

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**DEPOSIÇÃO DE FILMES PROTETORES SOBRE MADEIRA PELA
TÉCNICA DO PLASMA FRIO**

WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

USP/IFSC/SBI



8-2-001460

OK

**São Carlos
2002**

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Magalhães, Washington Luiz Esteves

“Deposição de filmes protetores sobre madeira pela técnica do plasma frio”/
Washington Luiz Esteves Magalhães – São Carlos, 2002

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 82

Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

1.: Madeira Maciça, 2. Plasma frio, 3. Deposição polimérica

I. Título



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12-08-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Alcides Lopes Leão – UNESP

Prof. Dr. Carlito Calil Filho – EESC-USP

Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei – UNICAMP

Prof. Dr. Rogério Pinto Mota – UNESP

À minha dedicadíssima companheira Beth e aos filhos Breno e Tatiana.

Ao meu primeiro professor, para quem a Universidade servia para a universalização de idéias, Washington João Martins Magalhães (*In memoriam*).

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudo e pelo financiamento das pesquisas desta tese.

À Universidade de São Paulo (USP), ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) e mais propriamente ao Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CePOF) por oferecer o que há de melhor em suas instalações.

À Faber Castell na pessoa dos Engenheiros Jairo Capparelli e Eliane Fiorentini pelas amostras de madeira gentilmente cedidas.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) na pessoa do professor Dr. Augusto M. Agnelli e de seus técnicos pela disponibilização de seus equipamentos.

Ao professor Dr. Luiz Orlando Ladeira do Departamento de Física da UFMG pela discussão profícua.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos, especificamente ao laboratório de Metrologia do Prof. Benedito Giacomo e de sua aluna Márcia pelas medidas de rugosidade.

A todos os técnicos do Instituto de Física de São Carlos pela ajuda de inestimável valor, sem a colaboração destas pessoas esta tese não se concretizaria, aqui não vão citados nomes para não correr o risco de cometer o imperdoável erro da ausência de qualquer um deles. Nunca fui tão ajudado por pessoas que apenas tinham o interesse em ver um trabalho de pesquisa obter sucesso.

Ao professor Milton Ferreira de Souza pela confiança e amizade em mