para garantir que todos os objetivos citados acima sejam alcançados alguns fatores devem, segundo Kegel [8], ser considerados:

- Teor de carbono na superfície: o processo de limpeza a plasma é recomendado quando o objetivo é obter uma superfície com um grau de limpeza alto (teor de carbono residual menor do que 5 mg/m²), então o mesmo deve ser utilizado quando o teor de carbono na superfície for menor que 500 mg/m²;
- A superfície deve estar livre de compostos inorgânicos (não removíveis por plasma);
- A diversidade química dos contaminantes em superfícies diferentes tratadas nas mesmas condições, seja relativamente pequena (permite um controle e repetitividade do processo de limpeza).

Desta forma, por vezes, é necessário realizar processos de limpeza prévios para a remoção do excesso de impurezas e daquelas que não interagem em ambiente de plasma antes de ser realizado o processo de limpeza final por plasma.

2.2 EFEITO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE LIMPEZA POR PLASMA

Devido à grande gama de sistemas utilizados nos estudos de limpeza por plasma e da difícil comparação detalhada entre esses, optou-se por discutir o efeito de variáveis de caráter macroscópico (aquelas que podem ser controladas diretamente) sobre um processo de limpeza.

Inicialmente será discutido como essas variáveis macroscópicas afetam o ambiente do reator de plasma segundo as variáveis microscópicas, sendo então

estas variáveis microscópicas relacionadas com as conclusões obtidas sobre os resultados de limpeza a plasma apresentados na literatura.

2.2.1 Frequência e potência da fonte

Dentre as espécies presentes no plasma, os elétrons por possuírem pequena massa (em comparação com as demais espécies no gás) são as espécies que possuem maior facilidade em serem aceleradas pela presença de um campo devido à sua pequena massa. Conrads [14], baseado em outros estudos, expõe uma equação que correlaciona a potência absorvida P_{abs} por um volume V de um campo elétrico de alta frequência com as condições geradas dentro do plasma (como a densidade de elétrons e a frequência de colisão) pela relação da equação 2.1:

$$\frac{P_{abs}}{V} = \frac{n_e}{2} \cdot \left(\frac{q^2}{m_e \cdot f_{col}} \right) \cdot \left(\frac{f_{col}^2}{f_{col}^2 + \omega^2} \right) \cdot E_0^2 \quad (2.1)$$

Onde:

f_{col} = frequência de colisão elétron-neutro (Hz);

ω = frequência angular do campo eletromagnético oscilante (Hz);

E_0 = amplitude do campo eletromagnético oscilante (V/m);

n_e = densidade de elétrons ($1/m^3$);

m_e = massa do elétron (kg);

q = carga de um elétron (C).

A equação 2.1 serve como uma estimativa para determinar a potência absorvida por um sistema de plasma em relação à potência aplicada pela fonte. Em sistemas de corrente alternada, com um indutor em série pode ocorrer um fenômeno de auto-indução no qual parte da potência aplicada é refletida para a fonte, diminuindo assim a potência absorvida pelo plasma.

A frequência e a potência aplicada numa descarga de plasma indutivamente acoplada (ICP) influenciam diversas variáveis no plasma, estando entre elas a função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF). A Figura 2.1 (a) e (b) mostra dois exemplos de como as variáveis de frequência e potência aplicada afetam a EEDF de uma descarga ICP de argônio a 1 e 10 mTorr, respectivamente.

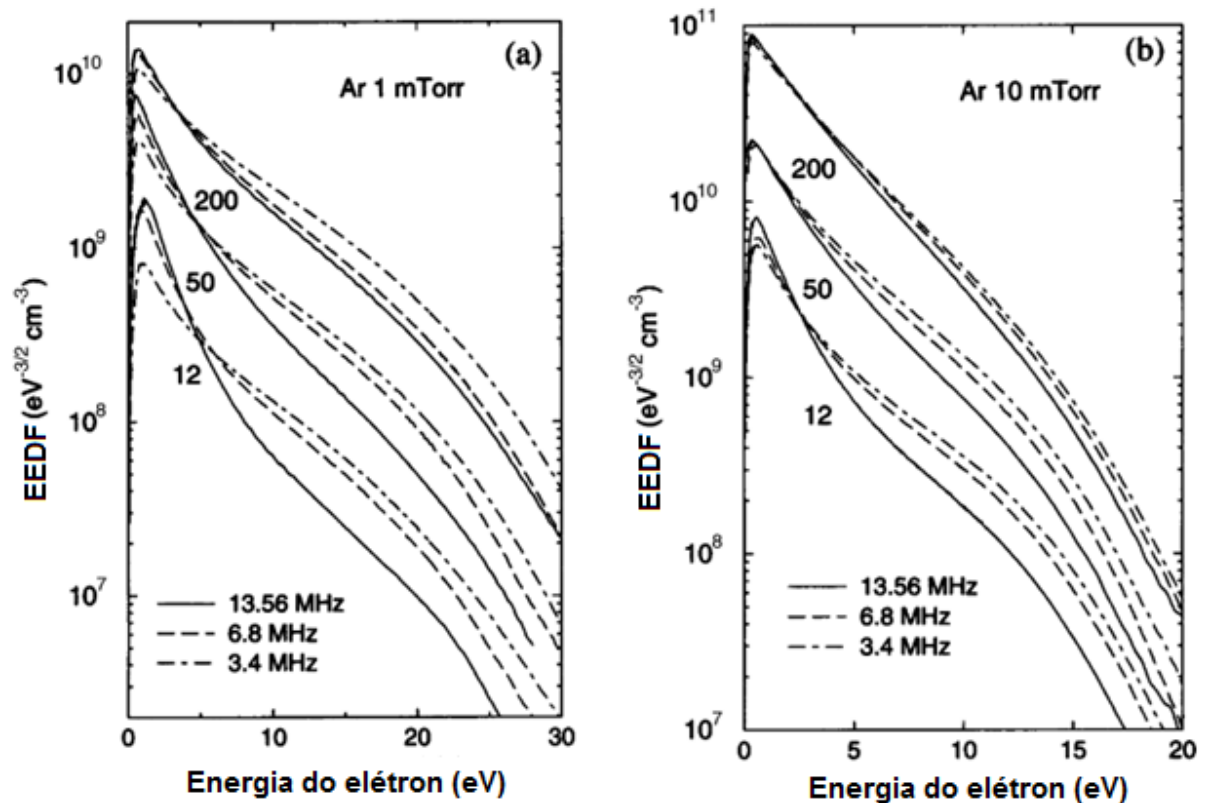


Figura 2.1: Função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF) em uma descarga ICP em 1 mTorr (esquerda) e 10 mTorr (direita) de Argônio para 3 diferentes potências e frequências aplicadas (12, 50 e 200 W). Figuras obtidas e adaptadas de [15] pag. 761.

Segundo Godyak [15] e Kim [16] frequências mais baixas são capazes de produzir elétrons com mais energia para uma mesma potência da fonte RF, devido ao fato do elétron ter mais tempo para ser acelerado em uma direção ao campo elétrico.

Por outro lado, segundo Godyak [15], o aumento da potência aplicada pela fonte faz com que a influência da frequência sobre a energia média dos elétrons seja reduzida. Isso ocorre porque as altas densidades de elétrons geradas fazem com que a EEDF se aproxime de um formato Maxwelliano, onde a temperatura do elétron é determinada pelo produto da Equação 2.2:

$$T_e \cong \text{pressão} \cdot \Lambda \quad (2.2)$$

Onde:

Λ ~ Volume/área superficial da região luminescente do plasma (cm);

Pressão medida em Torr.

ao invés de ser determinada pelo meio ciclo de absorção da frequência utilizada.

A Figura 2.2 mostra o efeito da potência e frequência aplicada em uma descarga ICP de Ar sobre a temperatura dos elétrons.

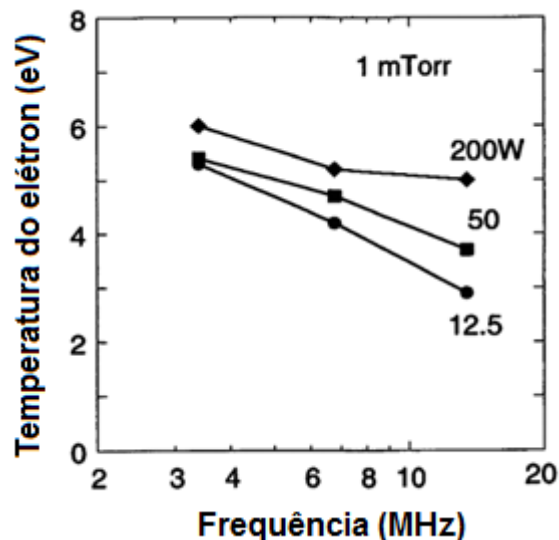


Figura 2.2: Dependência da temperatura eletrônica para diferentes potências com a variação da frequência aplicada. Imagem obtida e adaptada de [15] pag. 762

O que se observa através dos experimentos de Godyak [15] é que frequências mais altas tendem a reduzir a temperatura eletrônica, pois é diminuído o tempo de meio ciclo que os elétrons tem para adquirir energia térmica. Entretanto, a temperatura eletrônica aumenta com o aumento da potência fornecida ao sistema, e que esse efeito é mais significativo para frequências mais altas. Por outro lado, pode-se entender que o efeito da redução da temperatura eletrônica, com o aumento da frequência, é menos significativo para potências mais altas.

Segundo Godyak [15], esses efeitos ocorrem, pois potências mais altas tendem a produzir um plasma com maior densidade de elétrons e com conseqüente maior frequência de colisões elétron-elétron, dessa forma levando a distribuição EEPF a um formato Maxwelliano onde a temperatura eletrônica é definida pelo produto da equação 2.2.

Uma característica dos plasmas em modo ICP é a existência de dois modos de geração de plasma, sendo um capacitivo e outro indutivo, podendo haver uma

transição, vista pelo aumento de uma a duas ordens de grandeza [17] na densidade de elétrons. A Figura 2.3 mostra exemplos deste tipo de fenômeno.

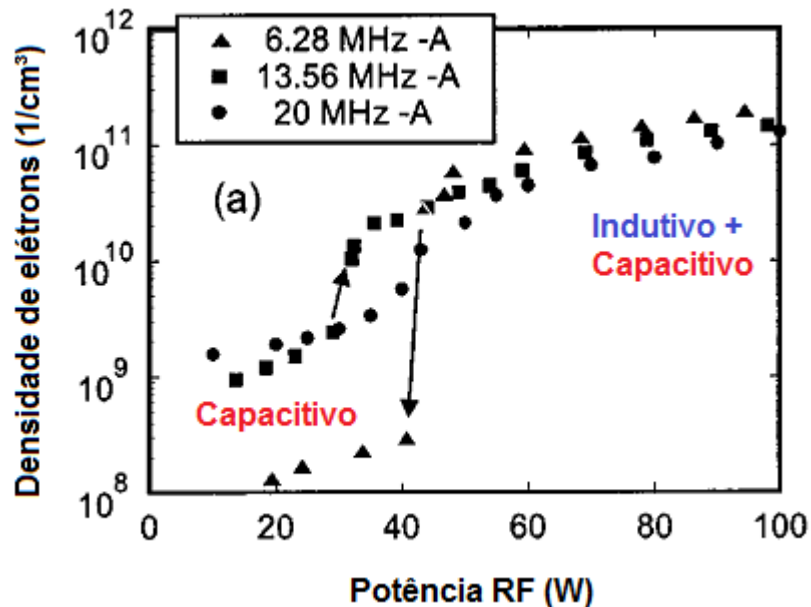


Figura 2.3: Densidade dos elétrons em função da potência RF para várias frequências. Figura obtida e adaptada de [17].

Pode-se observar também que independente da transição ocorrer ou não, o incremento da potência da fonte leva a um aumento da densidade de elétrons no plasma. Este fato pode ser explicado pelo aumento da energia absorvida por um elétron durante meio ciclo da RF, levando a uma maior frequência de colisões energéticas com fenômenos de ionização e geração de elétrons livres.

Baseando-se nessas informações, e considerando que um processo de limpeza a plasma será mais eficiente quanto maior a densidade e energia das partículas capazes de quebrar ligações químicas das impurezas, espera-se que potências maiores e frequências menores (na faixa MHz) produzam um maior nível de limpeza de superfícies metálicas.

Entretanto, o trabalho de Korzec [9] mostrou que existe uma potência máxima, a partir da qual incrementos de potência aplicada não aumentam a velocidade do processo de limpeza. Este fato pode estar relacionado a uma maior formação, em potências maiores de reações de ramificação e polimerização, o que reduzem a taxa de gravura da amostra.

Analisando os trabalhos de Korzec [9], Li [18], Kersten [19], Bernadelli [20] e Strohmeier [21] sobre limpeza de substratos metálicos por descarga de plasma pode-se concluir que a taxa de degradação está diretamente ligada à potência aplicada pela fonte de plasma tanto em fontes DC [18, 19, 20] quanto em fontes de Rádio Frequência (RF) [9 e 19].

Devido ao fato de não terem sido encontrados estudos comparativos entre frequências e potências de geração de plasma para o processo de limpeza com fontes RF em modo indutivo, as conclusões deste tópico são baseadas nas variáveis microscópicas afetadas pela frequência e potência da fonte de RF sobre o processo de limpeza.

Compreende-se pelos estudos de Mafra [4] e Bernardelli [13] da degradação em pós-descarga de Hexatriacontano (HTC) e Ácido Esteárico (AE), respectivamente, utilizando uma fonte de micro-ondas (MO), que a eficiência do processo de limpeza dependente de uma grande gama de variáveis.

Porém, pode-se esperar que esse processo apresente uma maior eficiência, (quando a amostra posicionada em descarga) quanto maior a potência aplicada pela fonte, pois dessa forma há uma geração mais significativa de espécies ativas e energéticas que poderão interagir com os compostos orgânicos, degradando-os.

Quanto à frequência, espera-se que frequências mais baixas sejam capazes de gerar elétrons mais energéticos, porém em menor quantidade. Para o processo de limpeza a plasma, ainda não há estudos que relacionem essa variável à eficiência de limpeza. Pode-se supor que haverá um equilíbrio entre densidade e energia média dos elétrons que fornecerá uma maior eficiência de limpeza.

Uma vez que a frequência utilizada é limitada a algumas frequências específicas devido à interferência destas ondas, a frequência definida para os experimentos do presente trabalho é fixada em 13,56 MHz. Esta é também a frequência empregada nos trabalhos de Korzec [9] e Kersten [19].

2.2.2 Pressão

No processo de limpeza a pressão exerce grande influência. O caminho de limpeza mais provável segundo Mafra [4] e Bernardelli [13], segue a decomposição dos compostos orgânicos em moléculas voláteis, que serão extraídas pelo fluxo de gás. O processo de volatilização depende da pressão de vapor destes compostos.

Dessa forma, pressões baixas facilitam o processo de extração por evaporação/sublimação.

Analisando os artigos de Fessmann [6], Korzec [9] e [10], Kersten [19], Mafra [22], Waelbroeck [23] e Steffen [24] pode-se concluir que a intensidade de um processo de limpeza, considerando apenas a variação da pressão, depende consideravelmente do método, dos gases, do contaminante, da fonte e possui para cada caso um valor ideal para otimizar o processo de limpeza (considerando que as outras variáveis de potência, fluxo, gás e tempo de exposição permaneçam constantes).

Para valores abaixo dessa pressão ideal poderão ser produzidas uma maior densidade de espécies ativas em relação a densidade de partículas no volume, porém pode acontecer que a quantidade total (absoluta) de espécies ativas por volume seja inferior do que em pressões mais altas.

Já em pressões altas, apesar da densidade de espécies ativas por densidade de partículas no volume seja menor, a densidade por volume é maior pois a probabilidade de colisão é maior em pressões altas.

Isso ocorre devido ao aumento da taxa de colisão e à redução do livre caminho médio, a tal ponto de reduzir a energia média dos elétrons e dificultar a formação de espécies ativas por colisões.

Dessa forma para cada sistema deve-se buscar um equilíbrio entre a formação de espécies ativas e a energia média das mesmas, obtidas em uma pressão ideal, para conseguir os melhores resultados de limpeza.

2.2.3 Temperatura

A influência da temperatura pode ser avaliada segundo duas metodologias de trabalho: em evolução do processo, ou com controle externo. No primeiro modo a temperatura é fixada apenas no início do processo de limpeza, quando a amostra é aquecida/resfriada até uma temperatura através da troca térmica com uma fonte externa e depois o processo segue livre. Já no segundo modo o processo é mantido a uma temperatura constante, utilizando-se um meio externo para controle da temperatura na amostra.

O primeiro caso foi estudado por Mafra [4] e Bernardelli [13] para o HTC e AE respectivamente, ambos em pós descarga, com os gases Ar e O₂, e para temperaturas de início de 40 e 60°C.

Nos dois trabalhos foi observado que para esses compostos, a temperatura de partida mais alta (60°C) favoreceu o processo de funcionalização dos compostos, seguido de reticulação e formação de compostos resistentes ao ataque em pós-descarga, fato este evidenciado por um aumento constante da massa e pela mudança do aspecto das amostras (funcionalização).

Por outro lado, temperaturas de partida mais baixas (40°C) favoreceram o processo de funcionalização seguido de fragmentação, podendo em condições específicas ser observada a perda de massa destes compostos em ambos os trabalhos.

A influência da temperatura nos casos estudados por Mafra [4] e Bernardelli [13] relaciona aspectos de cinética reacional com processos difusivos. Em um primeiro instante, o fato de a amostra estar a uma temperatura mais elevada favorece a cinética reacional do processo de funcionalização. Nos trabalhos destes autores, essa reação mostrou-se exotérmica, levando a um rápido aquecimento da amostra, e quanto maior a temperatura inicial da amostra, maior a temperatura final atingida.

Durante o aquecimento e devido à formação de algumas moléculas menores do que o HTC e o AE por processos de fragmentação, ocorre a transformação do composto para um estado líquido, o que facilita a difusão do oxigênio atômico para o interior da amostra (nesses casos com camada espessa), funcionalizando o interior da amostra. Porém o Oxigênio molecular não possui, segundo Bernardelli [13], tanta facilidade quanto o mesmo atômico em se difundir para dentro da amostra. E essa segunda espécie se mostra essencial para o processo de fragmentação dos compostos HTC [4] e AE [13] nas condições experimentais destes autores.

Porém, Mafra [4] ao manter a temperatura da amostra constante pulsando a fonte do plasma, observou que existe uma faixa de temperatura na qual o processo de fragmentação do HTC se torna mais eficiente. No caso apresentado por este, existe uma faixa de temperatura na qual há um equilíbrio entre o processo de funcionalização pelo oxigênio atômico e os processos que levam a degradação, sem a formação de uma fase líquida.

Em outros trabalhos, porém, posicionando a amostra em descarga, observou-se um comportamento diferente em relação à temperatura. Fessmann [6], Korzec [9], Waelbroeck [23], Santos [25] e [26], e Silveira [27] observaram que o aumento da temperatura produz um aumento da taxa de gravura devido ao aumento da cinética de degradação dos compostos orgânicos.

Comparando os trabalhos de Mafra [4] e Bernardelli [13] em um sistema de pós-descarga com os diversos trabalhos de Belkind [5], Fessmann [6], Korzec [9], Steffen [24], Santos [25] e [26], e Silveira [27] em descarga, considerando a espessura, pode-se observar duas situações.

Em um primeiro momento Mafra [4] e Bernardelli [13] observaram que o aumento da temperatura, em amostras espessas ($>500 \text{ mg/m}^2$ [8]) posicionadas em pós-descarga, reduz a capacidade de gravura dos compostos devido ao aumento da formação de compostos resistentes ao ataque químico por plasma sobre a superfície da amostra.

Por outro lado, ao posicionar as amostras finas, em descarga (com o efeito adicional de íons e elétrons capazes de iniciar processos degradativos), nos trabalhos de Belkind [5], Fessmann [6], Korzec [9], Steffen [24], Santos [25] e [26], e Silveira [27], esses autores observaram que a taxa de gravura se eleva com o aumento da temperatura, devido à facilidade com que processos de evaporação e sublimação de compostos orgânicos ocorrem nessas condições.

Temos então, que independente da espessura utilizada, o aumento da temperatura de um composto orgânico sobre uma superfície, aumenta a cinética reacional deste com as espécies presentes no plasma. Podendo levar tanto a processos de degradação quanto a processo de reticulação.

Por outro lado, quando a quantidade de material a ser removido for muito grande, essa temperatura deve ser baixa o suficiente, afim de evitar que processos de reticulação formem compostos resistentes ao ataque por plasma.

2.2.4 Espessura da camada de impureza

Para compreender as dimensões definidas por Kegel [8] da espessura da camada de impureza ideal para utilização do plasma em processo de limpeza será feita a seguinte analogia: será considerada uma superfície de 1 m^2 , contendo um

óleo genérico, composto de hidrocarbonetos, com densidade aparente ρ de 900 kg/m³.

Esse óleo possui como fórmula molecular C_xH_{2x+2}, onde x representa a quantidade de átomos de carbono por cadeia, e para facilitar os cálculos será considerado x = 50. Nesta situação o C (12 u.a.) representa aproximadamente 85% do peso da cadeia e o H (1 u.a.) 15%.

Kegel [8] diz que para a condição de plasma ser a mais adequada para a limpeza, a quantidade residual de carbono de uma superfície deve ser inferior a 500 mg de C / m².

Para transformar o teor residual de carbono para a quantidade de óleo, considerando a divisão de espécies no mesmo, o valor de teor residual de 500 mg de C / m² foi dividido pelo percentual de C do óleo. Obtendo um valor de aproximadamente 588 mg de óleo / m² (ou seja, a cada 588 mg de óleo / m² há 500 mg de C / m²).

A dimensão de uma película uniforme, homogeneamente distribuída sobre uma superfície de 1 m², é calculado pela seguinte relação da equação 2.3:

$$espessura = \frac{\text{teor residual de óleo}}{\rho_{\text{óleo}}} \quad (2.3)$$

Substituindo os valores na equação 2.2 obtemos:

$$espessura = \frac{0,543 \cdot 10^{-3} \text{ [kg/m}^2\text{]}}{900 \text{ [kg/m}^3\text{]}} \quad (2.4)$$

E resolvendo a divisão da equação 2.4 obtemos que a espessura da camada é de aproximadamente:

$$espessura = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ [m]} = 0,65 \text{ [\mu m]} \quad (2.5)$$

O que corresponde a uma camada muito fina e menor do que 1 μm de espessura para que, segundo Kegel [8] o processo de limpeza a plasma seja adequado, pois em camadas mais espessas há uma maior tendência na formação de filmes resistentes ao ataque por plasma.

Ambos os trabalhos de Mafra [4] e Bernardelli [13] empregaram espessuras de camadas bem maiores do que os valores ditos por Kegel [8]. Nestes trabalhos houve uma dificuldade em encontrar parâmetros que levassem a uma contínua redução da massa dos compostos utilizados, devido à formação de compostos resistentes ao ataque por pós-descarga de plasma.

Uma explicação pode estar relacionada ao fenômeno de difusão. As espécies dissociadas de oxigênio que iniciam a funcionalização das moléculas do composto orgânico conseguem penetrar consideravelmente até alguns milímetros abaixo da superfície ([4] e [13]). Já as espécies moleculares de oxigênio responsáveis pela fragmentação do resíduo possuem baixa capacidade de difusão em estado sólido, limitando a degradação a uma região superficial. Entretanto, através do trabalho de Bernardelli [13] observou-se a necessidade de haver um equilíbrio entre O e O₂ para otimizar a degradação do composto.

Desta forma, logo abaixo da superfície são formados compostos resistentes a degradação em pós-descarga de amostras espessas, limitando a eficiência do processo.

Murillo [28] analisou o efeito do bombardeamento iônico de uma amostra de HTC com 850 µm de espessura. Para as maiores taxas de gravura obtidas em seu trabalho de 230,6 nm/min, seriam necessárias aproximadamente mais de 60 horas de tratamento para obter a remoção completa do contaminante (supondo que a taxa se mantivesse constante ao longo do tratamento). Este resultado reforça a ideia de que para obter um nível de limpeza ideal por tratamento à plasma é necessário que a espessura da camada seja pequena.

Korzec [9] analisou por espectroscopia ótica da linha de 308,9 nm (OH) o processo de remoção de um óleo denominado N62 (óleo de bomba de vácuo) em função do tempo de tratamento, utilizando uma fonte de RF em modo capacitivo. A Figura 2.4 mostra o resultado da variação de intensidade da linha de 308,9 nm para várias espessuras da camada do óleo ao longo do processo de limpeza.

Pode-se observar que uma espessura de 0,4 µm obtém um final do pico de emissão de OH, considerado no caso como o fim das reações químicas do plasma com o composto orgânico devido à eliminação do mesmo, de maneira rápida (< 1 min de tratamento).

Porém, para camadas maiores que o valor estipulado por Kegel [8] o processo demanda tratamentos mais longos para obter uma redução significativa da

banda de 308,9 nm. Segundo Korzec [9], um aumento de 2x da espessura do filme leva a um aumento de 40% do tempo necessário para atingir o critério de limpeza do autor. Outro efeito, do aumento da espessura é um aumento da temperatura da amostra ao longo do tratamento devido às reações químicas que ocorrem.

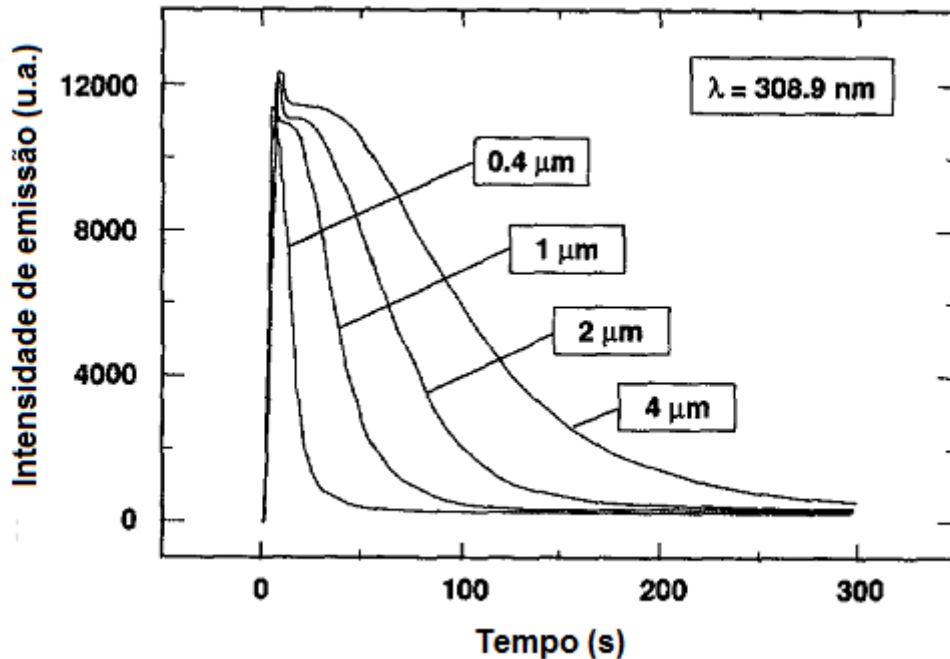


Figura 2.4: Intensidade da emissão de espectroscopia ótica da banda de 308,9 nm (OH) em função do tempo de tratamento e variação da espessura de um filme de óleo N62. Figura obtida e adaptada de [9], pag. 373.

Em outro trabalho, Korzec [10] concluiu que para camadas mais finas do que 10 μm, após um determinado tempo de tratamento, obtem-se taxas de remoção de massa equivalentes a zero, indicando a total remoção do filme de lubrificante. No entanto o autor observou que para camadas mais espessas era possível que a incidência de UV favorecesse o processo de polimerização (reticulação) do filme de óleo abaixo da superfície, gerando compostos sólidos resistentes ao ataque por plasma. Outro fator envolvido nesta observação do autor é que a ausência de O₂ abaixo da superfície, devido a sua dificuldade de difusão facilitou a ocorrência de reticulação do composto utilizado.

Nos trabalhos de Li [18], Kersten [19], Steffen [24], Belkind [5], Mozetič [29], que realizaram experimentos com espessuras de amostras menores que 1 μm, foram observadas reduções consideráveis na quantidade de contaminante orgânico sobre as superfícies tratadas. Os autores relatam que tempos de exposição muito

longos favorecem processos de reticulação, o que leva a uma redução exponencial da taxa de gravura com o tempo, redução essa mais severa quanto maior a espessura do contaminante.

Analisando os trabalhos já realizados sobre a limpeza a plasma e dando foco ao efeito da espessura da amostra pode-se dizer que o processo de plasma é mais eficiente quanto mais fina a camada de impureza sobre a superfície, evitando assim a possibilidade de ocorrer reticulação da amostra por processos ocorrendo abaixo da superfície do contaminante.

Dessa forma, e como já comentado anteriormente, pode-se ser necessário realizar processos de limpeza química ou mecânica anteriores para atingir esses valores de espessura dos contaminantes.

2.2.5 Efeito da radiação ultravioleta

Como já citado anteriormente, o processo de limpeza à plasma consiste em um conjunto complexo de variáveis, reações químicas e físicas que acontecem dentro da câmara do reator de plasma.

Praticamente, todos os ambientes contendo plasma irão emitir algum tipo de radiação eletromagnética (fótons). Isso ocorre devido a fenômenos de relaxação de átomos e moléculas que são excitados devido a colisões entre partículas. [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36 e 37]

É de conhecimento também, que ligações covalentes em moléculas orgânicas interagem com alguns destes fótons incidentes podendo dar início a fenômenos degradativos. Entre as interações temos que na região do ultravioleta - VUV (<160 nm) há um pico de absorção em aproximadamente 80 nm ($\sim 15,5 \text{ eV}^4$) devido a um fenômeno de excitação eletrônica dissociativa das ligações σ entre C-C e C-H. [31, 38 e 39]

Para compreender como o UV interage com moléculas orgânicas em processos de limpeza, deve-se compreender os caminhos reacionais que levam ao processo de degradação. Uma das maneiras para se compreender este fenômeno é analisar o seu efeito sobre moléculas de cadeia simples, como em alcanos saturados (C_nH_{2n+2}) ou em polímeros como o polietileno (C_nH_{2n+2} , $n \gg 10000$)

⁴ Para conversão de comprimento de onda para energia em eV usa-se : $E = 1242/\lambda$, sendo λ = comprimento de onda em nm.

A Figura 2.5 mostra a elevação para um estado excitado de uma molécula M qualquer e seus principais mecanismos de decaimento.

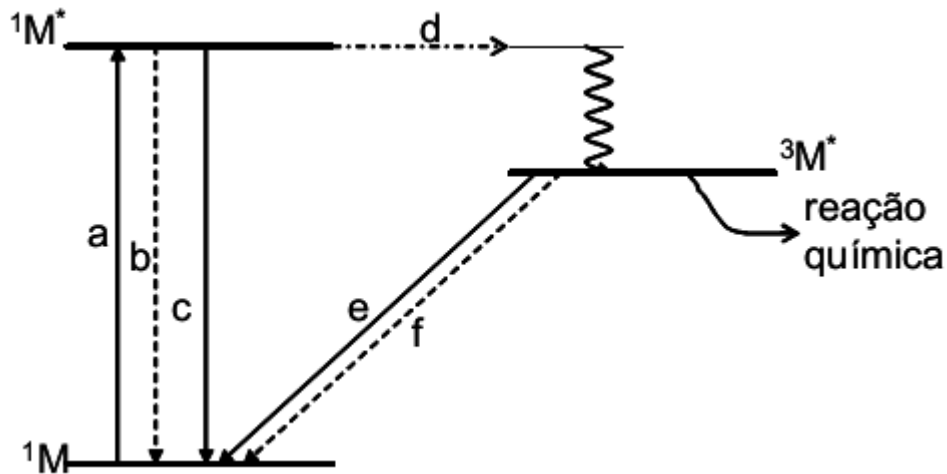


Figura 2.5: Diagrama de níveis de energia, mostrando os principais processos fotoquímicos de uma molécula qualquer M. Figura obtida de [40].

Sendo:

1M = molécula no estado fundamental singlete;

$^1M^*$ = molécula no estado excitado singlete;

$^3M^*$ = molécula no estado excitado tripleto;

Em um primeiro momento, a molécula 1M ao ser atingida por um fóton de energia luminosa $h\nu$, absorverá este nas ligações mais favoráveis para o comprimento de onda. Causando a transição para um estado excitado singlete, visto na reação (a) da Figura 2.5 .

Caso a molécula não sofra nenhuma reação, esta poderá converter a energia absorvida em calor pela reação (b) da Figura 2.5, ou emitir luz na forma de fluorescência (c) da Figura 2.5.

Se a molécula sofrer um decaimento para o estado excitado tripleto $^3M^*$, segundo Paoli [40], a mesma irá converter parte da energia do fóton em calor, e permanecerá neste estado por maior tempo (na ordem de microssegundos) numa reação chamada “cruzamento intersistema” (d). Neste estado é onde ocorrerá a maior parte das reações fotoquímicas.

Devido ao longo tempo em estado excitado, a molécula M pode sofrer três tipos de relaxamento, podendo converter o excesso de energia em calor (e), emitir

um fóton na forma de fosforescência (f) ou com quebra homolítica de uma ligação química.

Bernadelli [13] apresenta algumas propostas de caminhos reacionais para moléculas orgânicas baseado nos trabalhos de Hody [35], Wertheimer [36], Costa ([41] e [42]) e Bracco ([43] e [44]), visível na Figura 2.6.

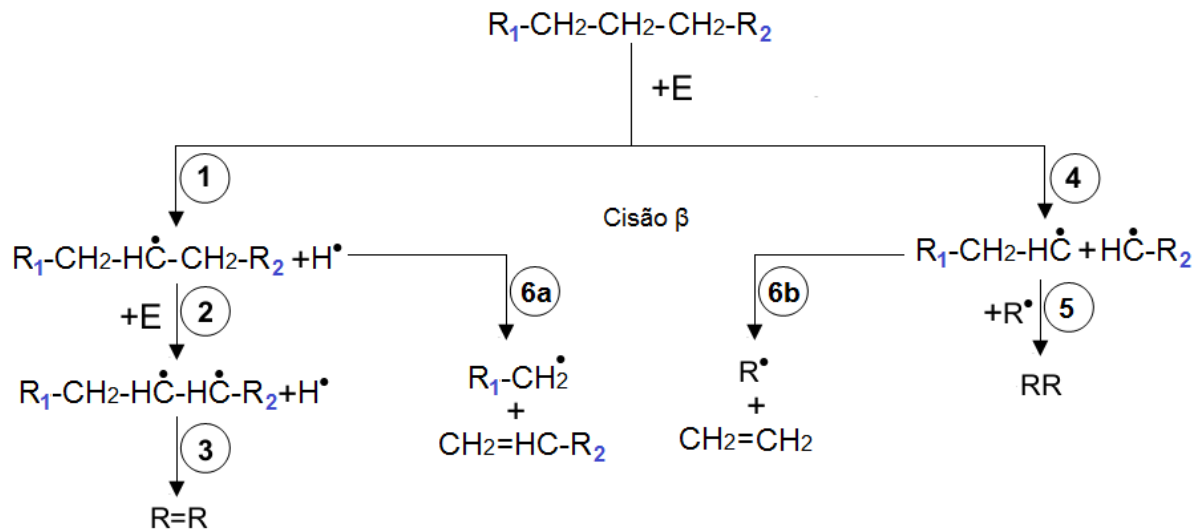


Figura 2.6: Caminhos reacionais de uma fotodegradação de um hidrocarboneto qualquer. Imagem obtida baseando-se em: [35], [36], [45], [46], [47], [48], [49] e [50].

A letra “E” na Figura 2.6, representa uma fonte energética capaz de quebrar uma ligação e formar radicais, podendo ser térmica, eletromagnética (fóton), colisional (íons e elétrons), química (reação de um H com oxigênio atômico, formando OH e um radical alquila) ou dissociativa (“*dissociative electron attachment*”).[51], [52] e [53]

Os caminhos reacionais da Figura 2.6 podem ser entendidos por:

- Reação 1: quebra de uma ligação C-H formando um radical alquila R $^\bullet$ e um radical de hidrogênio H $^\bullet$.
- Reação 2: quebra de outra ligação C-H adjacente a reação 1 (energia de ligação enfraquecida devido ao presença do radical) levando a formação de um di-radical. [40]
- Reação 3: na ausência de outras moléculas próximas, poderá ser formada uma insaturação. Se houver outra molécula próxima, o di-

radical pode extrair um H desta última, formando dois radicais alquilas, voltando ao ponto da reação 1.

- Reação 4: cisão de uma ligação C-C com a formação de dois radicais alquilas. Obtém-se uma redução significativa do tamanho médio das moléculas de uma cadeia carbônica dependendo da região desta cisão.
- Reação 5: se um dos radicais formados nas reações 1 ou 4 encontrarem um outro radical ou mesmo se estiverem próximos o suficiente, poderá ocorrer a recombinação de radicais formando ligações cruzadas como mostra a Figura 2.7.

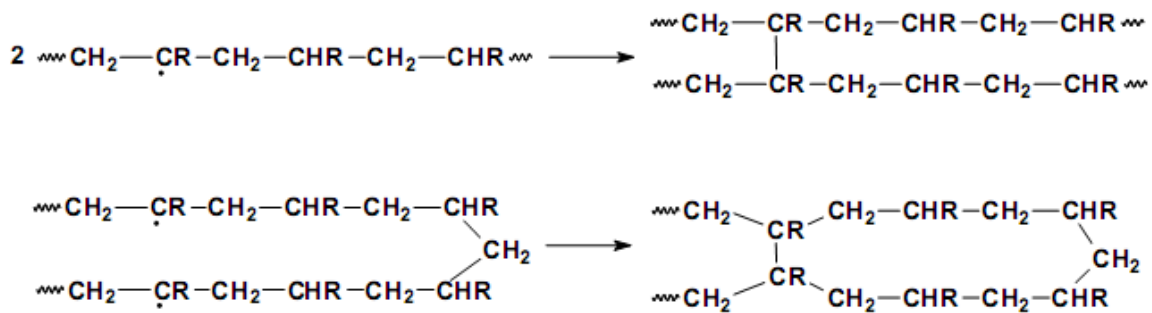


Figura 2.7: Reações de recombinação de um hidrocarboneto qualquer com radicais livres. Acima observa-se a recombinação por reticulação e abaixo observa-se a recombinação por ciclização. Imagem obtida e adaptada de [40].

- Reação 6: cisão β : um fenômeno que pode gerar redução de massa em radicais formados tanto por UV quanto por outras fontes de energia, onde um carbono em posição β em relação a posição do radical sofre cisão da ligação adjacente a este, reduzindo o tamanho da molécula.

Se o radical estiver no meio da cadeia o processo segue o caminho da reação 6.a formando um alqueno e um radical alquila, e se estiver na ponta da cadeia formam-se um eteno e um radical alquila reação 6.b. [45, 46, 47, 48, 49 e 50]

Caso as moléculas formadas sejam voláteis o suficiente para sofrer sublimação, estas poderão ser removidas do material na forma de gás, gerando uma significativa perda de massa no material.

Porém, segundo Liu [54], devido ao efeito de recombinação dos radicais formados por cisão β , existe uma concorrência entre os processos de cisão β e a recombinação entre as espécies produzidas. De uma maneira geral, a distância entre os radicais produzidos, considerando efeitos de arraste (ex: fluxos viscosos de convecção) e vibração (da própria molécula), determina se será mais provável haver degradação ou recombinação das moléculas. Dessa forma, no estado sólido, segundo Liu [54], a degradação só irá ocorrer se o produto de degradação for uma espécie volátil.

Outro fato observado na presença de UV é que a região de absorção para cada tipo de molécula depende dos tipos de ligações que a mesma contém. Sendo assim, a presença de elementos diferentes de C e H, anéis aromáticos e insaturações na cadeia polimérica levam a região de absorção de fóton para comprimentos de onda maiores (energia menores).

Esse fato pode ser estendido ao processo de limpeza ao considerar que quanto mais complexo a estrutura química (orgânica) da sujeira maior será a faixa de absorção de UV por este. Porém, isto não significa que o mesmo sofrerá mais degradação apenas devido a este fato.

Como exemplo da interação do UV com diferentes funções orgânicas, Fozza [30] e [34], Hong [32], Nelea [33] e Wertheimer [36] analisaram, para vários polímeros, o efeito do ultra violeta em vácuo (UVV) com diferentes lâmpadas e diferentes intensidades luminosas. Os resultados apresentados por estes são muito extensos para serem mostrados aqui, mas podem ser resumidos no seguinte contexto:

- Foi notado que ao aumentar a intensidade luminosa da lâmpada de UV houve um aumento significativo na taxa de gravura;
- Foi observado que a formação de ligações cruzadas aumentava significativamente com a profundidade até algumas dezenas de nanômetros, pois mesmo com o rompimento das ligações e formação de radicais, a falta de mobilidade da cadeia abaixo da superfície favorece que esta torne a formar ligações, criando ramificações e ligações cruzadas dependendo da posição do radical. Fenômeno este também confirmado por Liu [54];
- A taxa de gravura se reduz com o tempo devido à formação de ligações mais resistentes ao ataque por UV;

- E um dos fatos mais importantes do trabalho de Fozza [30] para o presente estudo, ao analisar o efeito combinado de espécies ativas geradas no gás por plasma com o VUV, este obteve valores de gravura maior do que o efeito observado para cada um dos tratamentos individuais, e uma menor formação de ligações cruzadas do que quando usado somente VUV (medido pelo índice de refração).

Pode-se entender então que o papel do ultravioleta no processo degradativo de moléculas orgânicas está no efeito sinérgico que este apresenta quando na presença de gases reativos. Esta radiação age pela formação de radicais alquilas por remoção de hidrogênio e por cisão de ligações C-C, auxiliando a abertura de caminhos reacionais que levam a degradação.

Por outro lado a incidência do UV deve ser controlado, seja com auxílio do gás escolhido ou com a potência da fonte [34], pois este em profundidade gera a formação de ligações mais resistentes à degradação.

Como a profundidade de penetração do UV em um composto orgânico, conforme visto na literatura, é de apenas algumas dezenas de nm na faixa do UV, se a taxa de gravura da sujidade for superior à cinética de formação de ligações duplas e cruzadas, logo abaixo da superfície, então o processo de limpeza apresentará uma melhor eficiência com a presença de UV.

2.2.6 Efeito dos gases e suas espécies ativas

2.2.6.1 Oxigênio atômico (O)

Este átomo, fora do seu estado de equilíbrio (molécula de O_2), é resultado do processo de dissociação do gás oxigênio, seja por colisões ou por absorção de um fóton de UV/VUV, se dissociando em $O(^1D)$ e $O(^3P)$, formas estas muito mais reativas do que a molécula de oxigênio.

Segundo Paoli [40] átomos ou moléculas em estado excitado (fora do equilíbrio) podem abstrair um átomo de hidrogênio de uma molécula orgânica por transferência de energia, formando radicais. No caso do oxigênio atômico, ao extrair um hidrogênio da cadeia carbônica, devido aos seus elétrons não ligados ($\bullet O\bullet$), estes acabam se combinando para formar uma hidroxila ($\bullet OH$).

Baseado nos trabalhos de Mafra [4], Bernardelli [13], Hody [35] e [55] e Wertheimer [36], pode-se entender que o processo reacional de um hidrocarboneto com átomos de oxigênio possa levar a reações como as vistas na Figura 2.8.

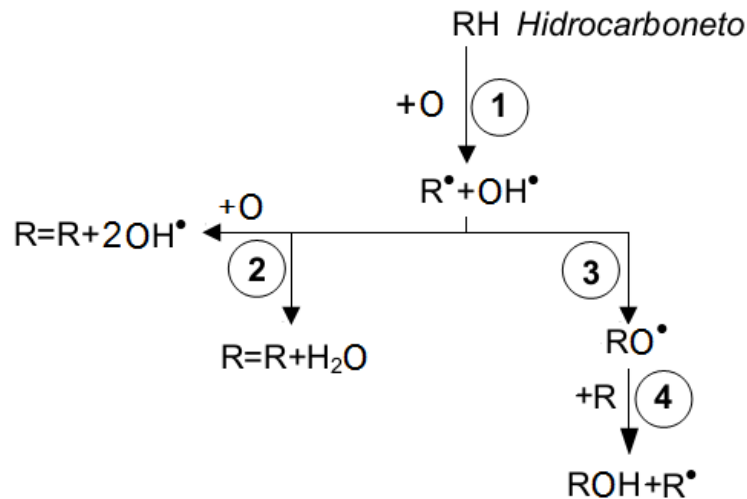


Figura 2.8: caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com átomos de oxigênio. Figura obtida e adaptada de [13], baseada em [35] e [36].

Na primeira reação, um oxigênio atômico, mais especificamente no estado $O(^3P)$ criado no ambiente de plasma [37], consegue abstrair um H de um hidrocarboneto qualquer R, formando uma hidroxila OH e um radical alquila R^\bullet .

Se a mesma hidroxila, ou outra produzida em uma região diferente, ou ainda outro $O(^3P)$ reagirem com um H adjacente ou próximo da posição do radical alquila poderá ser formado uma ligação dupla (reação 2 da Fig. 2.8).

Caso outro átomo de $O(^3P)$ encontre o radical R^\bullet (reação 3 da Fig. 2.8), este poderá se ligar ao radical, formando um radical alcoxi RO^\bullet . Esse último encontrando um hidrocarboneto R poderá abstrair, por transferência de carga, um H deste radical, formando um álcool ROH e outro radical alquila R^\bullet (reação 4 da Fig. 2.8).

Pode-se entender então que pelas reações da Figura 2.8, apenas o oxigênio atômico não é capaz, em nenhum dos momentos apresentados, de gerar redução de massa por produção de espécies com tamanho de cadeia reduzido e com maior pressão de vapor.

Porém, ao analisar de outra forma a mesma reação da Figura 2.8, baseando-se nos trabalhos de Rabek [45], Lucki [46] e Golub [56] e [57], temos que a reação 3 como descrita por Mafra [4], Bernardelli [13], Hody [35] e [55], e

Wertheimer [36] é pouco provável de acontecer em um ambiente contendo somente oxigênio atômico.

Para compreender a razão disto deve-se imaginar a configuração elétrica resultante ao redor do radical gerado pela reação 1 da Figura 2.8. Imaginando um alceno qualquer, descrito na Figura 2.9, temos que existe um desequilíbrio elétrico próximo ao radical, que faz com que os átomos de H das ligações C-H nas posições 1, 2, 4 e 5 (Figura 2.9) adjacentes ao radical, no mesmo plano, sejam atraídos pela presença do elétron não ligado do mesmo.

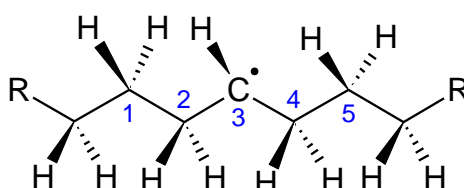
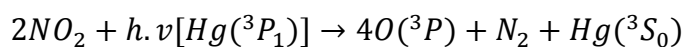


Figura 2.9: Radical alquila de um alceno qualquer mostrando as posições dos hidrogênio na molécula. Figura obtida através do software ACD/ChemSketch Freeware ver. 12.01.

Dessa forma é possível que a probabilidade de outro oxigênio atômico encontrar o radical sem antes encontrar um H em seu caminho seja reduzida por estes estarem mais próximos do radical. Se outro H for abstraído da posição 2 ou 4 da Figura 2.9 pela alta reatividade do $O(^3P)$ com o H, acaba-se favorecendo significativamente a reação 2 da Figura 2.8. A posição mais provável que o oxigênio atômico poderia assumir neste caso seria na ponta da cadeia de um radical alquila. Isto decorre do fato que nessa região há uma maior probabilidade deste átomo de $O(^3P)$ encontrar o radical antes do H, podendo vir a formar uma ligação $C-O\cdot$ ou $C=O$ posteriormente, sem gerar cisão neste ponto.

Rabek [45] e Lucki [46] observaram esse efeito ao expor as moléculas de cis-1,4-Polibutadieno e 1,2-Polibutadieno respectivamente, a oxigênio atômico produzido pela fotodecomposição do NO_2 pela seguinte reação:



Nestes experimentos os autores não observaram a formação, detectável por técnica de infravermelho, de grupos -OH ou -OOH nos seus compostos. Porém

observaram a existência de cisão da cadeia mesmo nessas condições, e com taxas inferiores do que quando na presença de misturas $O + O_2$ e O_3 . Entretanto uma observação há de ser feita aqui, pois diferente do trabalho de Rabek [45] e Lucki [46], o presente trabalho utiliza uma molécula relativamente menor do que um polímero, e que por consequência, possui uma maior quantidade de pontas de cadeias que podem apresentar maior reatividade com o oxigênio atômico.

Para compreender o mecanismo pelo qual o oxigênio atômico pode gerar cisão em uma cadeia polimérica, segundo Rabek [45], deve-se considerar a reação 2 da Figura 2.8 sem a formação da ligação dupla. A Figura 2.10 mostra como pode ocorrer esse tipo de degradação.

As reações 1 e 2 da Figura 2.10 são as mesmas da Figura 2.8, com a diferença de que os produtos gerados pela reação 2 são um di-radical alquila e água. Neste caso o mesmo átomo de oxigênio atômico abstrai rapidamente dois átomos de hidrogênio vizinhos. [45] e [46]

Para o processo continuar, segundo Rabek [45] a formação desse di-radical é necessária e, por ela depender da não formação de uma ligação dupla (reação 3.a da Figura 2.10) antes que a reação 3.b da Figura 2.10 ocorra, a probabilidade do processo seguir o caminho de redução de tamanho de cadeia é pequena.

Em sequência, o di-radical extrai um H de um alceno ou radical alquila próximo e volta a ser um radical alquila (reação 3.b da Figura 2.10) antes de sofrer cisão β . Como resultado dessa reação forma-se um radical alquila com radical na ponta da cadeia e um alqueno (1 ligação dupla).

Contudo, a reação 3.b depende de que o di-radical formado encontre uma outra molécula de onde possa abstrair um H. Esse processo é facilitado em meios líquidos, devido a uma maior mobilidade das cadeias e dificultado quando em estado sólido.

Novamente, devido ao fato do processo de degradação apenas por $O(^3P)$ (desconsiderando os casos onde há uma mistura de $O(^3P)$ com O_2) depender de probabilidade de colisões localizadas e pela ocorrência de ligações duplas e cruzadas (entre radicais alquilas) pode-se esperar que a eficiência de um processo degradativo seja limitada e lenta comparada a outros métodos de limpeza.

Porém, da mesma forma como o UV age, este átomo auxilia na produção de radicais alquilas que podem dar sequência a degradação de uma molécula orgânica. Outro fato é de que também por esse método, como no uso de UV, há a formação

de ligações duplas após a cisão, o que pode dificultar futuros processos de cisão apenas por início com $O(^3P)$.

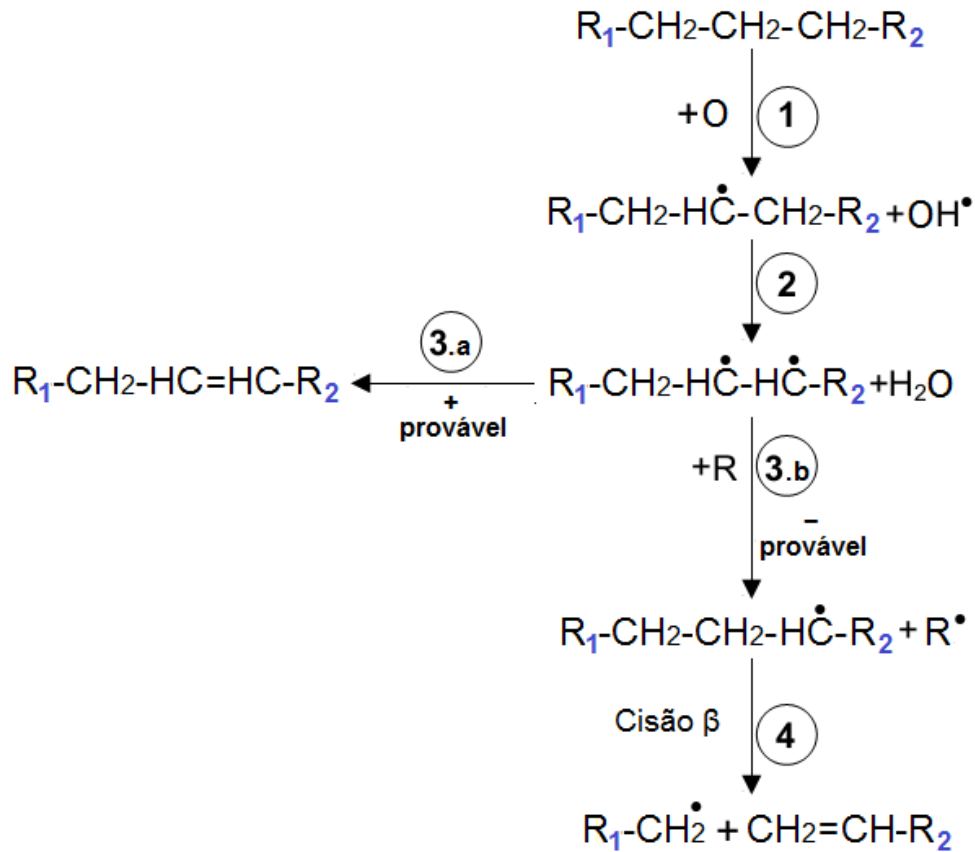


Figura 2.10: Caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com átomos de oxigênio que levam a um processo degradativo. Figura obtida e adaptada de [44]

2.2.6.2 Oxigênio molecular (O_2)

Analisando agora o efeito da molécula de O_2 , podemos descrever os caminhos reacionais que levam a um processo de degradação oxidativa, mostrando-os na Figura 2.11.

A reação 1 da Figura 2.11 é semelhante aos processos por UV (Fig. 2.6) e por oxigênio atômico, (Fig. 2.10) quanto ao processo de formação de um radical alquila (podendo ser por diversas fontes). Porém segundo Paoli [39] esses radicais podem também surgir por outras fontes químicas e mecânicas. Os produtos dessa reação podem ser um átomo de hidrogênio ou uma hidroxila, dependendo da fonte dissociativa.

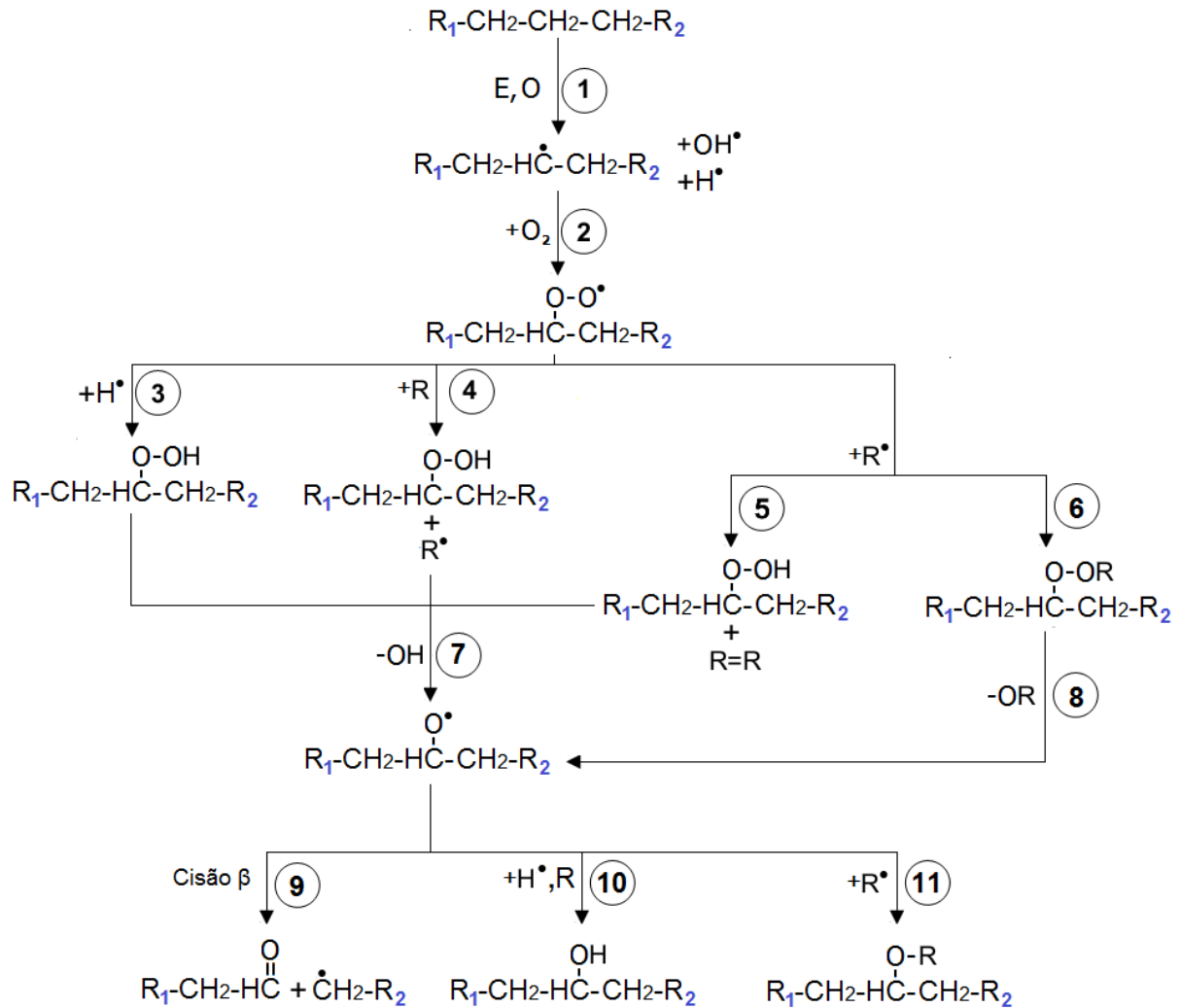


Figura 2.11: Caminhos reacionais a partir da reação de um hidrocarboneto com moléculas de oxigênio que levam a um processo degradativo. Figura obtida e adaptada de [45] e [58].

Em seguida, uma molécula de O_2 não excitada consegue interagir com o radical formado, gerando um radical peróxido ROO^\bullet (reação 2 da Figura 2.11). Diferente do átomo de oxigênio, o estado de energia reduzido da molécula de O_2 permite que esta se ligue ao radical sem se ligar com o H próximo do radical.

A partir do radical peróxido três tipos de interações podem acontecer (todas relacionadas a Figura 2.11):

- Peróxido + átomo de H^\bullet (reação 3): o H se liga diretamente ao radical existente na ponta do peróxido, formando um hidroperóxido. O hidrogênio nesse caso pode ser produzido durante a reação 1. Entretanto essa reação possui baixa probabilidade de ocorrer, pois

necessita que um H produzido a partir de outra molécula e diluído no meio gasoso encontre a posição do radical;

- Peróxido + alcano qualquer (reação 4): o radical do peróxido consegue abstrair um H de uma molécula próxima, formando um hidroperóxido e um radical alquila como subproduto.
- Peróxido + radical alquila: podem ocorrer duas reações nesse caso:
 - Reação 5: o peróxido abstrai mais um H do radical alquila, formando um hidroperóxido e um di-radical alquila ou um alqueno;
 - Reação 6: o peróxido interage com o radical formando uma ligação RO-OR. Nesse caso o radical alquila precisa possuir um radical em posição favorável para reação (ponta de cadeia), da mesma forma como foi considerado para o oxigênio atômico.

Em todos os casos gerados pelas reações 3, 4, 5 e 6, a ligação O-O dos produtos é considerada fraca e pode romper formando um radical alcoxi (reações 7 e 8 da Figura 2.11). [45, 46, 56, 57, 58, 59, 60, 61 e 62]

Por final o radical alcoxi pode reagir de três maneiras (todas relacionadas à Figura 2.11):

- Cisão- β (reação 9): como o carbono logo abaixo do radical está em posição β em relação ao radical, a ligação C-C deste encontra-se enfraquecida [47, 59 e 60], e pode sofrer cisão formando um aldeído (R-CH=O) e um alqueno. Em reações posteriores, com formação de novos radicais e inserção de mais oxigênio ou radicais alquilas na cadeia poderão ser formadas espécies como cetonas (R-(C=O)-CH₂-R), ácidos carboxílicos (R-(C=O)-OH) e ésteres (R-(C=O)-O-R).
- Radical alcoxi + H (reação 10): o radical pode interagir com um H livre ou abstrair um H de um alcano ou radical alquila próximo formando um álcool (R-OH);
- Radical alcoxi + radical alquila: forma um éter, mas precisa de radicais em posição favorável para ocorrer exatamente esta ligação.

Como pode ser observado das reações de degradação de um alcano com o O_2 , esta molécula sozinha não possui capacidade de dar início ao processo de degradação por não ser capaz de formar um radical alquila inicial, sendo então necessárias outras fontes de formação de radicais.

Porém, como pode ser visto pelas reações de 3 a 6 da Figura 2.11, todas as opções levam, através das reações 7 e 8, à formação de um radical alcoxi, que segundo Rabek [45], Lucki [46], Richardson [61] e Normand [62] é o radical necessário para promover a cisão das cadeias carbônicas nas condições sem UV.

Mesmas as espécies geradas pelas reações 9 a 11 da Figura 2.11 e suas sub-espécies formadas em reações posteriores (ex: ácidos carboxílicos, álcoois, esterres) podem sofrer cisão por UV se as condições para tal reação for favorável. [47], [59] e [60]

Cada reação dentro dos sistemas apresentados nas Figuras 2.6, 2.10 e 2.11 possui sua cinética e seus produtos podem a vir participar de outras etapas dentro dos mecanismos que levam a degradação. Uma vez que estas reações são em geral exotérmicas [59, 60 e 61], e como o aumento da temperatura altera a cinética das reações, a concentração de cada espécie, em uma mesma temperatura, dentro do sistema indicará quais reações serão favorecidas.

2.2.6.3 Misturas O/ O_2

Em um ambiente de plasma de laboratório, utilizando como gás reativo o O_2 , haverá sempre uma mistura de oxigênio atômico e molecular no sistema, fornecendo uma razão entre as espécies.

Visando promover o processo de limpeza, busca-se entender como controlar a razão O/ O_2 para poder estudá-la. Existem diversas formas para controlar a mistura entre O e O_2 em um ambiente de plasma e algumas delas são apresentadas a seguir.

A potência da fonte afeta a energia fornecida aos gases do plasma, e o seu aumento leva a uma maior taxa de colisões capazes de gerar dissociação da molécula de O_2 em 2O, aumentando a concentração de O no gás. [9 e 63]

O aumento da pressão, em um sistema a temperatura constante, reduz o livre caminho médio de uma partícula dentro em um gás e aumenta a taxa de colisões, mas ao custo da redução da energia média das colisões.

Dessa forma cada sistema que tem como objetivo a limpeza de uma superfície e utiliza oxigênio na mistura gasosa, deve encontrar não só a razão O/O_2 ideal, mas a pressão que fornece essa razão para aumentar a eficiência do processo (considerando somente as variáveis da razão O/O_2 e pressão). Pois alguns autores observaram um aumento da quantidade de O com o aumento da pressão, enquanto outros observam uma redução para os mesmos valores de pressão. [9, 22, 64, 65, 66 e 67]

Relacionando a temperatura do sistema, considera-se que a mesma altera o equilíbrio entre processos dissociativos e de recombinação das moléculas expostas ao plasma e das espécies do plasma. Tem-se que, uma vez que o processo dissociativo produz uma partícula mais energética, então o processo absorve calor e é favorecido por temperaturas mais altas. Se o processo de recombinação da mesma partícula segue o caminho inverso, liberando calor, então este último é desfavorecido em altas temperaturas.

No caso, a dissociação de $O_2 (g) \rightarrow 2O (g)$ absorve em temperatura ambiente aproximadamente 249 kJ/mol (desconsiderando a energia de ativação), e o processo reverso precisa liberar essa energia. Então, supõe-se que temperaturas mais altas no sistema favoreçam o processo de dissociação por aumentar o número de colisões energéticas com transferência de energia e dificultem a recombinação nas paredes do reator. ([68], p.131)

O ultravioleta promove a fotodissociação $O_2 (g) \rightarrow 2O (g)$, sendo que a absorção de fótons pelo O_2 começa em aproximadamente 300 nm, havendo picos de absorção em UVV entre 130 e 170 nm. Os produtos dessa dissociação são $O(^3P)$ e $O(^1D)$. Porém, dependendo da potência da fonte de plasma ou da lâmpada de UV a quantidade de fótons gerados pode ser insuficientes para gerar valores significativos de fotodissociação e promover alguma gravura. Isto ocorre porque estas moléculas podem converter a energia do fóton em movimentos vibracionais ou mudança para estados excitados sem rompimento de ligação da molécula. Então, pode-se esperar que o UV auxilie a formação de $O(^3P)$, mas não deve-se ter esse fenômeno como fonte primária dessa espécie pois a eficiência de produção de $O(^3P)$ por UV é considerada baixa . [30, 35, 36, 55 e 69]

A presença de outros gases pode ser dividida em duas situações: a primeira considera a presença de gases diferentes de O_2 , entre eles estão o Ar e o N_2 . O Ar é menos reativo com o oxigênio que o N e o N_2 , os quais podem vir formar NO_2 e

NO, absorvendo átomos de $O(^3P)$. A segunda situação considera a presença de uma entrada de O_2 secundária podendo vir a reduzir a concentração de O no sistema em relação a quantidade absoluta de átomos/moléculas por diluição das partículas energéticas do sistema. [35 e 37]

Outra consequência é que esses átomos e moléculas podem servir como terceiro corpo para a recombinação de $2O \rightarrow O_2$, também diminuindo a concentração de O no sistema. [28, 70 e 71]

Um dos principais caminhos para perda de O em um ambiente de plasma é a recombinação deste nas paredes do reator. Dessa forma haverá, em tese, um fluxo ideal no qual haverá uma pequena perda de O por recombinação na parede considerando o tempo de residência da partícula no sistema. [34 e 67]

Temos também que devido aos fenômenos de recombinação que ocorrem por colisões tanto no gás quanto nas paredes do reator, que a quantidade de O no gás irá decair quanto mais distante este estiver da fonte da descarga, devido a ausência de uma fonte produtora dessa espécie. [22, 62, 63, 67 e 72]

Como pode-se perceber, a razão O/O_2 pode ser afetada por diversas variáveis no plasma, e o melhor valor deste para cada sistema deve ser definido através de análises experimentais, pois o processo de limpeza não depende apenas da razão O/O_2 mas também das outras espécies que existem nesse ambiente, especialmente quando a amostra se encontra em descarga. [35 e 37]

De uma maneira geral temos que ambas as espécies de O e O_2 existirão, em quantidades significativas, durante uma descarga em um plasma frio contendo O_2 . Baseando-se nos caminhos reacionais dos tópicos 2.2.6.1 e 2.2.6.2 deduz-se que para cada sistema deve haver um equilíbrio entre a formação de radicais por O e outras espécies, com a funcionalização das sujidades para que com o O_2 promova-se a maior taxa possível de cisão de cadeias com a menor taxa possível de processos de ramificação e funcionalização.

2.2.6.4 Ozônio (O_3):

O ozônio, dentro de um ambiente de plasma, pode ser produzido pela seguinte reação [45]:



O ozônio é conhecido por gerar alguma degradação em cadeias orgânicas como polímeros [40]. O mecanismo para esta degradação, segundo Rabek [45] e Lucki [46] pode ser descrito pela Figura 2.12.

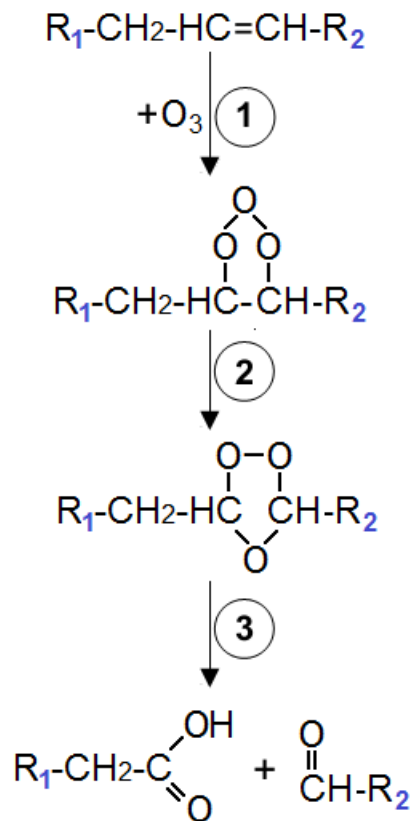


Figura 2.12: caminho reacional proposto para o O_3 . Figura adaptada de [45].

Segundo o mecanismo proposto por Rabek [45] o ozônio produzido no plasma encontra uma ligação dupla, podendo ser um di-radical também, e se liga aos dois carbonos desta ligação (reação 1 da Fig. 2.12). Em seguida um dos átomos de O migra para o outro lado da molécula, se ligando com o carbono. Essa situação desfaz a ligação C-C como visto após a reação 2 na Figura 2.12.

Por fim, como dito já para o caso do hidroperóxido da Figura 2.11, a ligação O-O é muito fraca, e a mesma se rompe na reação 3. O Oxigênio do ramo R_1 da Figura 2.12 então abstrai um H do carbono adjacente para si, formando como produtos da reação um ácido carboxílico e um aldeído.

Dentre as espécies ativas de oxigênio, o ozônio é a que tem o maior tempo de vida [45, 46, 58, 60, 73 e 74]. Porém, devido a sua taxa de produção ser baixa,

por depender da colisão eficiente entre um O e um O₂, esse só se torna importante em pressões mais altas, como em ar ambiente. [35, 37, 75 e 76]

2.2.6.5 Argônio

O argônio em si não participa diretamente de um processo de limpeza por já ser um átomo estável em condições fora do plasma. Porém, o mesmo consegue, dentro de um ambiente de plasma aumentar a concentração de espécies ativas tanto de gás H₂ quanto de O₂. Além disso, este pode formar no plasma íons moleculares de alta reatividade como ArO⁺ e ArH⁺. [77]

Analisando o efeito do Ar em ambiente de pós descarga, ou seja, desconsiderando o efeito de bombardeamento da amostra e UV, temos que, segundo Bernadelli [13], [20] e [78], praticamente não há degradação significativa de uma amostra de AE. Porém, ao comparar o mesmo efeito com as amostras na posição de descarga, observa-se um efeito diferente.

Santos [25] e [26] observou a degradação de uma amostra de polipropileno, quando a mesma encontrava-se em posição de anodo. Porém, a remoção completa do PP de sua amostra com Ar foi obtida somente utilizando uma temperatura de 300°C gerando dúvida quanto à eficiência do processo, uma vez que com H₂ a autora obteve remoção quase completa do PP com menos de 100°C de temperatura da amostra.

Murillo [28] analisou o efeito de misturas Ar-O₂ sobre o tratamento de limpeza com HTC. Observou que o somente com bombardeamento iônico do Ar foi possível obter gravura da amostra, e que na ausência deste bombardeamento, apenas com plasma de Ar as taxas obtidas de degradação eram muito baixas. Também observou, que ao utilizar 100% de O₂ a taxa de gravura era levemente inferior do que quando na mistura 75%Ar-25%O₂. Esse efeito se deve provavelmente a uma maior dissociação do O₂ por impactos com o Ar*, do que quando somente com O₂.

Temos então que além de diluir o sistema gasoso, o Ar pode ajudar, em um processo de descarga, a gerar mais partículas energéticas e ativas através de colisões, auxiliando no processo de limpeza.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material utilizado para o estudo foi o Ácido Esteárico de pureza analítica, também conhecido como ácido octadecanoico, fornecido pela Vetec e com pureza superior a 97%. Sua escolha se dá pelo fato de acrescentar aos estudos de Mafra [4] e Murillo [28] a função ácida, e em relação aos trabalhos de Bernardelli [13] a exposição à descarga RF.

Alguns dados físico-químicos do Ácido Esteárico são mostrados na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: dados físico-químicos do Ácido Esteárico.

	Valor	Ref.
Massa molar	284,5 g/mol	[79]
Temperatura de fusão	69-72°C (760 torr)	[80], [81]
Temperatura de ebulição	361°C (760 torr)	[80]
	211°C (5 torr)	[81]
	~175°C (aproximado 1 torr)	[80], [82]
Densidade	0,847 g/cm ³	[83]
Aparência	Sólido cristalino a temperatura ambiente, de coloração tendendo ao amarelo claro.	5
Solubilidade	Não solúvel em água;	[79]
	Parcialmente solúvel em álcool.	
Observação	Pode apresentar volatilidade em temperaturas entre 90 e 100°C em pressão ambiente	[84]

Seu uso se observa em uma grande gama de aplicações que envolvem as indústrias de óleos, lubrificantes, cosméticos e farmacêuticos.

Esse composto consiste em uma cadeia linear do tipo hidrocarboneto, com uma função ácida em sua ponta. Sua fórmula molecular é C₁₈H₃₆O₂ e possui uma estrutura semelhante à mostrada na Figura 3.1.

⁵ Valor atribuído por observação visual do material trabalhado.

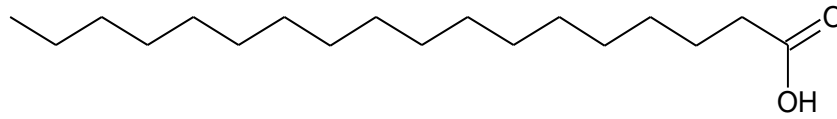


Figura 3.1: Desenho da estrutura molecular do ácido esteárico na forma bidimensional. Figura obtida com o auxílio do software ACD/ChemSketch (freeware) v. 12.1.

3.2 ESTRUTURA DE ENSAIO

O reator de plasma utilizado para o ensaio é esquematizado na Figura 3.2.

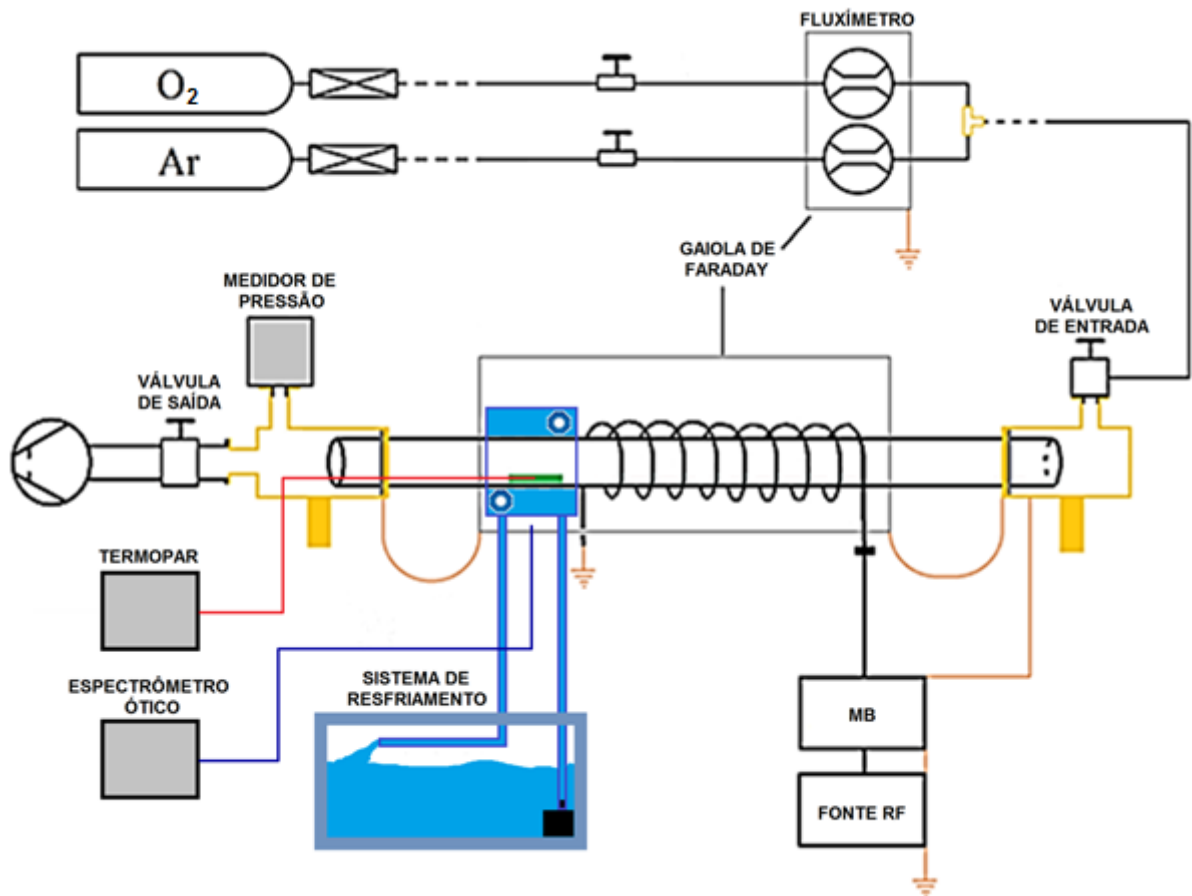


Figura 3.2: Desenho esquemático do reator utilizado no experimento.

A tubulação de gás foi projetada de tal forma que possam ser realizadas as misturas Ar + O₂ em qualquer concentração, ou pode-se ainda utilizar cada um dos

gases individualmente, com o cuidado de não ultrapassar a razão de 20% de fluxo de oxigênio com a bomba de vácuo mecânica (óleo).

Os gases utilizados foram fornecidos pela White Martins e possuem as seguintes composições mostradas na Tabela 3.2.

A mistura dos gases é controlada por dois fluxímetros da marca Edwards modelo 825MFC 500 sccm (cm^3/min) para o Ar e 100 sccm (cm^3/min) para o O_2 . Posicionados distante da fonte RF e protegidos por uma gaiola de Faraday (linha cinza da Figura 3.2) para evitar indução elétrica e oscilação dos valores medidos pelo equipamento.

Tabela 3.2: Dados de composição dos gases

Gás	Composição primária	Composição Impureza (ppm)
Ar	99,999%	<0,5 – hidrocarbonetos <1 – O_2 <2 – H_2O <3 – N_2 <1 – CO <1 – CO_2
O_2	99,99%	<3 – H_2O <20 – N_2 <20 – Ar

Os gases entram no reator pela válvula de entrada, que se encontra totalmente aberta durante a realização do ensaio, e saem pela válvula de saída, que pode ser ajustada para regular a pressão no sistema. Os gases são removidos com o auxílio de uma bomba de vácuo, da marca Edwards, modelo E2M30 com capacidade de 40 L/min.

A medição de pressão é realizada por um medidor do tipo Pirani, da marca Edwards, modelo APGX-M-NW16/ALI com capacidade de medição de pressões entre $5 \cdot 10^{-3}$ a 760 Torr com precisão de +/- 15%. O medidor é retirado do sistema após cada regulagem dos gases e da pressão, para em seguida ser ligada a fonte RF, evitando assim danos ao equipamento de medição por corrente induzida.

A descarga é caracterizada por um espectrômetro ótico da marca Ocean Optics, modelo HR 4000CG-UV-NIR, com faixa de captação espectral entre 200 e 1120 nm. Os espectros são captados por uma fibra ótica, externamente ao reator. O espectrômetro também encontra-se protegido por uma gaiola de Faraday para proteção do equipamento.

O porta-amostra é feito de Politetrafluoretileno (PTFE), com dimensões de aproximadamente 26x28 mm de superfície plana e curvatura semelhante ao do vidro do reator. O espaço para amostra possui dimensões de 16x21 mm de superfície e 4 mm de profundidade.

A câmara do reator consiste em um tubo de vidro de borossilicato, com aproximadamente 650 mm de comprimento, 34,5 mm de diâmetro interno e 2,5 mm de espessura. O tubo encontra-se apoiado em dois suportes de latão (linhas amarelas) que auxiliam na vedação com o uso de o-rings.

Para resfriar a amostra é utilizado um sistema fechado de circulação de água contendo duas câmaras frias. Na região do tubo de vidro onde se encontra a amostra há uma caixa de acrílico com dimensões internas de 10x10x12 cm, o que descontando o volume do tubo de vidro produz uma câmara que comporta aproximadamente 1 litro de água. Fora do reator há uma caixa térmica, que contém um circulador de água com capacidade efetiva de circulação de aproximadamente 90 L/h e uma solução em equilíbrio de água e gelo. Com este sistema é possível resfriar a amostra até 0°C.

A fonte de RF utilizada é da marca Tokyo Hi-Power, modelor RF-300, com frequência de 13,56 MHz, com capacidade de prover até 300 W de potência aplicada ao sistema. Para permitir o acoplamento do sistema, a fonte é utilizada junto a uma caixa de acoplamento (“*matching box*” – MB) do mesmo fabricante, modelo MB-300, adaptada com o uso de capacitores extras para melhor acoplamento do sistema.

A potência da fonte é aplicada no reator por uma bobina de cobre, com 9 voltas, 57 mm de diâmetro interno, 160 mm de comprimento e 3,5 mm de diâmetro do fio. A bobina encontra-se envolta por uma gaiola de Faraday para reduzir a emissão de radiofrequência para o ambiente.

Por fim, todo o sistema encontra-se aterrado (linha laranja da Figura 3.2) em série, para evitar a indução de corrente sobre as peças metálicas do reator. O sistema em série ajuda a evitar que diferentes componentes metálicos (no caso ligados em paralelo a um terra) sejam carregados com potenciais diferentes pela radio frequência, levando a uma corrente induzida entre os componentes. Esse fenômeno pode levar a ocorrência de descargas indesejadas sobre o utilizador ao contato com as partes metálicas do equipamento.

3.3 METODOLOGIA DE ENSAIO

Para melhor visualizar o experimento como um todo, este será apresentado inicialmente na forma de um fluxograma, para em seguida ser detalhado. A Figura 3.3 mostra o fluxograma do experimento.

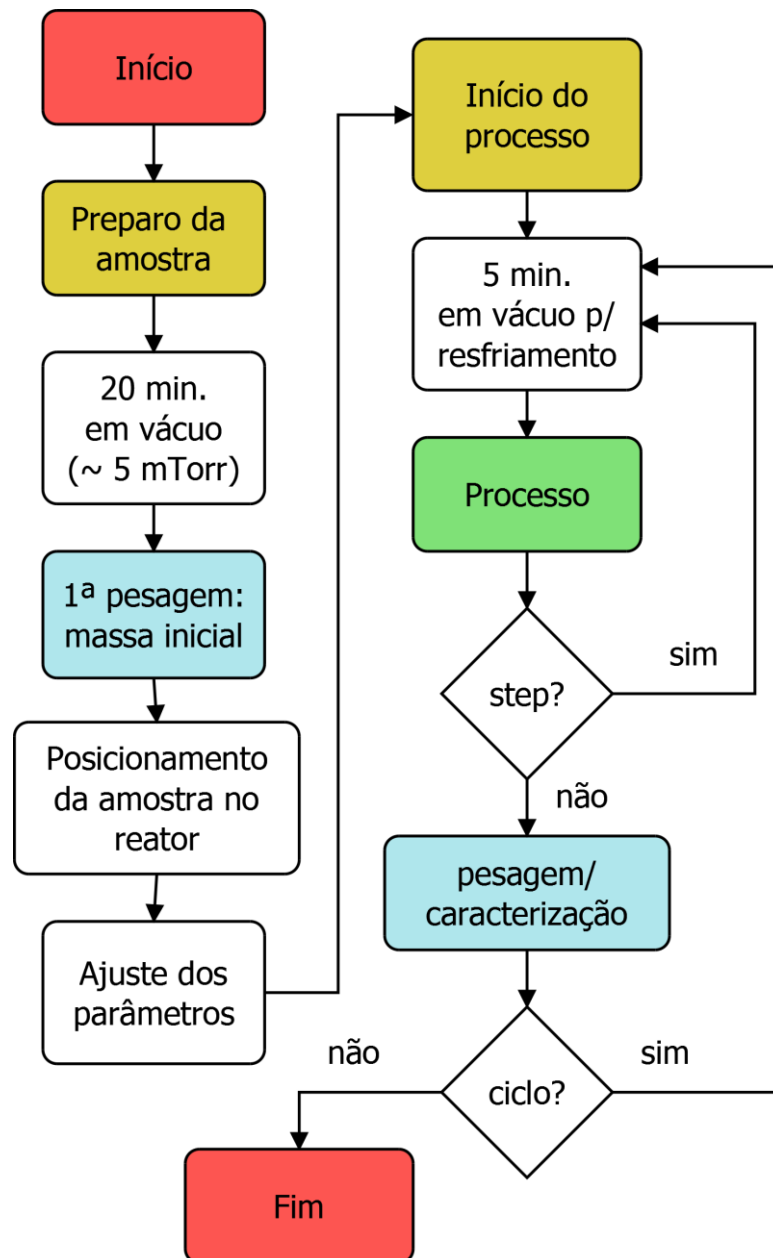


Figura 3.3: Fluxograma geral do experimento realizado.

3.3.1 Preparo da amostra

Para o preparo de cada amostra uma quantidade de aproximadamente 1,2 g de Ácido Esteárico é colocada dentro de um béquer de vidro e posicionado dentro

de outro béquer maior contendo água em ebulição (~95-100°C). O porta-amostra também é deixado próximo ao béquer contendo água em ebulição para aquecer e obter uma solidificação mais homogênea do material no processo seguinte. Após o material fundido, este é vertido no porta-amostra e o mesmo é deixado para resfriar em temperatura ambiente.

Após a solidificação, a amostra é posicionada dentro do reator e mantida em vácuo (~5 mTorr) por 20 minutos para ser removida a umidade adsorvida e moléculas voláteis já existentes no material. Somente após essa etapa a amostra é pesada, sendo o valor medido considerado como a massa inicial.

Em seguida a amostra é posicionada no sistema e as variáveis de pressão, gás e fluxo ajustadas para poder dar início a etapa seguinte.

3.3.2 Processo

O processo em si consiste na exposição da amostra ao plasma nas condições estudadas. Esse processo pode ser contínuo (Ciclo = não) ou em ciclos (Ciclo = sim), no primeiro caso a amostra somente é retirada do reator após o tempo desejado de exposição, sendo então preparada uma nova amostra para a continuação do experimento.

No modo com ciclos, a amostra é retirada a cada intervalo de 10 minutos para caracterização, retornando a mesma amostra para o reator, até o tempo de exposição total ser alcançado. Esse método permite otimizar a obtenção de dados por permitir obter vários dados com um único processo de preparação de amostra.

Caso para a condição estudada haja problemas de fusão da amostra, o ciclo pode ser dividido em períodos em que a fonte permanece ligada ou desligada, denominado Step ON/OFF. Onde ON e OFF representam os tempos de fonte ligada e desliga respectivamente (ex: Step 1/5 = 1 minuto ligado, seguido de 5 minutos desligado). Os Steps são repetidos até obter o acumulo de tempo de exposição desejado ou para completar 1 ciclo de 10 minutos de fonte ligada antes de ser realizada a caracterização desejada.

3.3.3 Controle do ensaio

Os experimentos realizados no presente trabalho são sumarizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: resumo dos experimentos realizados.

Análise	Variáveis fixas	Variáveis comparadas	Caracterizações
Sistema padrão	Potência: 50 W Pressão: 300 mTorr Fluxo: 100 sccm Ciclo: não Step 5/5: não*	Gás: Ar e Ar-10%O ₂	Temp., VM, TVM, IF, RMN e OES
Influência da exposição ao ar ambiente	Potência: 50 W Pressão: 300 mTorr Fluxo: 100 sccm Step 5/5: não Gás: Ar-10%O ₂	Ciclo: sim e não	VM e TVM
Influência da potência aplicada	Pressão: 300 mTorr Fluxo: 100 sccm Ciclo: sim Step 5/5: não (Ar) e sim (Ar-10%O ₂) Gás: Ar e Ar-10%O ₂	Potência: 25, 50, 75 e 100 W	VM e TVM
Influência da pressão	Potência: 50 W Fluxo: 100 sccm Ciclo: sim Step 5/5: não Gás: Ar e Ar-10%O ₂	Pressão: 300, 500, 750, 1000, 1250 e 1500 mTorr	VM e TVM
Influência do fluxo	Potência: 50 W Pressão: 300 mTorr Ciclo: sim Step 5/5: não Gás: Ar e Ar-10%O ₂	Fluxo: 50, 100 e 200 sccm	VM e TVM

Temp.: temperatura;

VM: variação de massa;

TVM: taxa de variação de massa;

IF: espectroscopia do infravermelho;

RMN: espectroscopia de ressonância magnética nuclear;

OES: espectroscopia de emissão ótica;

*Foi realizado um experimento comparando o efeito do step 5/5 para o sistema padrão.

Cada dado experimental apresentado representa um valor médio de 4 experimentos e as barras de erros são relacionados a um índice de confiança de 95% (exceto quando indicado diferente).

Para o sistema padrão foram realizadas as comparações entre os gases Ar e Ar-10%O₂ ao longo do tempo, observando o perfil de temperatura de ambos. Foi

analisado também para o mesmo sistema, o efeito de alterações da temperatura atingida da amostra, sendo para Ar com e sem o uso do sistema de resfriamento e para o Ar-10%O₂ com o uso de step 5/5.

Somente para o sistema padrão foram realizadas as caracterizações de espectroscopia do infravermelho, de ressonância magnética nuclear e de emissão ótica. Para as demais condições experimentais utilizadas, foi analisada apenas a variação e taxa de variação de massa.

As demais variáveis, de potência, pressão e fluxo foram caracterizadas apenas pela variação e taxa de variação de massa.

3.4 CARACTERIZAÇÕES

Após a realização dos ensaios as amostras foram expostas ao ar ambiente entre o momento da retirada da câmara e o encaminhamento para as caracterizações. Devido ao tempo de exposição ao ar ambiente ser aproximadamente o mesmo para todas as análises de variação de massa, o efeito da exposição ao ar foi desprezado nestas análises.

Nas demais caracterizações o material tratado foi mantido em uma câmara contendo sílica gel para reduzir a absorção de umidade pelo mesmo.

3.4.1 Variação de massa

O efeito imediato do tratamento a plasma das amostras tratadas no presente trabalho pode ser medido pela variação de massa. Se houver prevalência de fenômenos de degradação é esperada uma variação de massa negativa, contudo, caso haja mais funcionalização do AE do que degradação, pode ser esperada uma variação de massa positiva.

Essa medida foi realizada utilizando-se uma balança da marca Shimadzu, modelo AUY220, com incerteza de medição de $\pm 0,0001$ g. A cada medição aguardou-se 20 segundo após colocar a amostra para estabilizar o valor medido.

A variação de massa Δm pode ser calculada por:

$$\Delta m = m_f - m_i \quad (3.1)$$

Onde:

- m_i é a massa inicial do material antes do tratamento com plasma;
- m_f é a massa final do material após o tratamento;

3.4.2 Taxa de variação de massa - TVM

Para avaliar a velocidade com que ocorre a perda de massa da superfície do material é preciso derivar a variação de massa com o tempo t (em segundos) e dividir esse valor obtido pela área (em m^2) da superfície exposta ao plasma, de forma que:

$$TVM = \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{1}{\Delta t} \quad (3.2)$$

O valor obtido é medido em $mg/(m^2.s)$, podendo assim ser comparado a outros trabalhos.

3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia da região do infravermelho fornece muitas informações sobre a estrutura de um material orgânico. Muitas funções apresentam mais de um pico característico, e a própria molécula do ácido esteárico já possui algumas funções que são parecidas com aquelas que podem ser formadas durante a degradação em um ambiente de plasma com O_2 (tópico 2.2.6.2).

A Tabela 3.5 mostra quais são os picos característicos esperados para o ácido esteárico, em relação aos tipos de ligações já existentes na molécula.

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro da marca Varian, modelo 640-IR com acessório ATR⁶. Para a análise, uma amostra de aproximadamente 5 mg foi raspada da superfície e posicionada para a análise.

⁶ reflectância total atenuada – ATR: acessório para medição de absorbância na análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Tabela 3.4: Picos esperados para um ácido carboxílico saturado. [85]

Ligação	Tipo de função	Região (cm ⁻¹)	Tipo	Descrição
C-H	CH ₂	2925, 2850	Estiramento	Picos altos e bem definidos relacionados a cadeias de hidrocarbonetos saturados
		~1435	Dobramento	Pico médio ou fraco do meio de cadeias saturadas
		~720	Balanço	Picos fracos
C-H	CH ₃	2960, 2870	Estiramento	Relacionado a ponta de cadeia de hidrocarbonetos saturados
		~1375	Dobramento	
C-C		1600- 1650	-	Pico fraco, tendendo para valores mais altos quanto maior o nível de substituição do carbono
C=O	-C=O \ OH	1700- 1730	Estiramento	Pico de médio a alto característico de ácidos carboxílicos de cadeias saturadas
C-O	-C=O \ OH	1210- 1300	Estiramento	Picos fracos e múltiplos envolvendo toda a região
O-H	-C=O \ OH	2400- 3400	Estiramento	Pico fraco e largo característico de ácidos carboxílicos
		1400- 1440	Dobramento	Picos muito fracos.

3.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia RMN é uma técnica de caracterização de compostos orgânicos que consegue detectar as funcionalidades que existem em uma estrutura orgânica, tanto de um carbono específico, como de seus vizinhos próximos. Ou seja, a presença de funções orgânicas próximas de outras funções orgânicas levam a alterações no espectro RMN que podem ser identificadas.

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro de RMN do laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFPR, marca Bruker 200 Mhz, utilizando clorofórmio como solvente e TMS como referência. As análises foram realizadas para as amostras AE tratadas após 30 e 60 minutos de exposição com plasmas de Ar-10%O₂ nas condições do sistema padrão sem o uso de sistema de resfriamento. A quantidade de amostra removida para a análise foi de aproximadamente 70 mg.

3.4.5 Espectroscopia de emissão óptica

A técnica de espectroscopia de emissão óptica foi empregada para evidenciar processos de relaxação de espécies excitadas, com emissão de fótons na descarga, buscando evidenciar picos e bandas de espécies produzidas por fenômenos de degradação do AE.

Podem ser esperados diversos picos para um plasma contendo uma amostra de AE (átomos de C, O e H) e os gases utilizados Ar, N₂ e O₂, alguns dos picos mais importantes podem ser vistos na Tabela 3.5.

Nem todos os picos poderão ser evidenciados facilmente devido à sobreposição destes por outros mais intensos. Porém a presença de picos como os de hidroxila (OH), monóxido de carbono (CO) e CH podem ser fortes indicadores da decomposição do AE.

Tabela 3.5: Linhas do espectro de emissão óptica para os átomos e moléculas de interesse.

Espécie	Linhas características (nm)	Ref.
O	309; 439; 533; 616; 645; 777; 844; 926	[63], [65], [72], [84], [85], [86], [87], [88], [89] e [90]
O ⁺	339; 381; 408; 442; 657	[87]
O ⁺²	290-335; 763,5	[87] e [89]
O ₂	635; 760	[19], [65], [87], [89], [91] e [92]
O ₂ ⁺	423; 524; 525; 526; 527; 529; 559; 599	[63], [65], [87], [89], [91] e [92]
OH	309	[65], [84], [86], [88], [90], [91] e [92]
H _α	656	[19], [24], [84], [86], [90] e [93]
H _β	486	[84], [90], [93], [94], [95] e [96]
H _γ	434	[84], [93], [94] e [96]
H ₂	453-464 e 580-650	[93]
CO	296; 451; 464; 520	[19], [86], [89], [90] e [94]
CO ⁺	427	[19] e [88]
CH	387; 389; 431	[86] e [93]
Ar	428; 477; 707; 721; 750; 752; 795; 801 *	[72], [85], [88], [95], [97], [98], [99] e [100]

*Para o Ar devido a grande quantidade de emissões reportadas na literatura, apenas os picos mais intensos e de maior ocorrência foram listados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SISTEMA PADRÃO

Os resultados obtidos para a variação e taxa de variação de massa para o sistema padrão podem ser observados nas Figuras 4.1 (a) e (b) respectivamente.

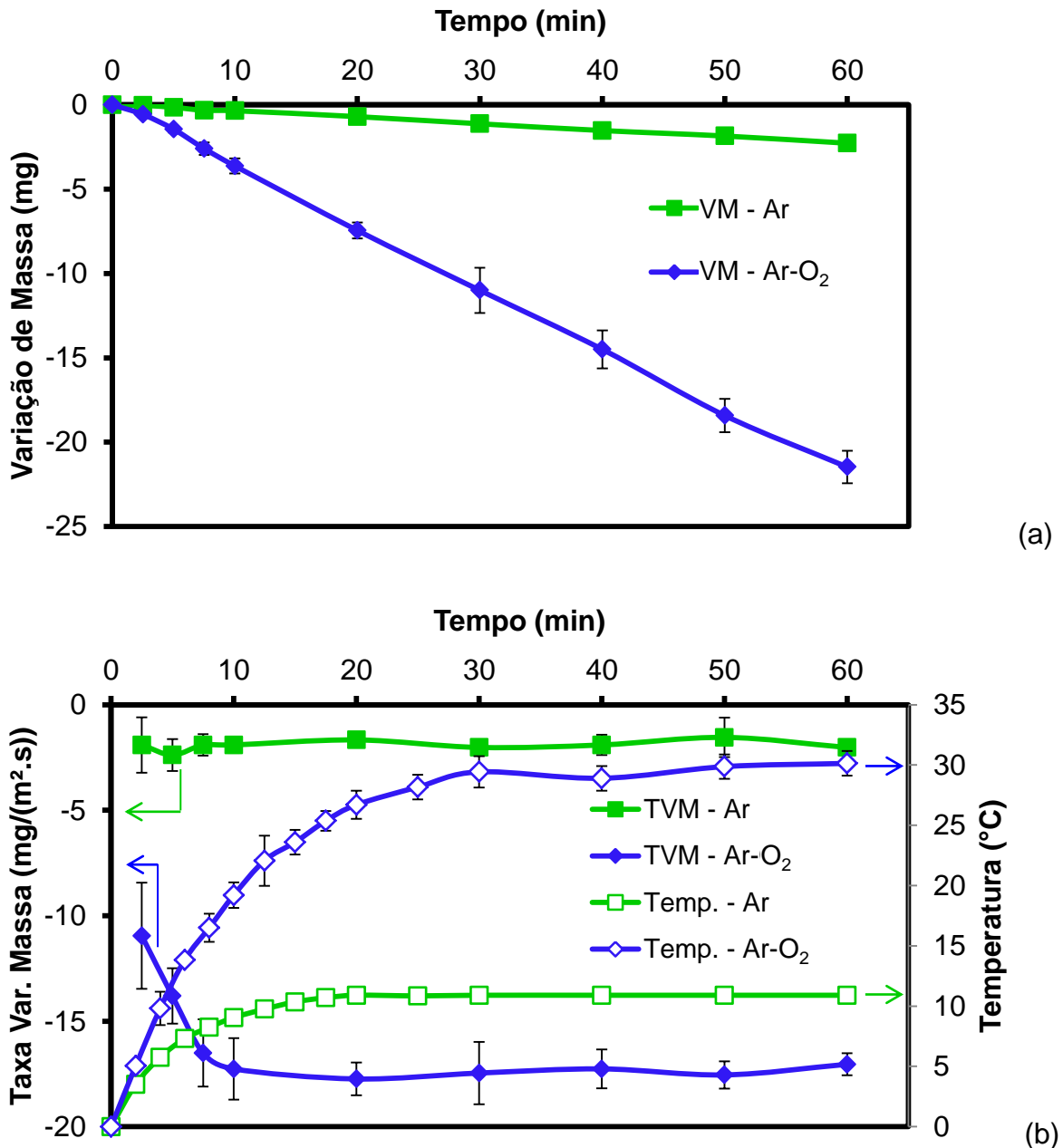


Figura 4.1: valores obtidos para a variação de massa (a) e taxa de variação de massa com acompanhamento da evolução da temperatura (b) para o sistema padrão com SR para ambos os gases. As barras de erro correspondem a um índice de confiabilidade de 95%.

Na Figura 4.1 (a) observa-se a variação de massa obtida para as condições com o uso do sistema de resfriamento e com os gases Ar e Ar-O₂. Ambos os gases mostraram tendência de queda contínua da massa do conjunto amostra e porta-amostra, de maneira quase linear, independente do gás utilizado. A inclinação das linhas mostram uma clara diferença da presença de oxigênio na mistura gasosa utilizada no tratamento à plasma.

Para o sistema utilizado acredita-se que foi atingido um equilíbrio entre as reações de início (formação de radicais e peróxidos), degradação e funcionalização, visto pela queda constante da massa ao longo dos 60 minutos de exposição. Esse resultado inicial indica que foram favorecidos os processos que levam a remoção do AE nas condições do sistema padrão.

Já na Figura 4.1 (b) observam-se dois dados distintos que são: a taxa de variação de massa e a temperatura da amostra. Para o dado da TVM, derivada da Figura 4.1 (a), temos duas regiões distintas, sendo uma nos primeiros 10 minutos de exposição ao plasma onde há uma aceleração da taxa de variação de massa e em seguida a mesma se estabiliza, indicando uma relação constante entre perda de massa por gravura e degradação e ganho de massa por funcionalização.

Essa afirmação é facilmente observável para o sistema com Ar-O₂, mas se torna duvidosa com o Ar devido as grandes barras de erro. Para o Ar acredita-se que os valores pequenos medidos nos primeiros minutos (ex: $\Delta m \sim 0,1$ mg para 2,5 minutos) se encontram muito próximos da incerteza da balança utilizada para análise (incerteza $\sim 0,1$ mg), e pequenos desvios da média da variação de massa levam a grandes variações da TVM e incerteza de confiança.

Entretanto para descrever o comportamento da TVM observado, é proposta uma hipótese na qual a variação da temperatura da amostra poderia influenciar a taxa de variação de massa. Contudo, a temperatura da amostra somente atinge uma condição de equilíbrio após 20 minutos com Ar e 30 minutos com Ar-O₂ e no intervalo entre 10 e 30 minutos, não é observada nenhuma alteração significativa da TVM.

Para avaliar a influência da temperatura, duas comparações foram realizadas, com e sem a utilização do sistema de resfriamento para o Ar e com a utilização de steps para o Ar-O₂. Essas opções foram definidas pois verificou-se que as mesmas permitem uma diferença de temperatura significativa entre os sistemas

sem comprometer a medição da TVM por fusão da amostra, como ocorre para o Ar-O₂ nas condições do sistema padrão e sem o sistema de resfriamento.

A Figura 4.2 mostra o efeito do uso do sistema de resfriamento quando somente Ar como gás e a respectiva temperatura observada.

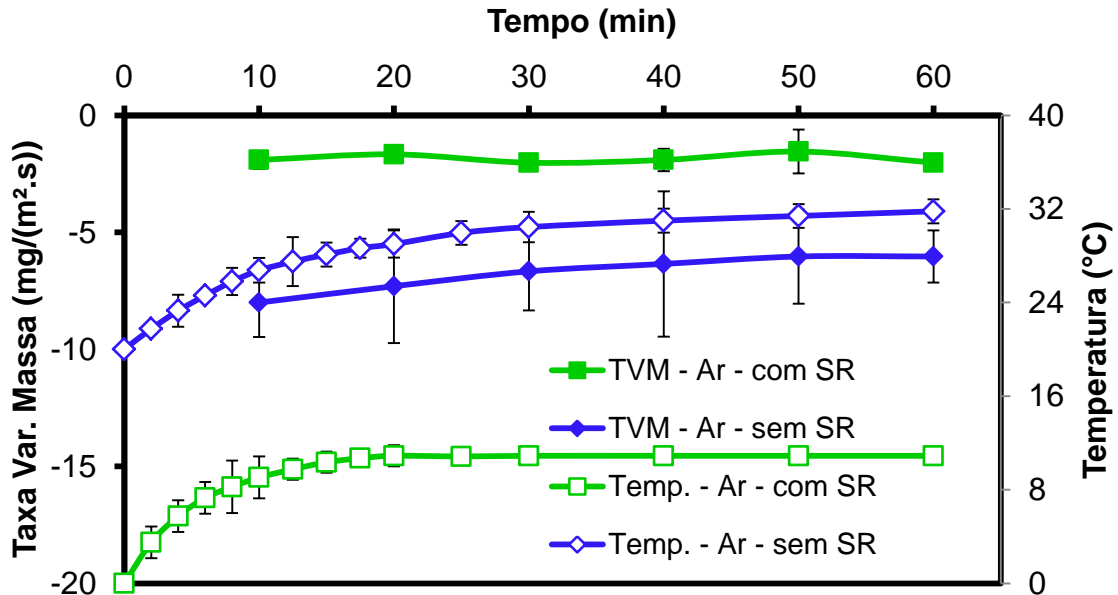


Figura 4.2: valores obtidos para a taxa de variação de massa com acompanhamento da evolução da temperatura para o sistema padrão com e sem o uso do sistema de resfriamento (SR).

Em ambos os casos, visto na Figura 4.2, a TVM mostrou-se estável em um determinado valor, porém em patamares diferentes. Quando o tratamento foi realizado sem o sistema de resfriamento foram obtidos valores maiores de TVM e temperatura do que quando comparado com os resultados na utilização do sistema de resfriamento.

Esse resultado inicial mostra que para somente Ar, a temperatura da amostra mostra um efeito importante no processo de remoção de material orgânico de uma superfície, sendo que temperaturas mais elevadas tendem a produzir maiores TVM. O caráter estável da TVM é um forte indicativo que, nas condições estudadas, o fenômeno de gravura encontra-se em regime permanente.

Mafra [4] observou, mesmo para condições experimentais diferentes (posição da amostra, material utilizado e faixa de temperatura aplicada) das utilizadas no presente trabalho, que alterações na temperatura inicial da amostra levavam a caminhos reacionais distintos, sendo que o valor de temperatura mais

baixo trabalhado por este (40°C), era o que produzia as maiores taxas de perda de massa.

Entretanto, diferente do observado por Mafra [4], neste trabalho foi observado que valores baixos de temperatura (~10°C) reduzem a capacidade de gravura da amostra pelo plasma em relação a temperaturas mais altas (~25°C).

Uma vez que o Ar é um gás nobre e o mesmo possui uma baixa capacidade de causar degradação por via química do AE (considerando a baixa eficiência de formação de ArH^+ e ArO^+), supõe-se que a TVM com plasma de Ar seja produzida principalmente por bombardeio de íons, neutros rápidos, elétrons e processos de recombinação na superfície.

Dessa forma, a troca de energia por colisões inelástica e por recombinação em superfície aumentam a temperatura das moléculas do AE, que por final acabam sendo quebradas ou desestabilizadas e arrancadas da superfície no ambiente de baixa pressão.

Caso as moléculas estejam em uma temperatura inicial maior, como no caso observado sem sistema de resfriamento na Figura 4.2, a energia necessária para promover a gravura das moléculas do AE é reduzida, promovendo uma TVM maior.

Quando é adicionado oxigênio ao gás, obtemos um comportamento diferente. Reações exotérmicas produzidas na superfície, entre átomos de oxigênio e o AE elevam a temperatura da amostra com mais eficiência do que apenas por colisões inelásticas, como ocorre com somente Ar. [4] e [13]

Diferente das condições de sistema padrão com somente Ar, sem a utilização do SR e com oxigênio, a amostra aquece de tal forma a fundir em poucos minutos de exposição ao plasma, impossibilitando as medições de massa, pois nessas condições o AE entra em ebulição na pressão utilizada. Dessa forma optou-se por reduzir ainda mais a temperatura média da amostra com o uso de steps 5/5, sendo os resultados de temperatura exibidos na Figura 4.3.

Com o uso do step 5/5 permite-se um intervalo de tempo, no qual sem o plasma a amostra tem a sua temperatura reduzida por troca de calor com o SR (demonstrado pela linha tracejada na Figura 4.3, sendo o ponto superior a temperatura na qual a fonte foi desligada e a inferior na qual foi religada). Neste intervalo de fonte desligada, a temperatura em média, para o mostrado na Figura 4.3, é reduzida em um valor aproximado de 10°C e durante o período ligado ela sobe aproximadamente 11°C. Para os primeiros 5 minutos a temperatura sobe em

torno de 15°C e esse valor é atribuído a uma diferença de temperatura inicial inferior aos demais intervalos.

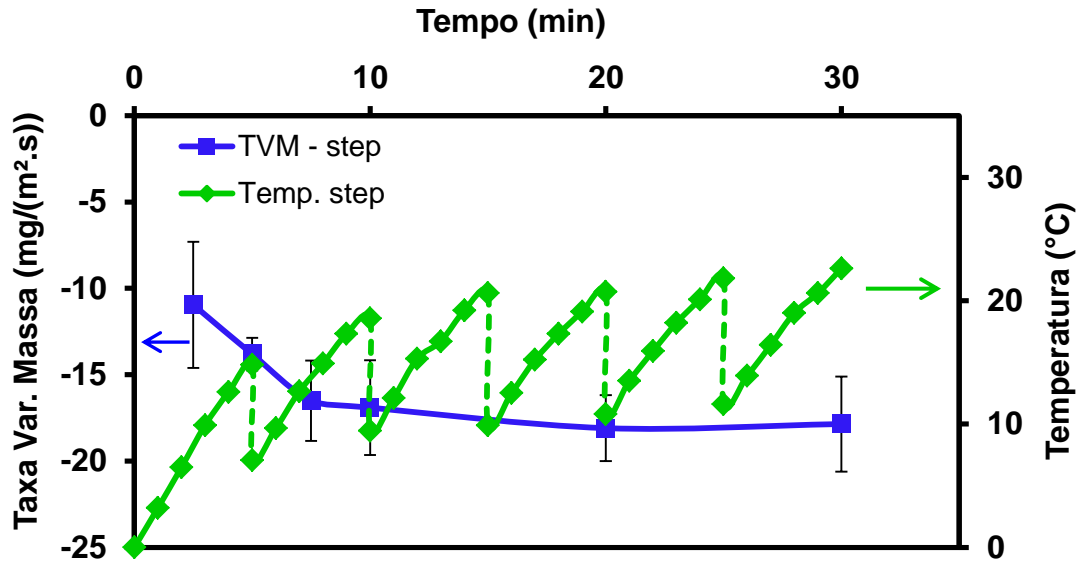


Figura 4.3: valores obtidos para a taxa de variação de massa e a respectiva temperatura da amostra para as condições do sistema padrão com o uso de step 5/5. As barras de erro da TVM representam um índice de confiabilidade de 95%, enquanto as da temperatura foram omitidas para facilitar a visualização e as linhas tracejadas representam a queda de temperatura durante o período desligado.

De maneira semelhante ao sistema contínuo, a TVM apresenta dois momentos, um em que há aceleração da taxa de perda de massa e em seguida um sistema em equilíbrio. Porém, durante todo o experimento a temperatura da amostra se mostrou inferior a 22°C, e as oscilações da mesma entre início e fim de step, não mostraram alterações significativas na TVM quando comparado ao sistema padrão em modo contínuo, como visto na Figura 4.4.

A partir destes resultados observa-se que a temperatura da amostra quando na presença de oxigênio, apresenta pouca influência sobre a TVM. Dessa forma busca-se uma nova hipótese para explicar o fenômeno das duas regiões (antes e depois de 10 minutos de exposição) da TVM para o sistema padrão.

Uma vez que não é esperada a presença de moléculas resistentes ao ataque por plasma no início do tratamento, poder-se-ia entender então que o equilíbrio entre funcionalização e gravura da amostra é dependente de uma ou mais reações químicas que não ocorrem de maneira espontânea e imediata, mas que são dependentes do tempo.

Dessa maneira o sistema entraria em regime permanente quando a somatória de todos os processos de iniciação (formação de radicais a partir do AE) e funcionalização estivessem em equivalência com as reações finais de produção de espécies voláteis, levando a um valor constante e negativo de TVM.

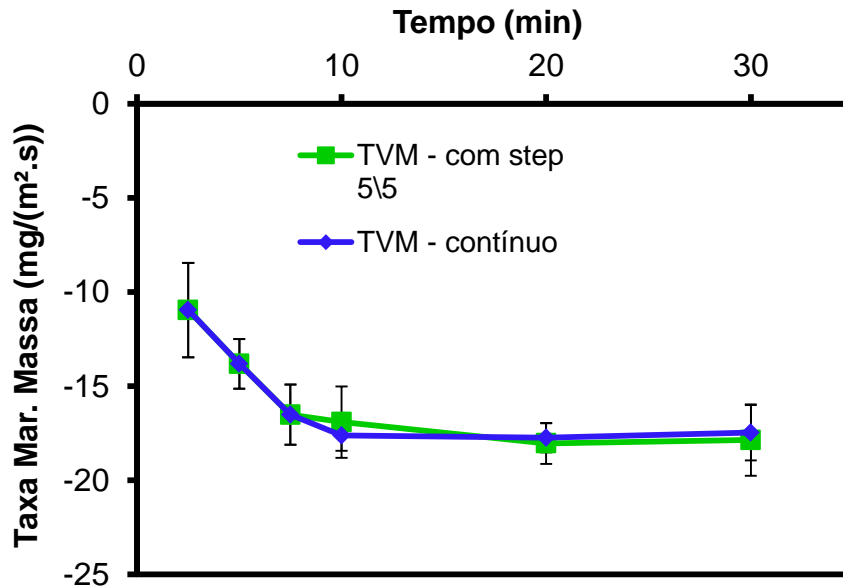


Figura 4.4: valores de taxa de variação de massa comparando os modos contínuo e com uso de step 5/5 para o sistema padrão. As barras de erros são relacionadas a um índice de confiança de 95%.

Essa consideração pode ser interpretada como possível desde que a formação de espécies resistentes ao ataque por plasma seja mínimo, ou que essas possam também ser eliminadas por outros métodos que não reações químicas (ex: impacto com partículas de alta energia). Caso contrário, seria observada uma taxa de perda de massa decrescente com o tempo, como observado por Mafra [4].

Sendo assim, optou-se por analisar as variáveis de caráter macroscópico somente a partir de 10 minutos de exposição, permitindo a interpretação de como alterações de variáveis de processo como pressão, potência aplicada e fluxo interferem sobre o sistema padrão em regime permanente.

4.2 INFLUÊNCIA DA EXPOSIÇÃO AO AR AMBIENTE

A influência da exposição ao ar ambiente com a utilização de ciclos (obtenção de dados em intervalos fixos de 10 minutos cada) sobre a taxa de

variação de massa podem ser observados na Figura 4.5 para o caso do plasma Ar-10%O₂.

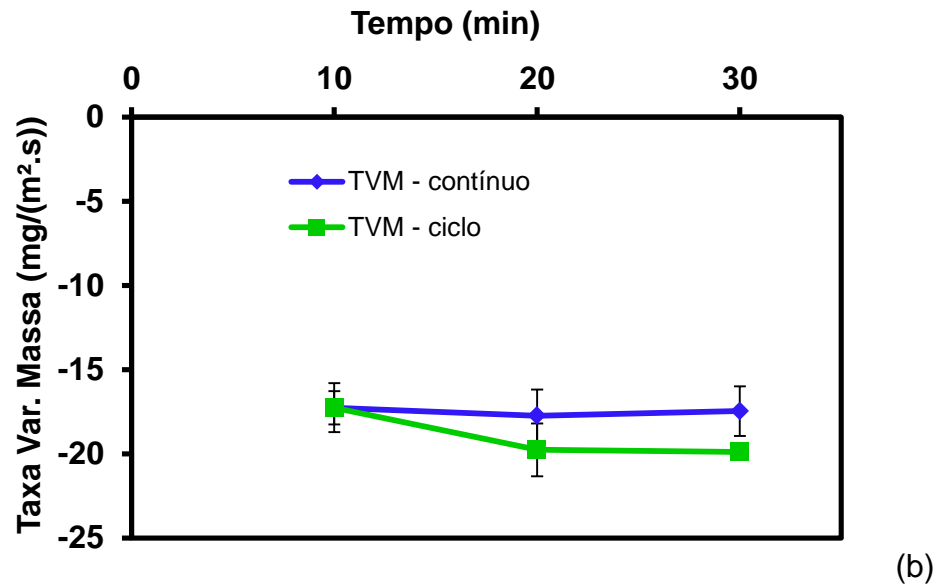


Figura 4.5: Comparação da influência do uso de ciclo para a taxa de variação de massa para o sistema padrão com Ar-O₂. As barras de erros são relacionadas a um índice de confiança de 95%.

Conforme observado na Figura 4.5, independente do modo utilizado, com ou sem ciclos, a variação de massa é negativa durante todo o ensaio, mostrando que o processo de gravura é favorecido frente à funcionalização do AE para o sistema padrão. Contudo, após o 1º ciclo observa-se uma pequena alteração na linha de tendência da derivada da variação de massa, chegando após 30 minutos de exposição a se tornarem diferentes, que pode ser relacionada a duas hipóteses.

A primeira hipótese considera novamente o efeito da temperatura, ao reduzir a mesma entre ciclos, o que poderia vir a reduzir a cinética de funcionalização da amostra e mantendo a taxa de gravura elevada. Contudo essa hipótese foi descartada durante os ensaios com o uso de step 5/5 (tópico 4.1), onde temperaturas inferiores (do que quando no modo contínuo) não mostraram alterações significativas na TVM observada.

A outra hipótese relaciona a exposição entre ciclos da amostra ao ar ambiente, permitindo assim que umidade e outras moléculas fossem adsorvidas na superfície. Podendo estas agir como mecanismos iniciadores de degradação quando na exposição ao plasma no ciclo seguinte, favorecendo a degradação quando no

uso de ciclos. Porém, de maneira semelhante ao sistema padrão, a TVM tende a se estabilizar a partir do 2º ciclo, mesmo com a exposição ao ar ambiente.

Entretanto, em ambos os casos (com e sem o uso de ciclos), apesar de obter linhas de tendência em patamares diferentes, ambos os sistemas adquirem uma TVM constante após o segundo ciclo.

Dessa forma, obtendo um sistema em regime permanente e sendo uma metodologia que permite a obtenção de dados de forma mais rápida, diminuindo o tempo gasto no preparo de novas amostras, todas as análises de caráter macroscópico foram realizadas com o uso de ciclos e comparadas entre si.

4.3 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA

O efeito da potência aplicada, sobre a VM e TVM para o Ar é exibido na Figura 4.6 (a) e (b) respectivamente.

A Figura 4.6 (a) mostra a comparação da variação de massa obtida, entre diferentes potências (mantendo as demais condições constantes). Observa-se que a ordem crescente de variação de massa, e conseqüentemente maior TVM segue: 25 < 75 < 50 < 100 W de potência aplicada.

Como já descrito na revisão bibliográfica é esperado que incrementos da potência utilizada para gerar o plasma aumentem a densidade de partículas energéticas e a energia média de todas as espécies. Conseqüentemente haveria um aumento da taxa pela qual as espécies do plasma interagiriam com o AE e como resultado uma maior degradação da amostra.

De fato, comparando as potências de 25 e 50 W, há um incremento significativo da TVM, de aproximadamente 60% no valor médio obtido, quando do uso de Ar como gás. Contudo, o incremento de 50 para 75 W de potência aplicada leva a uma redução inesperada da linha de tendência da TVM.

Nessa faixa de potência (75 W) foi observada a formação de estrias no plasma, como mostra a Figura 4.7. Considera-se que a ocorrência das mesmas é resultado da acoplagem entre a fonte e o plasma que, para as condições estudadas, na faixa de 75 W passa por um regime transiente. Esta menor acoplagem leva a uma redução da energia média e da concentração das espécies do plasma, conseqüentemente interferindo na TVM medida.

Entretanto, ao aumentar ainda mais a potência da fonte para 100 W, temos novamente um incremento da TVM e o desaparecimento das estrias. Desconsiderando o efeito observado em 75 W, poderíamos considerar que o aumento da TVM com a potência, segue um perfil logarítmico.

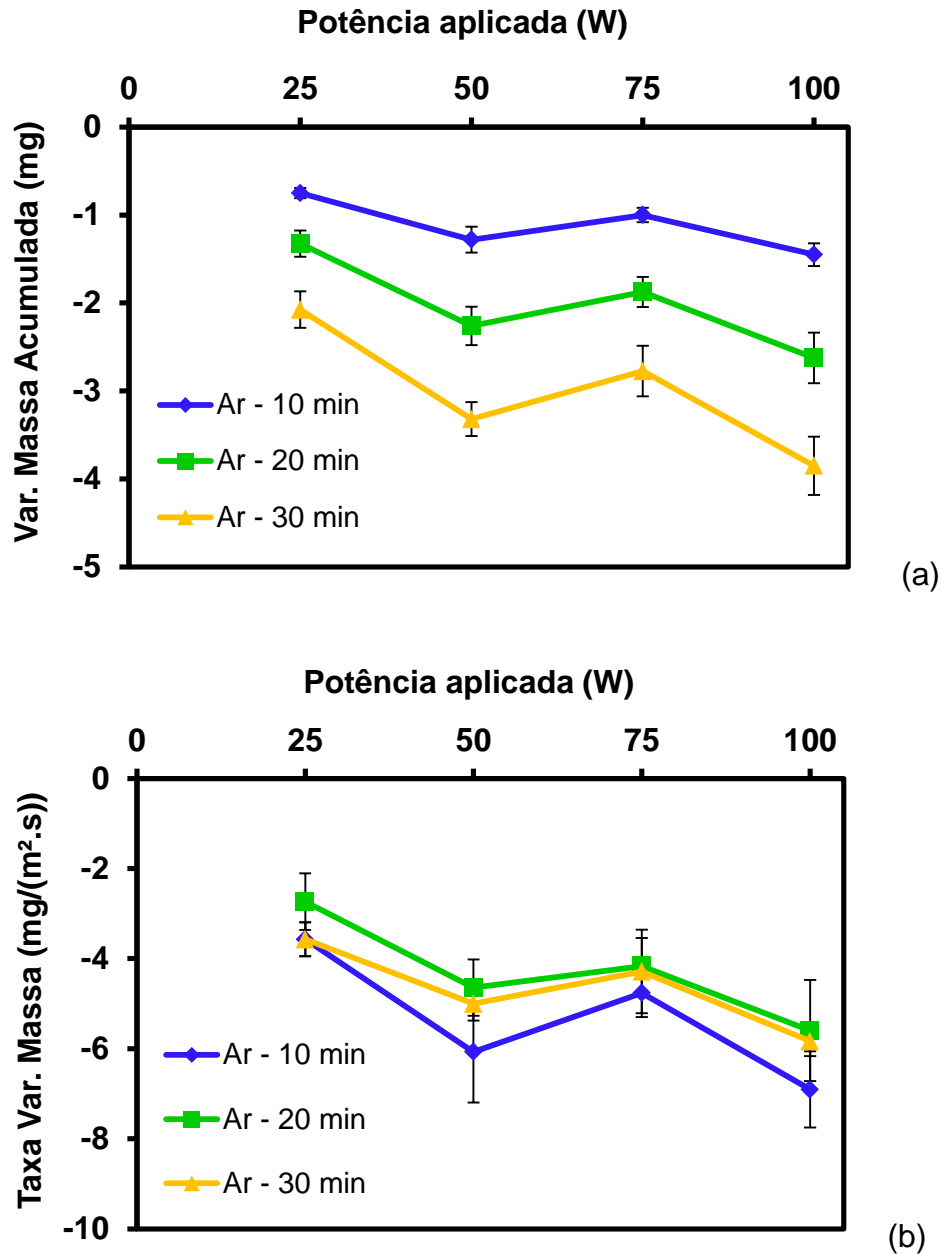


Figura 4.6: efeito da potência aplicada sobre a VM (a) e TVM (b) para o Ar. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.

Na Figura 4.6 (b) é mostrado o mesmo resultado da Figura 4.6 (a) convertido o eixo vertical para os valores de TVM. Entretanto, neste caso a diferença entre as potências se tornam menos evidentes devido as barras de erro. Porém, observa-se

ao comparar as Figuras 4.6 (a) e (b), que pequenos desvios da linha de tendência da TVM geram, ao passar do tempo (observável pela variação de massa) diferenças de VM que permitem diferenciar com mais clareza o efeito da potência aplicada.

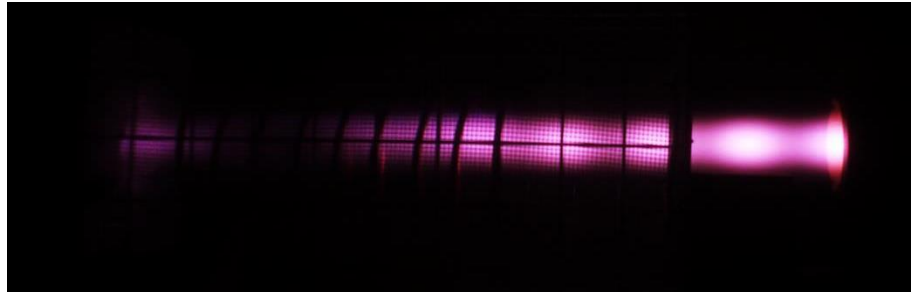


Figura 4.7: fotografia do reator de plasma, utilizando Ar em uma condição onde há o aparecimento de estrias. A imagem recebeu correção de contraste para facilitar a visualização das regiões mencionadas.

Ao adicionar oxigênio ao sistema, obtemos o comportamento visto na Figura 4.8.

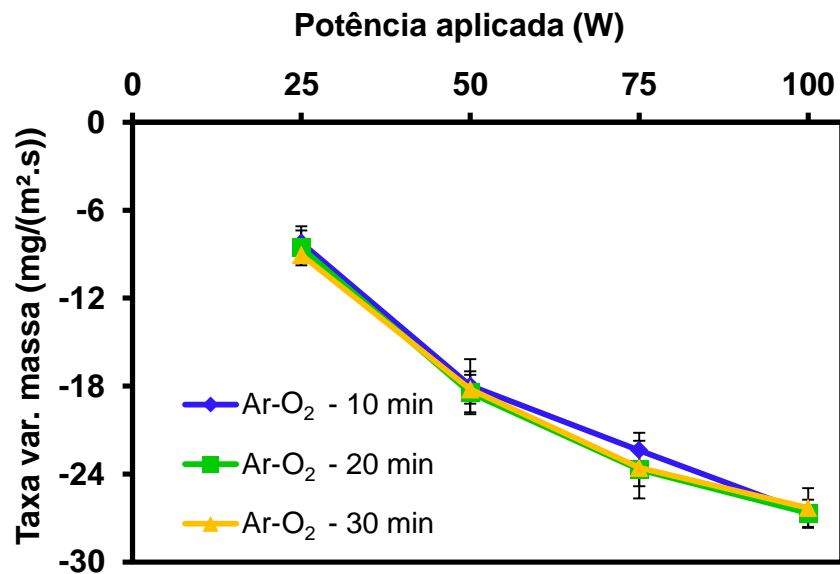


Figura 4.8: Efeito da potência aplicada sobre a TVM para o sistema padrão contendo Ar-10%O₂ em relação a potência aplicada. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.

Na Figura 4.8 observa-se que incrementos na potência, agora com oxigênio, levam a incrementos significativos na TVM e que não há diferenças, dentro do limite das barras de erro da TVM entre ciclos.

Devido às reações químicas de caráter exotérmico que ocorrem na interação das espécies do plasma com a superfície, a amostra apresenta tendência a ter um

aumento de sua temperatura mais intenso na presença de oxigênio do que quando somente com Ar, tal como visto no tópico 4.1.

Na condição mais extrema de potência, com o uso de 100 W aplicados, foi observado que a duração de 1 ciclo já era tempo suficiente para ocorrer a fusão da amostra, mesmo com o sistema de resfriamento ligado. Dessa forma, optou-se em intercalar o ciclo com períodos de fonte desligada, utilizando o step 5/5 para todas as potências com gás Ar-10%O₂. Essa alteração foi possível uma vez que foi observado, pela Figura 4.4, que não há alteração significativa da TVM com a variação da temperatura no uso do step e essa combinação de gases.

Para o caso com gás Ar-10%O₂, aumentos da potência aplicada levam a também aumentos da TVM observada, chegando, no caso entre as potências de 25 e 50 W a praticamente dobrar de valor (considerando a linha de tendência). Para as demais potências também há um incremento da TVM com a potência, entretanto em menor escala. Nesta condição experimental com Ar-10%O₂ não foi observada a formação de estrias em 75 W.

Comparando com o experimento utilizando somente Ar, a menor potência utilizada com Ar-10%O₂ gerou uma TVM mais intensa do que com a maior potência usando apenas Ar. Neste caso o aumento da potência aplicada pela fonte leva a um aumento da TVM, partindo de aproximadamente 9 mg/(m².s) em 25 W até 26 mg/(m².s) com 100 W.

Baseado na literatura, temos que o aumento da potência da fonte RF fornece maior energia as espécies carregadas no plasma, levando a um maior ganho de energia pelas mesmas, provocando uma maior quantidade de colisões com troca energética. Conseqüentemente haverá uma maior produção de espécies dissociadas a partir do gás oxigênio para a maior potência aplicada.

Esse oxigênio atômico, produzido pela dissociação do oxigênio molecular é conhecido por ser muito reativo com os átomos de hidrogênio de hidrocarbonetos, formando hidroxilas e radicais alquils. Portanto, quanto maior a concentração deste, maior seria em teoria a quantidade de moléculas de AE que poderiam ter seus átomos de hidrogênio extraídos, formando a primeira etapa do processo degradativo. De fato é observado que quanto maior a potência aplicada pela fonte, maior a TVM obtida.

Esse resultado mostra a importância da utilização do gás oxigênio para adicionar o efeito oxidante ao plasma. Estes átomos de oxigênio formados no

plasma permitem a ocorrência de novos caminhos reacionais e a formação de uma maior quantidade de radicais na superfície quando comparado ao plasma com somente Ar, levando por final a uma maior TVM.

Também foi observado que o sistema com Ar-10%O₂ entra em um equilíbrio de TVM já no primeiro ciclo (Figura 4.8), mantendo a sua taxa constante ao longo dos ciclos seguintes, independente da potência utilizada.

Essa independência do equilíbrio da TVM ao longo do tempo para as diferentes potências aplicadas indica que os processos químicos que dependem de uma cinética reacional não são afetados pela presença de partículas mais energéticas. Mas que a quantidade de moléculas de AE afetadas é maior em maiores potências devido a maior densidade de espécies ativas, levando a maiores TVM com taxa constante ao longo do tempo.

Comparando os dois gases na Figura 4.9, fica clara a diferença entre as intensidades das TVM com e sem o uso de oxigênio. Notadamente a presença de oxigênio e de suas espécies ativas e dissociadas favorece a perda de massa do AE na exposição ao plasma.

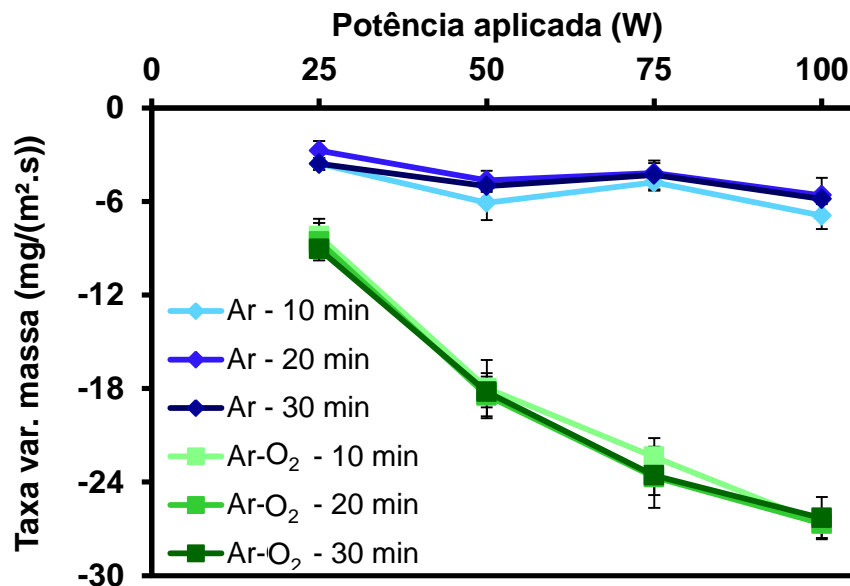


Figura 4.9: Comparação das TVM para os plasmas de Ar e Ar-O₂ após 30 minutos de exposição ao plasma. As barras de erro se referem a um índice de confiança de 95%.

Incrementos na potência aplicada tendem a fornecer maior energia as espécies eletricamente carregadas na descarga, e conseqüentemente ocorrem colisões mais energéticas no plasma, levando a um aumento na quantidade de

fenômenos de ionização e dissociação. Dessa forma, quando com oxigênio, incrementos de potência aplicada levam a uma maior formação de espécies capazes de dar início ao processo de degradação e de quebrar as cadeias do AE do que quando comparado com o somente Ar, levando a produção de um TVM também maior.

Se o valor da TVM for dividido pelo valor da densidade do material sendo degradado, podemos obter uma medida aproximada da velocidade pela qual, caso a gravura fosse homogênea por toda a superfície, o material seria removido.

Para remover uma camada estipulada de aproximadamente 1 μm de sujidade para a condição de aplicação de limpeza à plasma, baseando-se nos dados obtidos com o AE, seriam necessários em ordem crescente de tempo:

- Com 100 W de plasma de Ar-O₂: 35 segundos;
- Com 25 W de plasma de Ar-O₂: 1 minuto e 40 segundos;
- Com 100 W de plasma de Ar e sem SR: 2 minutos e 20 segundos;
- Com 25 W de plasma de Ar e sem SR: 3 minutos e 40 segundos;

Essas condições seriam válidas se as taxas obtidas em estado de equilíbrio fossem as mesmas dos primeiros minutos de exposição, situação esta, que não condiz com o observado. Entretanto a comparação contínua válida para demonstrar a eficiência da degradação de materiais orgânicos quando na presença de espécies ativas de oxigênio e que a potência aplicada tem grande importância em aumentar a eficiência do processo.

4.4 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

O efeito da pressão, sobre a VM para o sistema padrão utilizando somente Ar é exibido na Figura 4.10.

Na Figura 4.10, também optou-se por apresentar a variação de massa ao invés da TVM devido as linhas de 10, 20 e 30 min de TVM estarem alternadamente sobrepostas e dificultar a comparação entre as pressões. Entretanto, de maneira semelhante a Figura 4.6, os resultados podem ser convertidos para TVM, multiplicando os valores de VM por: 4,76, 4,76/2 e 4,76/3 para as linhas de 10, 20 e 30 minutos respectivamente.

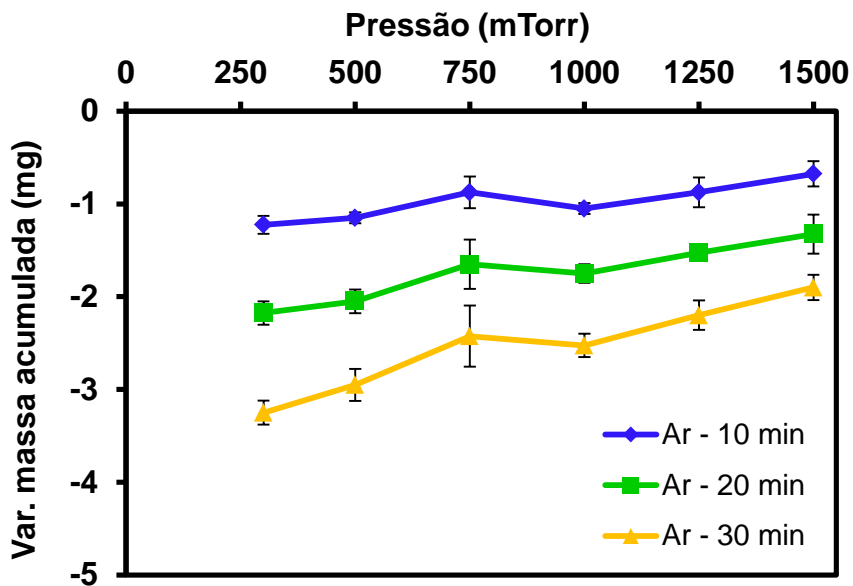


Figura 4.10: efeito da pressão sobre a VM do sistema padrão com Ar em relação a pressão utilizada. As barras de erro se referem a um índice de confiabilidade de 95%.

Conforme observado na Figura 4.10, para as condições estudadas o aumento da pressão levou em geral, a uma redução do valor da VM para todos os ciclos (desprezando o resultado em 750 mTorr). Em 750 mTorr foi observada a formação de estrias e de instabilidades na descarga luminescente, de forma semelhante ao que ocorreu com a potência de 75 W com somente Ar.

Levando, nesta pressão de 750 mTorr, a uma redução da TVM e aumento das barras de erro, a qual deve possuir a mesma explicação da descrita para a variação de potência. Para pressões superiores à este valor as instabilidades desaparecem e a VM decai de maneira praticamente linear com o incremento da pressão. Essas diferenças se tornam mais evidentes no terceiro ciclo (linha de 30 minutos).

Na faixa de pressão estudada, seria esperado que o aumento da frequência de colisões das partículas do plasma com o aumento da pressão, produzisse uma maior elevação de temperatura da amostra. Como consequência, pelo observado para o sistema padrão com e sem o sistema de resfriamento, a VM também aumentaria.

Porém a VM observada para este caso mostra que a diminuição do tamanho e brilho da descarga (indicativos de uma possível redução da densidade das espécies carregadas do plasma) com o aumento da pressão, apresentam um efeito

mais significativo sobre a VM do que as possíveis diferenças de temperatura atingida.

Quando adicionado oxigênio para o mesmo sistema, obtemos os valores de VM observados na Figura 4.11. De maneira semelhante à variação de pressão com somente Ar, observa-se um desvio da linha de tendência em 750 mTorr (mais facilmente observável na linha de 30 minutos), entretanto, para a descarga com oxigênio não foi observada a formação de estrias.

Acredita-se que haja alguma transição no acoplamento da descarga devido a grande concentração de Ar (sem estrias visíveis para Ar-O₂), que interfira na absorção de energia da fonte pelo plasma, principalmente para o Ar, como descrito para a Figura 4.10 e dessa forma interferindo na formação de espécies ativas de oxigênio.

De maneira semelhante ao que ocorre com somente Ar, o aumento da pressão leva em geral a uma redução do valor da VM. Entretanto para pressões entre 1250 e 1500 mTorr observou-se que dentro da duração de 1 ciclo, houve para algumas amostras a ocorrência de fusão.

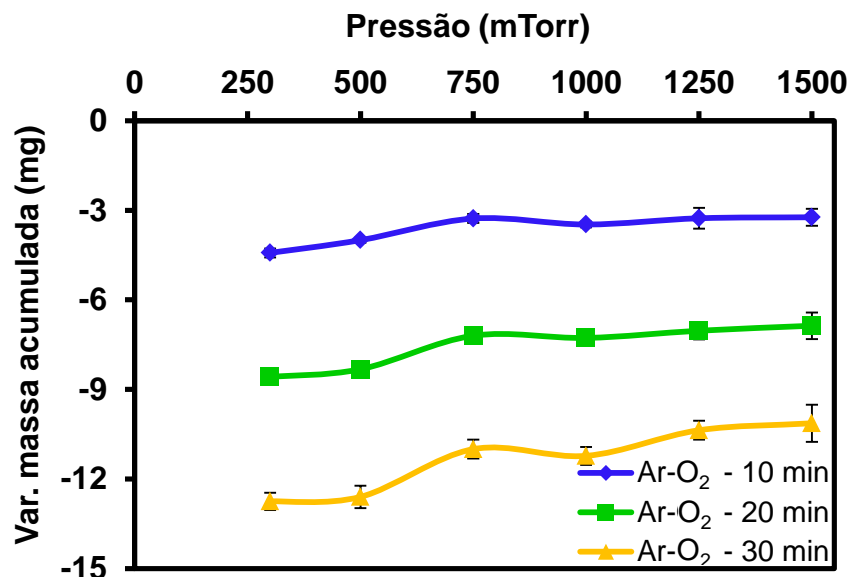


Figura 4.11: efeito da pressão sobre a VM do sistema padrão com Ar-O₂ em relação a pressão utilizada. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.

Acredita-se que o calor gerado na superfície da amostra por colisões e reações exotérmicas (funcionalização), levou a tal aquecimento. Porém, essa fusão não ocorreu para todos os experimentos, levando a ocorrência de desvios grandes

do valor médio. Os dados mostrados são representados, nessas pressões, por amostras que fundiram apenas parcialmente e puderam fornecer uma leitura clara da variação de massa, obtendo uma barra de erros menor.

Essa variação (para as pressões de 1250 e 1500 mTorr com Ar-O₂) nos valores da VM nas amostras que fundiram parcialmente pode ser relacionado a uma maior presença de moléculas funcionalizadas com oxigênio (observado por Mafra [4] e Bernardelli [13]) devido a formação do estado líquido. Levando a uma competição entre ganho por funcionalização e perda de massa por degradação na qual o fenômeno de funcionalização é mais intenso (ou que o de gravura pode ser menos intenso) nestas condições do que em outras.

Tal fato foi confirmado, pois em algumas amostras, que fundiram parcialmente de forma a não perder uma significativa quantidade de massa por ejeção de partículas ao colapsar das bolhas do AE em ebulição, obtiveram distribuições de valores de VM que se encontram entre o demonstrado na Figura 4.11 a até pequenos valores positivos, como observado por Mafra [4] e Bernardelli [13].

Entretanto, para amostras que apresentaram nenhuma ou uma mínima fusão, a tendência foi de apresentar apenas valores próximos e negativos de VM, mostrando que, manter a amostra em estado sólido durante a exposição ao plasma mostra-se de grande importância para manter uma maior quantidade de fenômenos de degradação frente aos de funcionalização como também observado por Mafra [4] ao pulsar a fonte de micro-ondas.

Quando comparamos os valores de pressão para os diferentes gases, obtemos o gráfico da Figura 4.12.

De maneira semelhante ao observado para as análises anteriores, a presença de oxigênio mesmo que apenas representando 10% do fluxo total, é capaz de gerar valores de TVM em média $3,5 \pm 0,2$ vezes superiores (comparando os mesmos valores de pressão) para as condições estudadas do que com somente Ar. Essa diferença é creditada novamente a presença de espécies ativas de oxigênio que promovem uma maior quantidade de reações com o AE e que levam a degradação com consequente perda de massa.

Outra observação é que os dados obtidos com Ar são mais homogêneos ao longo do tempo do que os obtidos com Ar-O₂. Acredita-se que a maior reatividade do oxigênio e a exposição da amostra ao ar ambiente entre os ciclos além de pequenas

oscilações das condições experimentais, possam ter sido responsáveis pela variedade dos dados.

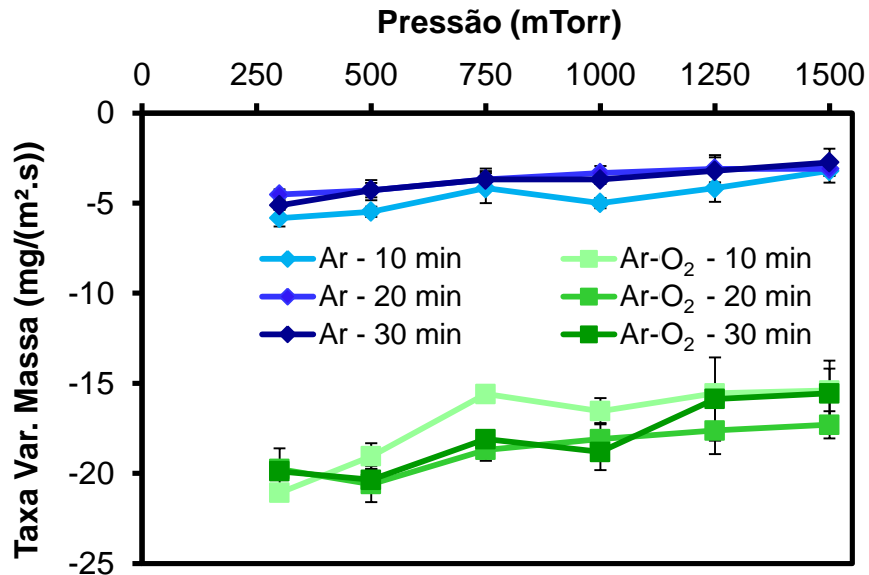


Figura 4.12: efeito da pressão sobre a TVM para Ar e Ar-10%O₂. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 90%.

4.5 INFLUÊNCIA DO FLUXO

A influência do fluxo da mistura gasosa sobre a TVM é apresentada na Figura 4.13 (a) para o Ar e (b) para o Ar-O₂.

A partir da Figura 4.13 observa-se que tanto para Ar, quanto para Ar-O₂ que o fluxo, já utilizado pelo sistema padrão de 100 sccm é, dentre os valores trabalhados, aquele que apresenta, por tendência média, a maior TVM. Pode-se entender então que é necessário haver um equilíbrio entre a formação de espécies ativas no plasma e a remoção das espécies voláteis da superfície da amostra para produzir a TVM mais intensa.

Valores de fluxo muito grande (acima do valor ideal), para uma mesma pressão podem fazer que a velocidade média das partículas, em direção paralela ao plano da superfície da amostra, seja maior, diminuindo assim a densidade de colisões com a superfície. Também há o fato de que haverá uma menor tempo para

que colisões energéticas no plasma, gerem espécies ativas que podem vir a interagir com a amostra.

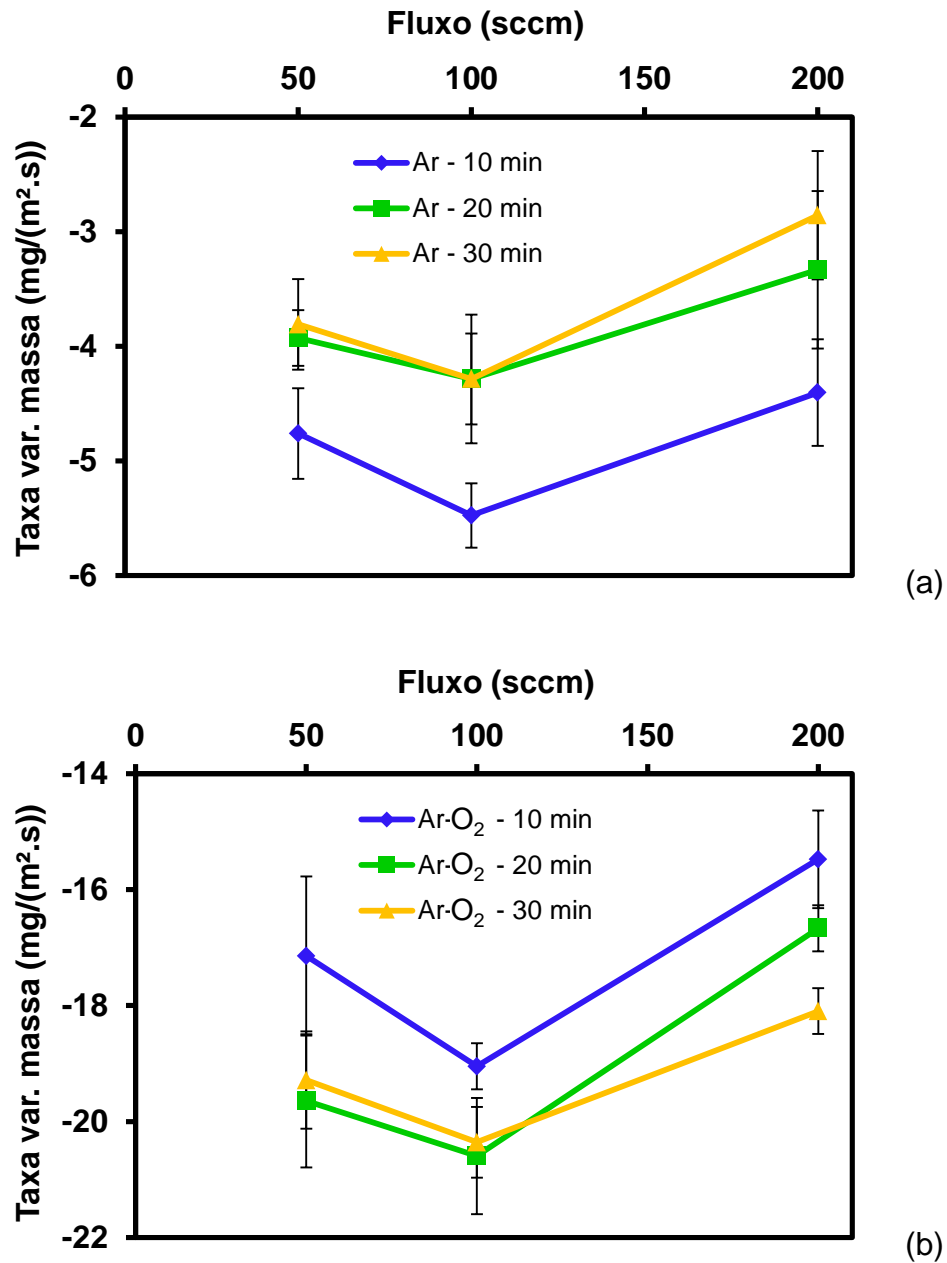


Figura 4.13: Efeito do fluxo sobre a TVM, em 500 mTorr, para o (a) Ar e (b) Ar-O₂. As barras de erro se referem a um índice de confiança de 95%

Por outro lado, fluxos muito pequenos, diminuem a capacidade de arrancar moléculas voláteis da superfície da amostra por não possuir velocidade de arrasto grande o suficiente. Permitindo a ocorrência de redeposição do material arrancado sobre a superfície. Ambos os casos levam a uma redução do valor médio da TVM por não serem as condições ideais para a estrutura do experimento.

Outra informação obtida é que ao comparar os dois gráficos (a) e (b) da Figura 4.13 pode-se observar que a adição de oxigênio ao sistema, para a pressão de 500 mTorr inverte a posição da linha do primeiro ciclo em relação aos demais ciclos. Essa inversão também ocorre em outras condições trabalhadas, entretanto, nestes casos a separação da TVM entre o primeiro e demais ciclos é menos evidente devido as barras de erro.

Uma possível explicação para este fenômeno consiste nas seguintes hipóteses:

- Com somente Ar: a formação de alguns radicais a partir do AE permite que estes radicais interajam entre si formando ligações cruzadas. Essas moléculas maiores podem vir a reduzir a capacidade de gravura da amostra por apenas colisões com átomos energéticos do plasma nos ciclos seguintes.
- Com a adição de oxigênio: tal como deduzido para o sistema padrão, nos primeiros minutos de exposição ao plasma existe uma cinética reacional que demanda tempo desde a formação do radical até a geração de uma espécie volátil a partir do AE. Entretanto, ao retirar a amostra para medição da variação de massa, o processo é interrompido, porém, as espécies intermediárias geradas permanecem na superfície, reduzindo no ciclo seguinte a inércia para a produção de espécies voláteis. Dessa forma, aumentando a TVM nos ciclos seguintes.

A Figura 4.14 mostra a comparação entre os gases Ar e Ar-O₂ para diferentes fluxos.

Pode ser observado na Figura 4.14 que apesar de o fluxo exercer uma pequena influência sobre a TVM medida, a presença de oxigênio na mistura gasosa é a variável que apresenta maior influência sobre a TVM e que alterações no fluxo apresentam diferenças mínimas dentre os valores analisados.

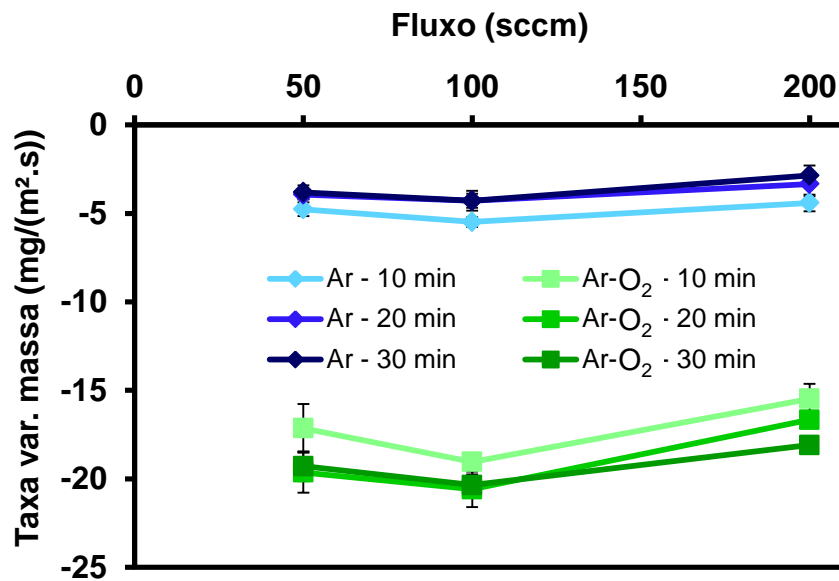


Figura 4.14: influência do fluxo na TVM para as condições com Ar e Ar-10%O₂. As barras de erro são referentes a um índice de confiança de 95%.

4.6 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS

4.6.1 Espectroscopia do Infravermelho

A Figura 4.15 mostra o espectro geral da região do infravermelho para 4 condições de amostra sendo: amostra não tratada, tratada com Ar por 60 minutos e tratada com Ar-10%O₂ por também 60 minutos com e sem SR.

A condição de com e sem SR para com Ar-10%O₂ foi utilizada para demonstrar a diferença observada entre uma situação (sem SR) onde a amostra se torna líquida durante o tratamento devido ao aquecimento e transformações químicas, e a condição onde a amostra permanece sólida durante todo o tratamento (com SR).

Uma das considerações feitas ao analisar as amostras por espectroscopia do infravermelho foi que a pureza do material analisado apresenta grande influência. Dessa forma, como parte do material removido da superfície para análise pode conter uma quantidade significativa de AE não modificado, pequenas alterações nos espectros podem ser consideradas como indicativos de transformações.

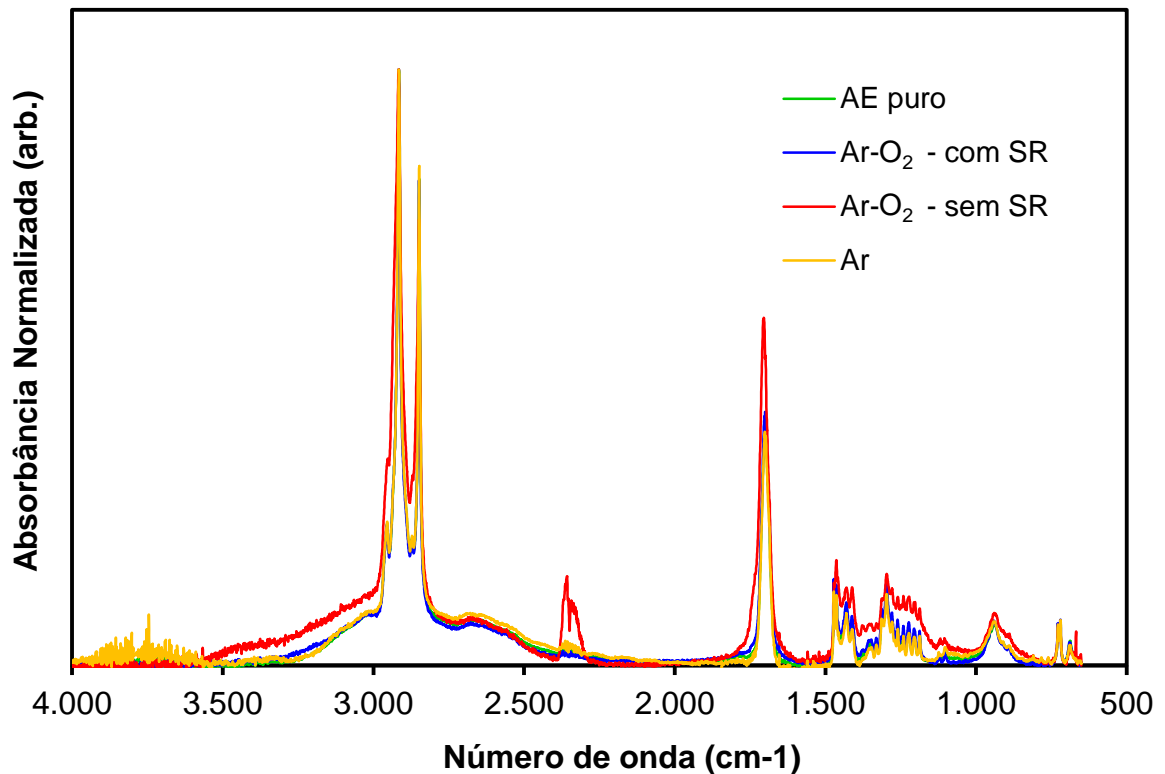


Figura 4.15: espectro do infravermelho para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.

Na Figura 4.15, do espectro geral de infravermelho obtido, só é observada uma ligeira modificação no formato e altura dos picos (normalizados) para a condição de Ar-O₂ sem SR. As amostras expostas ao plasma com Ar e Ar-O₂ com o uso do sistema de resfriamento, apresentam um espectro com comportamento de AE não tratado.

Realizando uma ampliação do espectro da Figura 4.15, nas regiões entre 2000 e 3600 cm⁻¹, mostrado na Figura 4.16, observam-se duas alterações pequenas (A1 e A2) e uma maior (A3) para a amostra que sofreu fusão com Ar-O₂.

O ponto A1, no qual há uma elevação da linha base para a amostra tratada com plasma de Ar-O₂ e sem SR, se refere a uma região característica de formação de funções OH de álcool e que é um dos possíveis produtos da interação do oxigênio atômico com o AE, conforme descreve a Figura 2.11.

No ponto A2 da Figura 4.16 para a amostra tratada com plasma de Ar-O₂ há uma elevação da linha base característica dos ácidos carboxílicos na região de 2900 a 3250 cm⁻¹, mas que não acontece de forma semelhante na região de 2400 a

2850 cm^{-1} e que também é referente a mesma a ligação O-H da função ácida do AE (sendo um pico largo e fraco cobrindo toda a região).

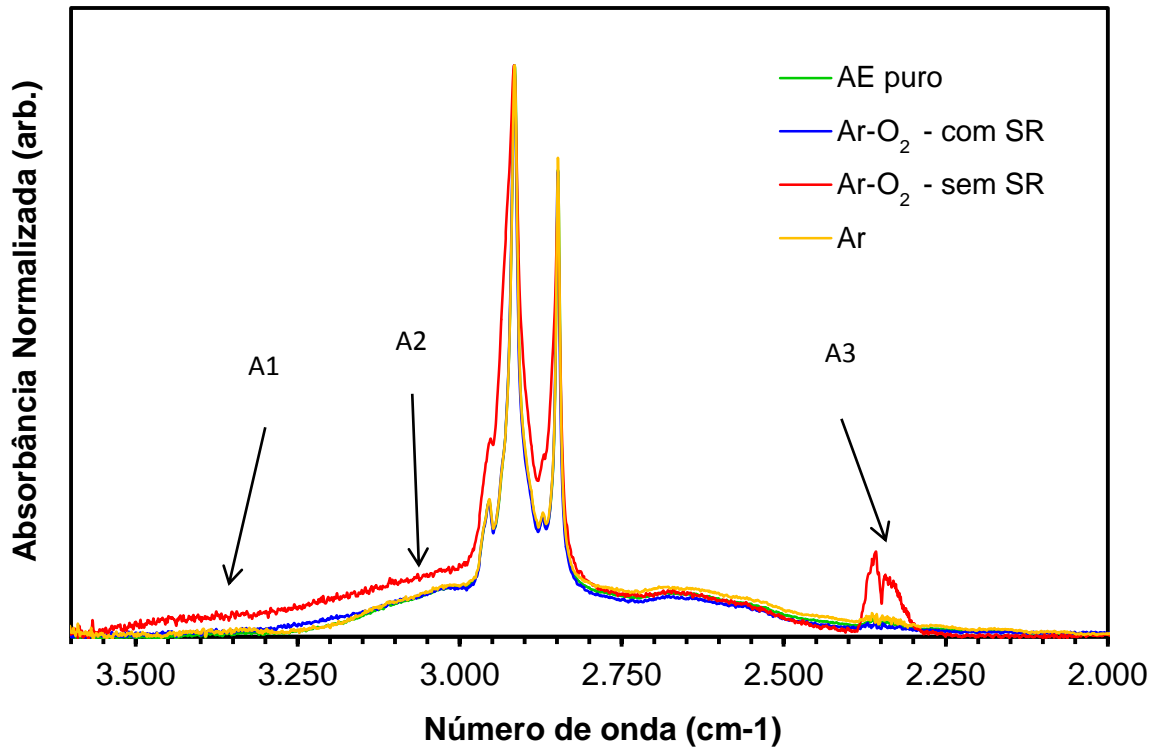


Figura 4.16: espectro do infravermelho normalizado em 2914 cm^{-1} na região entre 2000 e 3600 cm^{-1} para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.

Essa região, exclusivamente acima de 3000 cm^{-1} , pode estar relacionada a formação de alguns tipos de insaturações da cadeia carbônica, mas a baixa intensidade observada não permite uma precisão nesta afirmação.

Essas regiões foram marcadas, pois para as demais condições de tratamento (com Ar e Ar-O₂ com SR) essa região não é visível e para outras amostras analisadas e que sofreram fusão, de trabalhos anteriores utilizando ar ambiente como gás, essas regiões existem e com intensidade significativa, como mostra a Figura 4.17. [104]

Já no ponto A3 da Figura 4.16, e de maneira semelhante para a Figura 4.17, para a amostra tratada com plasma de Ar-O₂, entre 2300 e 2400 cm^{-1} surgiu um pequeno dubleto que pode estar relacionado a presença de CO₂ dissolvido na amostra. Esse efeito aparece preferencialmente nas amostras que sofrem fusão e é um indício da quebra da cadeia carbônica e funcionalização do AE.

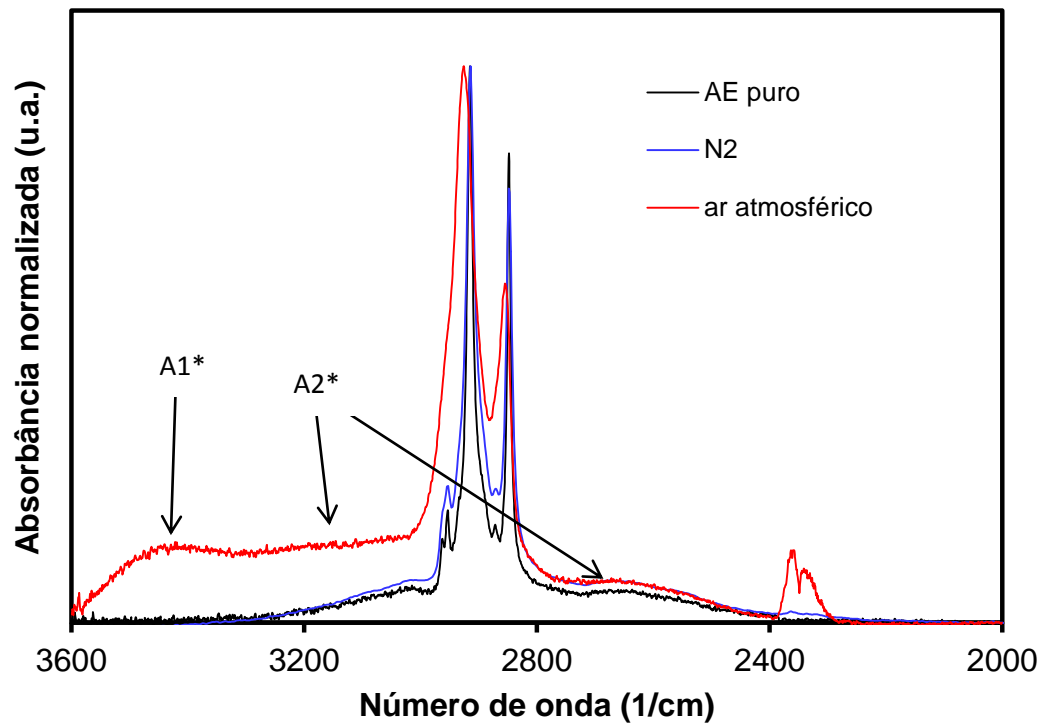


Figura 4.17: espectro do infravermelho normalizado em 2914 cm^{-1} na região entre 2000 e 3600 cm^{-1} para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma de N_2 e ar ambiente, sem SR. Figura adaptada de [104].

Já no ponto A3 da Figura 4.16, e de maneira semelhante para a Figura 4.17, para a amostra tratada com plasma de Ar-O_2 , entre 2300 e 2400 cm^{-1} surgiu um pequeno dubleto que pode estar relacionado a presença de CO_2 dissolvido na amostra. Esse efeito aparece preferencialmente nas amostras que sofrem fusão e é um indício da quebra da cadeia carbônica e funcionalização do AE.

Na Figura 4.18, há duas modificações observáveis entre a amostra que sofreu fusão e as que não sofreram (pontos B1 e B2). O ponto B1, entre 1720 e 1760 cm^{-1} para as amostras tratadas com oxigênio na mistura gasosa, especialmente para a que sofreu fusão, apresenta uma elevação da linha base, onde antes não existia.

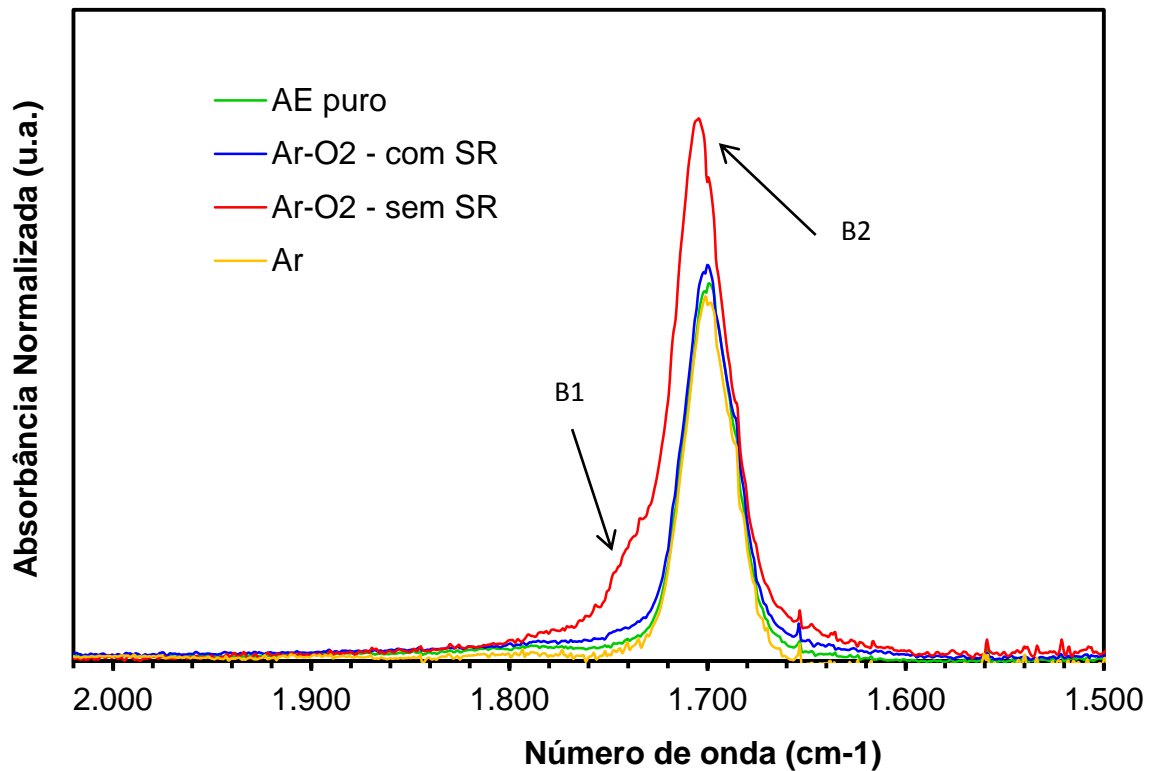


Figura 4.18: ampliação dos espectros de infravermelho normalizado em 2914 cm^{-1} , nas regiões entre 1500 e 2000 cm^{-1} para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.

Essa região do ponto B1 se refere a aparição de carbonila em funções do tipo éster. Para que isso ocorra é necessária a extração do átomo de hidrogênio da função ácida (O-H) e que essa venha a formar ligação com algum outro radical alquila presente na amostra.

No ponto B2 ocorrem dois fenômenos, especialmente para amostra que sofreu fusão sem o SR que são o aumento da intensidade normalizada e o deslocamento de 1700 para aproximadamente 1710 cm^{-1} . Esse dois fenômenos indicam um aumento da densidade de funções ácidas na amostra e a formação de funções com C=O que não apenas de ácidos carboxílicos.

A Figura 4.19 mostra a região entre aproximadamente 650 e 1500 cm^{-1} . Novamente, a única amostra que mostrou alteração no espectro foi aquela que sofreu fusão durante a exposição ao plasma. Nesta amostra, de forma semelhante ao observado na Figura 4.18, a intensidade de todos os picos é elevada em relação as amostras que não sofreram fusão.

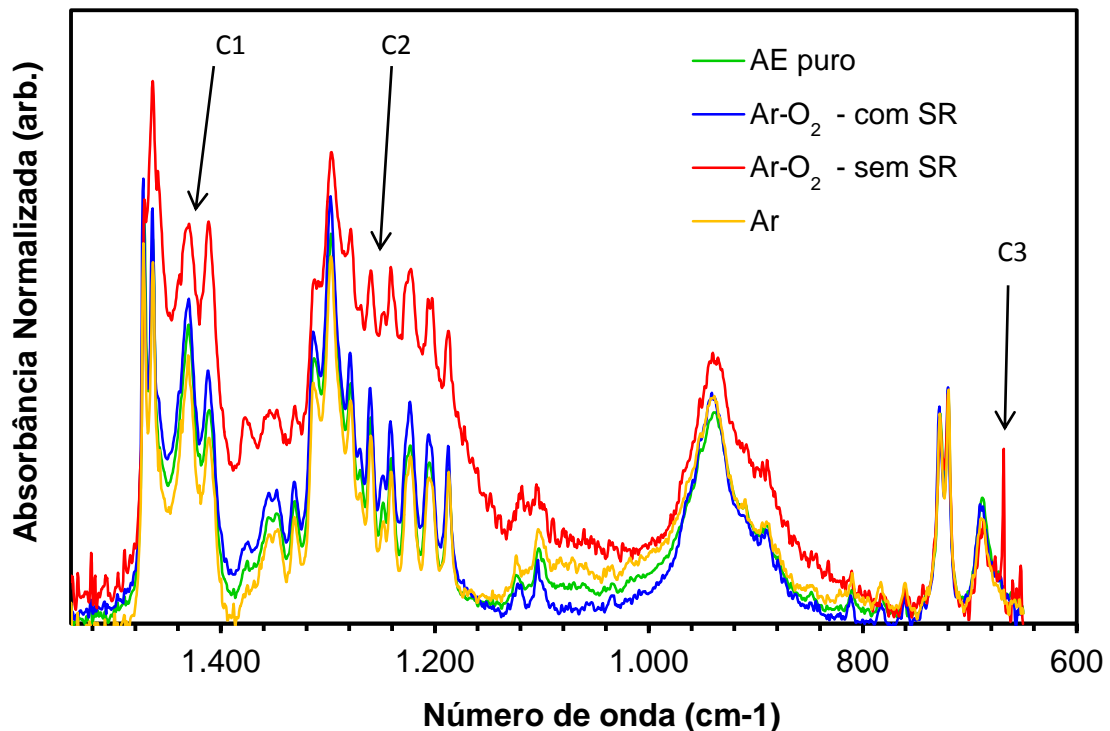


Figura 4.19: ampliação dos espectros de infravermelho normalizado em 2914 cm^{-1} , nas regiões entre 650 e 1500 cm^{-1} para a amostra não tratada e as expostas por 60 minutos de plasma em modo contínuo.

A proporção de altura entre os picos dessa região (C1 em 1433 e 1413 cm^{-1} , C2 em 1298 e 1279 cm^{-1}) também mostra pequenas alterações, que podem ser indicativos de funcionalização do AE com novos tipos de ligações, mas que pela presença de AE não transformado na amostra analisada e a baixa intensidade dos mesmos é dificultada a obtenção de uma conclusão sobre as alterações no espectro. No ponto C3 em 668 há a aparição de um pico pequeno, que também é relacionado ao CO_2 e pode ser indicativo da degradação do AE.

Todos os resultados de infravermelho mostrados aqui indicam que os fatores temperatura e oxigênio são as variáveis que apresentam maior importância em relação à funcionalização do AE no ambiente de plasma, de modo a produzir uma quantidade significativa de espécies modificadas para serem detectadas.

A presença de átomos e moléculas de oxigênio dentro do reator e a manutenção de valores baixos de temperatura, evitando a passagem da amostra para o estado líquido, favoreceram que uma maior quantidade de moléculas de AE

fossem removidas da superfície da amostra. Produzindo assim uma taxa de variação de massa negativa, seja por arrancamento ou por formação de espécies voláteis e deixando uma quantidade não detectável de moléculas modificadas de AE na superfície da amostra.

Quando houve a formação de estado líquido na amostra, permitiu-se que átomos de oxigênio (que possuem facilidade em difundir para o interior da mesma quando em estado líquido) migrassem para o interior destas, gerando alterações na estrutura original do AE.

Porém, como as mesmas se encontram sobre uma camada significativa de outras moléculas, gerou-se um ambiente propício para que diversos tipos de interações ocorressem sem que essas moléculas, agora em um estado fora do equilíbrio, fossem arrancadas da superfície. Dessa forma, permitindo a detecção das mesmas pela técnica de espectroscopia do infravermelho.

4.6.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 4.20 mostra os espectros de RMN de hidrogênio, obtidos para as amostras tratadas com Ar-O₂ e sem SR (devido a ser a única que mostrou alteração no infravermelho).

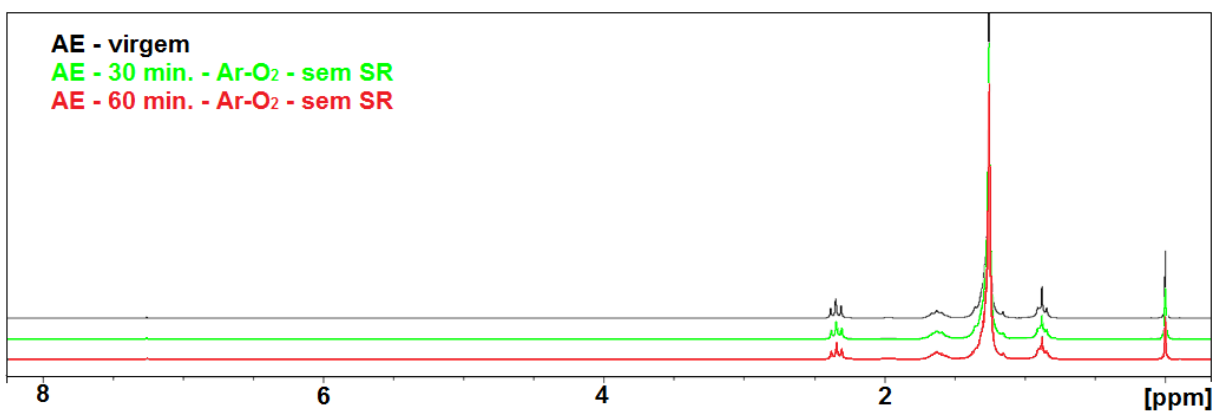


Figura 4.20: espectroscopia de RMN das amostras expostas a plasma de Ar-10%O₂ em diferentes tempos de exposição.

Diferente do observado com a espectroscopia do infravermelho, não foi observada nenhuma modificação nos espectros para as amostras expostas ao plasma de Ar-O₂.

A hipótese levantada para explicar o fenômeno relaciona a pureza do material levado para a análise. Na técnica de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), uma amostra de aproximadamente 5 mg foi posicionada sobre o equipamento para ser medida, enquanto que para a espectroscopia de RMN, foi dissolvida uma quantidade de aproximadamente 70 mg.

Foi observado, que durante a raspagem da superfície da amostra para a realização do FTIR, a remoção de 25 mg de material já era o suficiente para expor as camadas não tratadas do AE. Dessa forma, acredita-se que para a análise de RMN, foi levada para o equipamento uma quantidade significativa de material não modificado e dessa forma, mascarando a aparição das novas funções pela maior intensidade do AE não funcionalizado.

4.6.3 Espectroscopia óptica

A Figura 4.21 mostra o espectro geral entre 650 e 850 nm para ambos os gases Ar e Ar-O₂ onde se encontram a maior parte dos picos de emissão visíveis e de interesse, obtidos pelo espectrômetro.

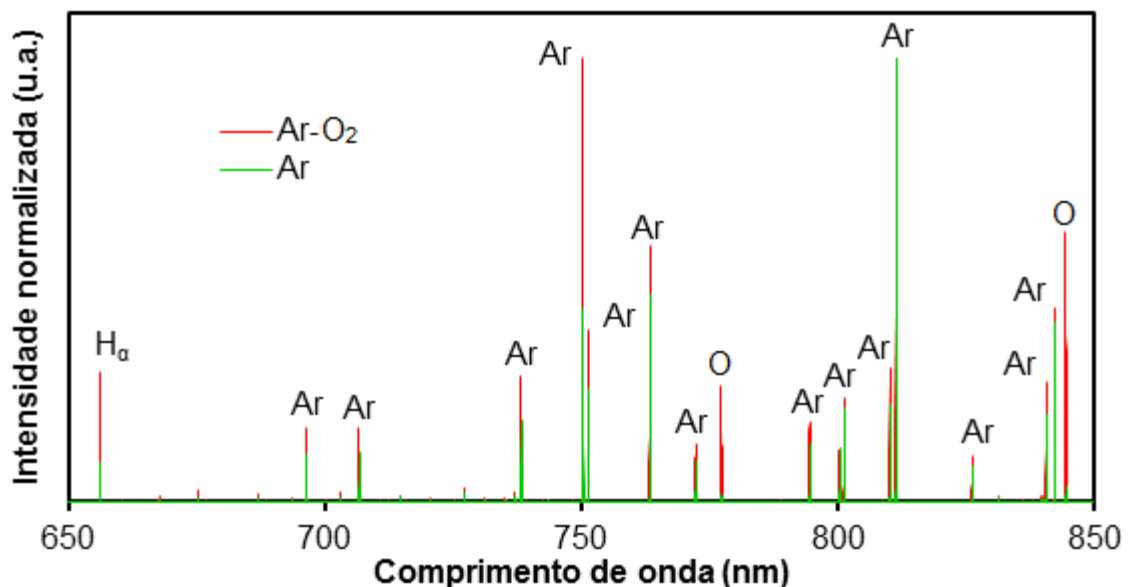


Figura 4.21: espectro de emissão óptica da descarga de plasma na região entre 650 e 850 nm, normalizados pelo pico de emissão mais intensa.

Na Figura 4.21 observa-se para o caso do gás Ar-O₂ a aparição de uma banda de emissão em aproximadamente 777 nm e de um pico em 844 nm característicos de emissões do oxigênio atômico. Outra observação se refere a

mudança do pico de emissão mais intenso, sendo para o Ar puro em 811 nm e para Ar-O₂ em 750 nm, sendo este último também característico do argônio.

A Tabela 4.1 mostra, baseado na Figura 4.21, os principais comprimentos de onda observados para a montagem experimental utilizada.

Tabela 4.1: linhas do espectro de emissão ótica para os átomos e moléculas de interesse.

Comprimento de onda (nm)	Átomo relacionado	Transição relacionada (Configuração)	(termo)
656,20	H	3p → 2s	
675,30	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{5/2})5d → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p	² [_{3/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
696,46	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{1/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
702,98	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})6s → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p	² [_{3/2}] ^o → ² [_{5/2}] ^o
706,70	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
727,15	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{1/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
738,30	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
750,36	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{1/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
751,45	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
763,39	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
772,35	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
777,16	O	2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3p → 2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3s	⁵ P → ⁵ S ^o
777,39	O	2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3p → 2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3s	⁵ P → ⁵ S ^o
777,51	O	2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3p → 2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3s	⁵ P → ⁵ S ^o
794,58	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
800,41	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
801,28	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
810,22	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
811,40	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{5/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
826,24	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{1/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
840,69	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
842,33	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{5/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o
844,53	O	2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3p → 2s ₂ 2p ₃ (⁴ S ^o)3s	³ P → ³ S ^o
852,07	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{1/2})4s	² [_{3/2}] ^o → ² [_{1/2}] ^o
912,24	Ar	3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4p → 3s ₂ 3p ₅ (² P ^o _{3/2})4s	² [_{1/2}] ^o → ² [_{3/2}] ^o

A emissão em 656,2 nm, atribuída ao H_α pode estar relacionada à umidade adsorvida nas superfícies do reator e das paredes da tubulação de gás (extensão maior do que 20 m) e a contaminações oriundas de micro vazamentos que possam existir ao longo do reator e sistema de alimentação de gases.

Foram observadas alterações nas intensidades das emissões para todas as emissões (normalizados para a emissão mais intensa com Ar em 811,4 nm) com alterações na posição da ponta coletora da fibra ótica. Entre as principais

observações está que a maioria das emissões coletadas na entrada do SR se encontram mais intensas do que as obtidas na saída do SR para ambas misturas gasosas.

Três hipóteses são levantadas para essa observação, a primeira relaciona a presença da água utilizada pelo sistema de resfriamento que contém íons dissolvidos, provenientes da fonte utilizada do recurso. A presença destes íons permite a absorção da onda eletromagnética pela água, desta forma reduzindo a energia fornecida para dentro do reator, afetando principalmente a região após o SR.

A segunda hipótese relaciona o resfriamento das paredes do reator, fornecendo uma parede com menor temperatura e mais favorável (menor energia interna) para que íons e moléculas possam sofrer reações de recombinação com liberação de energia (para a parede). Dessa forma reduzindo a densidade de espécies ativas que atinge a saída do SR.

A distância entre a bobina e a região após o SR constituem a terceira hipótese, pois também foi observado, sem o uso do SR que a intensidade da maioria das emissões também é reduzida com a distância da fonte geradora do plasma. Entretanto, a primeira e segunda hipótese levantadas também são consideradas para o efeito observado.

Outra observação relaciona os picos mais intensos, sendo para a condição do sistema padrão com somente Ar, a emissão de 811,4 nm é a mais intensa. Entretanto, ao adicionar 10% de O₂ nas condições do sistema padrão, a emissão mais intensa se torna a de 750,4 nm.

Não foi encontrada uma explicação clara que relacionasse essa troca de emissão mais intensa. Uma hipótese que poderia ser sugerida é de que as espécies responsáveis pela emissão em 811,4 nm estejam sendo consumidas para a excitação e dissociação das moléculas de oxigênio, e que as responsáveis pela emissão em 750,4 nm possuam menor preferência de consumo para as reações mencionadas. Dessa forma, o excesso de espécies que produzem a emissão em 750,4 nm fornecem uma maior leitura pelo espectrômetro nessas condições.

Ao aumentar a pressão do sistema, foi observado um aumento das emissões do oxigênio atômico, chegando, na pressão de 1,5 Torr, a ser observado como pico mais intenso a emissão em 844,5 nm do próprio oxigênio atômico. O aumento da densidade de colisões com o aumento da pressão permitiu esse fenômeno ao fornecer uma condição para a presença de uma maior densidade de

átomos dissociados de oxigênio. A Figura 4.22 mostra as modificações nas intensidades observadas na condição de maior pressão.

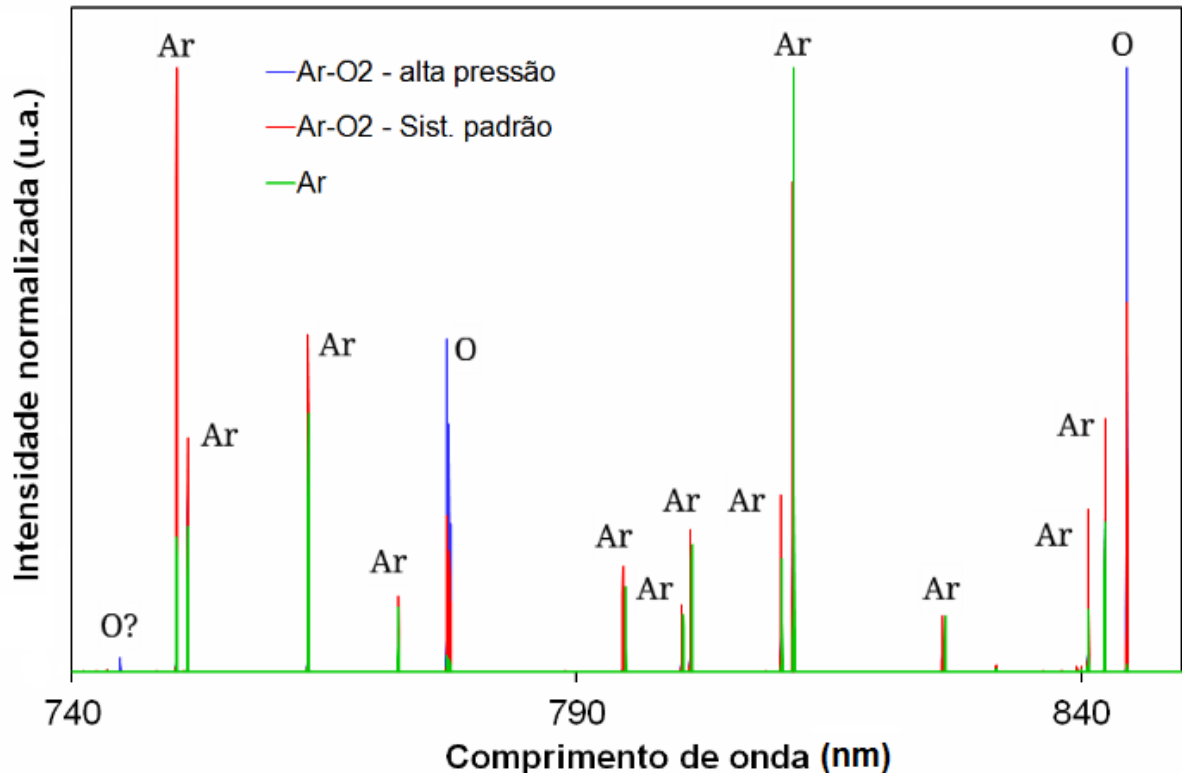


Figura 4.22: espectro de emissão ótica da descarga de plasma na região entre 740 e 850 nm, normalizados pelo pico de emissão mais intensa.

Alterações da potência aplicada pela fonte também produziram alterações nas emissões. Entretanto, as alterações observadas foram ligeiramente diferentes para os dois gases trabalhados.

Com somente Ar, aumentos da potência aplicada produziram aumento da intensidade normalizada (em 811,4 nm) na maioria das emissões, exceto as em 750,4, 751,5 e 912,4 nm. Sendo a maior variação observada para a emissão em 675,3 nm, com um aumento de 1,85 vezes entre as potências aplicadas de 25 e 100 W. Acredita-se que o aumento da potência esteja favorecendo a produção de espécies que produzam as demais emissões, e que estas reduzidas, sejam desfavorecidas ou consumidas com o aumento da potência aplicada.

Entretanto, com Ar-O₂, a emissão em 675,3 nm é a que sofre a maior redução de intensidade para a mesma faixa de aumento da potência aplicada. As emissões de O são as mais favorecidas com o aumento da potência aplicada

enquanto que as demais emissões de Ar são pouco afetadas (menos de 10% de variação entre 25 e 100 W de potência aplicada).

Supõe-se que por a emissão em 675,3 nm partir de um orbital mais energético ($3s_23p_5(^2P^{\circ}_{5/2})5d$) do que as demais emissões de Ar ($3s_23p_5(^2P^{\circ}_{\chi/2})4p$) este seja mais afetado pelo consumo para a dissociação da molécula de oxigênio e pela presença de íons negativos a partir do mesmo.

A única conclusão obtida até o atual momento a partir do espectros de emissão observados e relacionados com o processo de limpeza a plasma, é que dentre as condições de plasma analisadas, aquelas que produziram uma maior intensidade de emissões de oxigênio atômico, porém em baixa pressão (300 mTorr), foram aquelas que demonstraram maiores valores de TVM e assim uma maior eficiência no processo de limpeza.

A presença do sistema de resfriamento levou a uma redução das emissões observadas, entretanto, no caso com o uso de oxigênio na mistura gasosa, o maior tempo de vida das espécies atômicas de oxigênio, (e que permitem a presença de uma pós descarga quimicamente ativa), produzidas antes do SR pode ter favorecido que o plasma em volta da amostra de AE mantivesse a capacidade de degradação do material, sendo assim menos afetado pelo SR.

5. CONCLUSÃO

Foi possível obter degradação do ácido esteárico para a montagem experimental utilizada e avaliar como as variáveis de processo como mistura gasosa, potência aplicada, pressão, fluxo e temperatura da amostra afetam a variação de massa da amostra. Observou-se que para todas as variáveis trabalhadas o uso de oxigênio na mistura gasosa aumenta de maneira significativa a taxa de variação de massa desde que a amostra seja mantida em estado sólido, como no uso do sistema de resfriamento. Incrementos na potência aplicada levaram a aumento da taxa de variação de massa, exceto quando na aparição de estrias, e de maneira mais significativa quando na presença de oxigênio devido a dissociação da molécula do mesmo, sendo a maior potência trabalhada de 100 W a que produziu os maiores valores de taxa de variação de massa. Por outro lado, incrementos na pressão, acima de 300 mTorr, levaram a uma redução da taxa de variação de massa e credita-se esse resultado a diminuição do caminho livre que as espécies carregadas tem para ganharem energia pela fonte, diminuindo de forma geral a densidade e energia das espécies responsáveis por iniciar a degradação do ácido esteárico. Oscilações do fluxo utilizado mostraram que existe para a montagem experimental utilizada um valor ideal desta variável que produz a maior taxa de perda de massa, sendo para o sistema trabalhado o valor de 100 sccm o valor ideal. A manutenção de temperaturas reduzidas e evitar a fusão da amostra mostraram-se de grande importância para manter valores significativos de taxa de variação de massa. As caracterizações mostraram que apenas a amostra que sofreu fusão durante a exposição ao plasma foi a que apresentou alterações na sua estrutura, enquanto para os demais casos foi possível obter consideráveis taxas de perda de massa, utilizado como indicativo da degradação do ácido esteárico, sem mostrar nenhuma alteração estrutural residual. Entretanto ainda existem outras variáveis a serem trabalhadas na montagem experimental e mostra-se necessário a utilização de outras técnicas experimentais de caracterização para melhor elucidar os caminhos reacionais que levam a degradação do ácido esteárico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Petasch, W.; et al.. **Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications**. Surf. Coatings Technol., v. 97, n. 1,-3, pp. 176–181, Dec. 1997. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00143-6.
- [2] Chalk, D. B.. **Classification and Selection of Cleaning Processes**. , in **ASM Handbook vol. 5: Surface Engineering**., ASM International, 1994.
- [3] Belkind, A.; Zarrabian, S.; Engle, F.. **Plasma cleaning of metals: Lubricant oil removal**. Met. Finish., v. 94, n. 7, pp. 19–22, Jul. 1996. DOI: 10.1016/0026-0576(96)81354-7.
- [4] Mafra, M.. **Estudo dos Mecanismos de Limpeza por Plasma: Interação Pós-Descarga Ar-O₂ e Hexatriacontano**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2008. Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/tedesimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=624>, accessed at: 11/2012.
- [5] Belkind, A.; Krommenhoek, S.; Li, H.. **Removal of oil from metals by plasma techniques**. Surf. Coatings Technol., v. 69pp. 804–808, 1994. DOI: 10.1016/0257-8972(94)90257-7.
- [6] Fessmann, J.; Grünwald, H.. **Plasma treatment for cleaning of metal parts**. Surf. Coatings Technol., v. 59, n. 1,-3, pp. 290–296, Oct. 1993. DOI: 10.1016/0257-8972(93)90099-A.
- [7] Ohl, A.; et al.. **Investigation of plasma surface cleaning in planar low-pressure microwave discharges**. Surf. Coatings Technol., v. 74–75pp. 59–62, Sep. 1995. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08221-2.
- [8] Kegel, B.; Schmid, H.. **Low-pressure plasma cleaning of metallic surfaces on industrial scale**. Surf. Coatings Technol., v. 112, n. 1,-3, pp. 63–66, Feb. 1999. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00766-X.
- [9] Korzec, D.. **Cleaning of metal parts in oxygen radio frequency plasma: Process study**. J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., v. 12, n. 2, p. 369, Mar. 1994. DOI: 10.1116/1.579249.
- [10] Korzec, D.; Engemann, J.. **Large area lubricant removal by use of capacitively coupled RF and slot antenna microwave plasma source**. Surf. Coatings Technol., v. 89, n. 1,-2, pp. 165–176, Feb. 1997. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)03093-9.
- [11] Michaelis.. **Dicionário online: verbo “limpar.”**Disponível em: <<http://michaelis.uol.com.br/moderno/portugues/index.php?lingua=portugues-portugues&palavra=limpar>>, acessado em: 02/11/2013.

- [12] Wordreference.. **Dicionário Online: palavra “clean.”**Disponível em: <<http://www.wordreference.com/definition/clean>>, acessado em: 02/11/2013 .
- [13] Bernardelli, E. A.. **Estudo dos Mecanismos de Interação de Plasma de O₂, Ar e Ar-O₂ com Ácido Esteárico.** Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2011.
- [14] Conrads, H.; Schmidt, M.. **Plasma generation and plasma sources.** Plasma Sources Sci. Technol., v. 9, n. 4, pp. 441–454, Nov. 2000. DOI: 10.1088/0963-0252/9/4/301.
- [15] Godyak, V. V. a.. **Nonequilibrium EEDF in gas discharge plasmas.** IEEE Trans. Plasma Sci., v. 34, n. 3, pp. 755–766, Jun. 2006. DOI: 10.1109/TPS.2006.875847.
- [16] Kim, S. S.; Chung, C. W.; Chang, H. Y.. **Theoretical investigation of the evolution of electron energy distribution functions in inductively coupled discharges.** Thin Solid Films, v. 435, n. 1,-2, pp. 72–77, Jul. 2003. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00375-4.
- [17] Edamura, M.; Benck, E. C.. **Effects of voltage distribution along an induction coil and discharge frequency in inductively coupled plasmas.** J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., v. 22, n. 2, p. 293, 2004. DOI: 10.1116/1.1641052.
- [18] Li, H.; et al.. **An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces.** Surf. Coatings Technol., v. 92, n. 3, pp. 171–177, Jul. 1997. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00079-0.
- [19] Kersten, H.; Steffen, H.; Behnke, J. F.. **Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminum contaminated with lubricants.** Surf. Coatings Technol., v. 86–87pp. 762–768, Dec. 1996. DOI: 10.1016/S0257-8972(96)03030-7.
- [20] Bernardelli, E. a.; et al.. **Plasma Etching of Stearic Acid in Ar and Ar-O₂ DC Discharges.** Mater. Sci. Forum, v. 660–661pp. 599–604, Oct. 2010. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.599.
- [21] Strohmeier, B. R.. **The effects of O₂ plasma treatments on the surface composition and wettability of cold-rolled aluminum foil.** J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., v. 7, n. 6, p. 3238, Nov. 1989. DOI: 10.1116/1.576342.
- [22] Mafra, M.; et al.. **Treatment of Hexatriacontane by Ar-O₂ Remote Plasma: Formation of the Active Species.** Plasma Process. Polym., v. 6, n. S1, pp. S198–S203, Jun. 2009. DOI: 10.1002/ppap.200932406.
- [23] Waelbroeck, F.. **Cleaning and conditioning of the walls of plasma devices by glow discharges in hydrogen.** J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., v. 2, n. 4, p. 1521, 1984. DOI: 10.1116/1.572465.

- [24] Steffen, H.; et al.. **Process control of RF plasma assisted surface cleaning.** *Thin Solid Films*, v. 283, n. 1,–2, pp. 158–164, Sep. 1996. DOI: 10.1016/0040-6090(96)08535-5.
- [25] Santos, M. a.; et al.. **Oil removal and nitriding of sintered parts using a DC discharge.** *Surf. Coatings Technol.*, v. 195, n. 2,–3, pp. 198–203, May 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.06.022.
- [26] Santos, M. A. dos; et al.. **Plasma debinding and pre-sintering of injected parts.** *Mater. Res.*, v. 7, n. 3, pp. 505–511, Sep. 2004. DOI: 10.1590/S1516-14392004000300021.
- [27] Silveira, W.. **Extração, Assistida por Plasma, de Ligantes Orgânicos de Peças Produzidas por Injeção de Pós: Estudo da Extração dos Componentes de LMW.** Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Available in: <<http://www.tede.ufsc.br/teses/PCEM0200-D.pdf>>, accessed at: .
- [28] Murillo, R.; Poncin-Epaillard, F.; Segui, Y.. **Plasma etching of organic material: Combined effects of charged and neutral species.** *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, v. 37, n. 3, pp. 299–305, Feb. 2007. DOI: 10.1051/epjap:2007031.
- [29] Mozetič, M.. **Discharge cleaning with hydrogen plasma.** *Vacuum*, v. 61, n. 2,–4, pp. 367–371, May 2001. DOI: 10.1016/S0042-207X(01)00146-4.
- [30] Fozza, A. C.. **Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers.** *Plasmas Polym.*, v. 4, n. 2, pp. 183–206, 1999. DOI: 10.1023/A:1021853026619.
- [31] Holländer, A.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Wertheimer, M. R.. **Polymer oxidation induced by vacuum-ultraviolet emission.** *Surf. Coatings Technol.*, v. 74–75pp. 55–58, Sep. 1995. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08333-2.
- [32] Hong, J.; Martinu, L.. **An Investigation of Plasma-Polymer Interactions by Mass Spectrometry.** v. 7, n. 3, pp. 245–260, 2002. DOI: 10.1023/A:1019938424698.
- [33] Nelea, V.; et al.. **A Comparative Mass-Spectrometric Study of Plasma- and Vacuum Ultraviolet Ablation of Selected Polymers.** *Plasma Process. Polym.*, v. 7, n. 6, pp. 431–444, Mar. 2010. DOI: 10.1002/ppap.200900148.
- [34] Fozza, A. C.; et al.. **Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas.** *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, v. 131, n. 1,–4, pp. 205–210, Aug. 1997. DOI: 10.1016/S0168-583X(97)00154-7.
- [35] Hody, V.; et al.. **Modification of Hexatriacontane by O₂–N₂ Microwave Post-Discharges.** *Plasma Chem. Plasma Process.*, v. 26, n. 3, pp. 251–266, Apr. 2006. DOI: 10.1007/s11090-006-9017-3.
- [36] Wertheimer, M. R.; Fozza, A. C.; Holländer, A.. **Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation.** *Nucl. Instruments*

Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, v. 151, n. 1,–4, pp. 65–75, May 1999. DOI: 10.1016/S0168-583X(99)00073-7.

[37] Belmonte, T.; et al.. **Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines**. Surf. Coatings Technol., v. 200, n. 1,–4, pp. 26–30, Oct. 2005. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.108.

[38] Carey, F. A.. **Organic Chemistry**., 4th ed. Virginia: McGraw Hill, 2000.

[39] George, R. A.; Martin, D. H.; Wilson, E. G.. **The ultraviolet spectra of polyethylene and long-chain paraffins**. J. Phys. C Solid State Phys., v. 5, n. 8, pp. 871–878, Apr. 1972. DOI: 10.1088/0022-3719/5/8/013.

[40] Paoli, M. De.. **Degradação e Estabilização de Polímeros**., 2nd ed. online: revisada, 2008.

[41] Costa, L.; Luda, M.; Trossarelli, L.. **Ultra high molecular weight polyethylene—II. Thermal-and photo-oxidation**. Polym. Degrad. Stab., v. 58pp. 41–54, 1997. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00010-4.

[42] Costa, L.; et al.. **Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide**. Biomaterials, v. 19, n. 7,–9, pp. 659–668, Apr. 1998. DOI: 10.1016/S0142-9612(97)00160-9.

[43] Bracco, P.; et al.. **Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high energy radiation in a low-oxygen environment**. v. 91pp. 2030–2038, 2006. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.003.

[44] Bracco, P.; et al.. **Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high-energy radiation in the presence of oxygen**. v. 91pp. 3057–3064, 2006. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.002.

[45] Rabek, J. F.; Lucki, J.; Rånby, B.. **Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone—I. Reactions with cis-1,4-polybutadiene**. Eur. Polym. J., v. 15, n. 12, pp. 1089–1100, Jan. 1979. DOI: 10.1016/0014-3057(79)90042-9.

[46] Lucki, J.; Rånby, B.; Rabek, J. F.. **Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone—II. Reactions with 1,2-polybutadiene**. Eur. Polym. J., v. 15, n. 12, pp. 1101–1110, Jan. 1979. DOI: 10.1016/0014-3057(79)90043-0.

[47] Gibian, M. J.; Corley, R. C.. **Organic radical-radical reactions. Disproportionation vs. combination**. Chem. Rev., v. 73, n. 5, pp. 441–464, Oct. 1973. DOI: 10.1021/cr60285a002.

[48] Kelley, R. D.; Klein, R.. **Cross disproportionation of alkyl radicals**. J. Phys. Chem., v. 78, n. 16, pp. 1586–1595, Aug. 1974. DOI: 10.1021/j100609a004.

- [49] Hunter, K. C.; East, A. L. L. **Properties of C–C Bonds in n -Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms.** *J. Phys. Chem. A*, v. 106, n. 7, pp. 1346–1356, Feb. 2002. DOI: 10.1021/jp0129030.
- [50] Ratkiewicz, A.. **Kinetics of the C-C bond beta scission reactions in alkyl radicals.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, n. 33, pp. 15037–46, Sep. 2011. DOI: 10.1039/c1cp21229j.
- [51] Scheer, a M.; et al.. **Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids.** *J. Chem. Phys.*, v. 126, n. 17, p. 174301, May 2007. DOI: 10.1063/1.2727460.
- [52] Denifl, S.; et al.. **A detailed study on the decomposition pathways of the amino acid valine upon dissociative electron attachment.** *Eur. Phys. J. D*, v. 60, n. 1, pp. 37–44, Mar. 2010. DOI: 10.1140/epjd/e2010-00060-5.
- [53] Sulzer, P.; et al.. **Detailed dissociative electron attachment studies on the amino acid proline.** *Int. J. Mass Spectrom.*, v. 277, n. 1,–3, pp. 274–278, Nov. 2008. DOI: 10.1016/j.ijms.2008.06.001.
- [54] Liu, J.; Yu, W.; Zhou, C.. **The effect of shear flow on reaction of melt poly(ethylene- α -octene) elastomer with dicumyl peroxide.** *Polymer (Guildf)*., v. 47, n. 20, pp. 7051–7059, Sep. 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.08.013.
- [55] Hody, V.; et al.. **Oxygen grafting and etching of hexatriacontane in late N₂–O₂ post-discharges.** *Thin Solid Films*, v. 506–507pp. 212–216, May 2006. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.016.
- [56] Golub, M. A.; Cormia, R. D.. **ESCA study of poly (vinylidene fluoride), tetrafluoroethylene-ethylene copolymer and polyethylene exposed to atomic oxygen.** *Polymer (Guildf)*., 1989. DOI: 10.1016/0032-3861(89)90315-7.
- [57] Golub, M. A.; Wydeven, T.. **Reactions of atomic oxygen (O(3P)) with various polymer films.** *Polym. Degrad. Stab.*, v. 22, n. 4, pp. 325–338, Jan. 1988. DOI: 10.1016/0141-3910(88)90004-3.
- [58] Belmonte, T.; et al.. **Comparison between hexatriacontane and stearic acid behaviours under late Ar–O₂ post-discharge.** *Surf. Coatings Technol.*, v. 205, n. 2, pp. S443–S446, Jul. 2011. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.041.
- [59] Gray, P.. **Chemistry of free radicals containing oxygen. Part 1 - Thermochemistry of the alkoxy radicals RO and dissociation energies of oxygen bonds.** *Trans. Faraday Soc.*, v. 52, n. 344, p. 344, 1956. DOI: 10.1039/tf9565200344.
- [60] Gray, P.; Williams, A.. **The Thermochemistry And Reactivity Of Alkoxy Radicals.** *Chem. Rev.*, v. 59, n. 2, pp. 239–328, Apr. 1959. DOI: 10.1021/cr50026a002.

- [61] Richardson, W. H.; et al.. **Thermal decomposition of tertiary alkyl peroxides. Substituent effects in peroxide bond homolysis and .beta. scission of alkoxy radicals.** J. Org. Chem., v. 38, n. 25, pp. 4219–4225, Dec. 1973. DOI: 10.1021/jo00964a001.
- [62] Normand, F.; et al.. **Polymer treatment in the flowing afterglow of an oxygen microwave discharge: Active species profile concentrations and kinetics of the functionalization.** Plasma Chem. Plasma Process., v. 15, n. 2, pp. 173–198, Jun. 1995. DOI: 10.1007/BF01459695.
- [63] Kregar, Z.; et al.. **Inductively Coupled RF Oxygen Plasma Studied by Spatially Resolved Optical Emission Spectroscopy.** IEEE Trans. Plasma Sci., v. 36, n. 4, pp. 1368–1369, Aug. 2008. DOI: 10.1109/TPS.2008.920896.
- [64] Cvelbar, U.; Mozetic, M.; Ricard, A.. **Characterization of oxygen plasma with a fiber optic catalytic probe and determination of recombination coefficients.** IEEE Trans. Plasma Sci., v. 33, n. 2, pp. 834–837, Apr. 2005. DOI: 10.1109/TPS.2005.845286.
- [65] Cvelbar, U.; et al.. **Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy.** Vacuum, v. 82, n. 2, pp. 224–227, Oct. 2007. DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.07.016.
- [66] Gomez, S.; Steen, P. G.; Graham, W. G.. **Atomic oxygen surface loss coefficient measurements in a capacitive/inductive radio-frequency plasma.** Appl. Phys. Lett., v. 81, n. 1, p. 19, 2002. DOI: 10.1063/1.1490630.
- [67] Collart, E. J. H.; Baggerman, J. a. G.; Visser, R. J.. **On the role of atomic oxygen in the etching of organic polymers in a radio-frequency oxygen discharge.** J. Appl. Phys., v. 78, n. 1, p. 47, 1995. DOI: 10.1063/1.360630.
- [68] Turns, S. R.. **Thermal Fluid Sciences and Thermodynamics.**, v. 1. London: Cambridge University Press, 2006.
- [69] Mafra, M.; et al.. **Argon-Oxygen Post-Discharge Treatment of Hexatriacontane: Heat Transfer between Gas Phase and Sample.** Key Eng. Mater., v. 373–374pp. 421–425, 2008. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.421.
- [70] Villeger, S.; et al.. **Sterilization of E. coli bacterium in a flowing N₂–O₂ post-discharge reactor.** J. Phys. D. Appl. Phys., v. 36, n. 13, pp. L60–L62, Jul. 2003. DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/102.
- [71] Lee, C.. **Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ high-density plasma discharges.** J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., v. 13, n. 2, p. 368, Mar. 1995. DOI: 10.1116/1.579366.
- [72] Bousquet, a; Cartry, G.; Granier, a.. **Investigation of O-atom kinetics in O₂, CO₂, H₂O and O₂/HMDSO low pressure radiofrequency pulsed plasmas by**

time-resolved optical emission spectroscopy. Plasma Sources Sci. Technol., v. 16, n. 3, pp. 597–605, Aug. 2007. DOI: 10.1088/0963-0252/16/3/020.

[73] Dorai, R.; Kushner, M. J.. **A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges.** J. Phys. D. Appl. Phys., v. 36, n. 6, pp. 666–685, Mar. 2003. DOI: 10.1088/0022-3727/36/6/309.

[74] Akishev, Y.; et al.. **Studies on cold plasma–polymer surface interaction by example of PP- and PET-films.** J. Phys. D. Appl. Phys., v. 41, n. 23, p. 235203, Dec. 2008. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.

[75] Mohr, S.; et al.. **Investigations on the afterglow of a thin cathode discharge in argon at atmospheric pressure.** J. Phys. D. Appl. Phys., v. 43, n. 29, p. 295201, Jul. 2010. DOI: 10.1088/0022-3727/43/29/295201.

[76] Choi, K.; Eom, T.-J.; Lee, C.. **Comparison of the removal efficiency for organic contaminants on silicon wafers stored in plastic boxes between UV/O₃ and ECR oxygen plasma cleaning methods.** Thin Solid Films, v. 435, n. 1,–2, pp. 227–231, Jul. 2003. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00329-8.

[77] Chapman, B.. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching.** Canadá: John Wiley & Sons, 1980.

[78] Bernardelli, E. A.; et al.. **Modification of stearic acid in Ar and Ar-O₂ pulsed DC discharge.** Mater. Res., v. 14, n. 4, pp. 519–523, Dec. 2011. DOI: 10.1590/S1516-14392011005000068.

[79] Falleiro, R. M. M.. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2009. Available in: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000441977&fd=y>>, accessed at: 02/2013.

[80] **Boiling Point Calculator.** Available in: <<http://www.trimen.pl/witek/calculators/wrzenie.html>>, accessed at: 02/2013.

[81] Neil, O.. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.** New Jersey: Whitehouse Station: Merck and Co., 1996.

[82] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; David, J. K.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** London: John Wiley & Sons, 2012.

[83] Bernardelli, E. A.; et al.. **Influence of neutral and charged species on the plasma degradation of the stearic acid.** Mater. Res., v. 16, n. 2, pp. 385–391, Apr. 2013. DOI: 10.1590/S1516-14392013005000008.

[84] Kregar, Z.; et al.. **Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma.** J. Phys. D.

Appl. Phys., v. 42, n. 14, p. 145201, Jul. 2009. DOI: 10.1088/0022-3727/42/14/145201.

[85] Lee, J.-K.; Lee, H.-C.; Chung, C.-W.. **E–H mode transition in inductively coupled plasma using Ar, O₂, N₂, and mixture gas.** Curr. Appl. Phys., v. 11, n. 5, pp. S149–S153, Sep. 2011. DOI: 10.1016/j.cap.2011.04.009.

[86] Kregar, Z.; Vesel, A.. **Monitoring Oxygen Plasma Treatment of Polypropylene With Optical Emission Spectroscopy.** Plasma Sci. IEEE Trans., v. 39, n. 5, pp. 1239–1246, 2011. DOI: 10.1109/TPS.2011.2123111.

[87] Camacho, J. J.; et al.. **Optical emission spectroscopy of oxygen plasma induced by IR CO₂ pulsed laser.** J. Phys. D. Appl. Phys., v. 41, n. 21, p. 215206, Nov. 2008. DOI: 10.1088/0022-3727/41/21/215206.

[88] Fanelli, F.. **Optical Emission Spectroscopy of Argon – Fluorocarbon – Oxygen Fed Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges.** Plasma Process. Polym., v. 6, n. 9, pp. 547–554, 2009. DOI: 10.1002/ppap.200950012.

[89] Vassallo, E.; et al.. **Characterization by optical emission spectroscopy of an oxygen plasma used for improving PET wettability.** Vacuum, v. 84, n. 7, pp. 902–906, Mar. 2010. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.12.008.

[90] Čutić, N.; et al.. **Transition phenomena and striations in inductively coupled radio- frequency plasma studied by optical emission spectroscopy.** pp. 2060–2062, 2007. .

[91] Rothman, L. S.; et al.. **The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database.** J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., v. 96, n. 2, pp. 139–204, Dec. 2005. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2004.10.008.

[92] Rothman, L. S.; et al.. **The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database.** J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., v. 110, n. 9–10, pp. 533–572, Jun. 2009. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.013.

[93] Granier, A.; et al.. **Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition.** Plasma Sources Sci. Technol., v. 12, n. 1, pp. 89–96, Feb. 2003. DOI: 10.1088/0963-0252/12/1/312.

[94] Arefi-Khonsari, F.; et al.. **On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals.** Surf. Coatings Technol., v. 142–144pp. 437–448, Jul. 2001. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01240-3.

[95] Kimura, T.; Kasugai, H.. **Properties of inductively coupled rf Ar/H₂ plasmas: Experiment and global model.** J. Appl. Phys., v. 107, n. 8, p. 083308, 2010. DOI: 10.1063/1.3345084.

[96] Fozza, a. C.; Moisan, M.; Wertheimer, M. R.. **Vacuum ultraviolet to visible emission from hydrogen plasma: Effect of excitation frequency.** J. Appl. Phys., v. 88, n. 1, p. 20, 2000. DOI: 10.1063/1.373618.

- [97] Bibinov, N.; Halfmann, H.; Awakowicz, P.. **Determination of the electron energy distribution function via optical emission spectroscopy and a Langmuir probe in an ICP**. Plasma Sources Sci. Technol., v. 17, n. 3, p. 035004, Aug. 2008. DOI: 10.1088/0963-0252/17/3/035004.
- [98] Zhu, X.-M.; Pu, Y.-K.. **A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 Pa to atmospheric pressure: kinetics of Paschen 1s and 2p levels**. J. Phys. D. Appl. Phys., v. 43, n. 1, p. 015204, Jan. 2010. DOI: 10.1088/0022-3727/43/1/015204.
- [99] Bogaerts, A.; Gijbels, R.. **Numerical modelling of gas discharge plasmas for various applications**. Vacuum, v. 69, n. 1,–3, pp. 37–52, Dec. 2002. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00306-8.
- [100] Bogaerts, A.; et al.. **Plasma diagnostics of an analytical Grimm-type glow discharge in argon and in neon: Langmuir probe and optical emission spectrometry measurements**. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc., v. 50, n. 11, pp. 1337–1349, Sep. 1995. DOI: 10.1016/0584-8547(95)01356-5.
- [104] Farias, C. E., et. al. **Modification of Stearic Acid in Inductively Coupled Radio Frequency Plasma**. In: International Vacuum Congress, 19th, 2013, Paris - França. Anais: Paris, Ed. Iuvsta, p. 160.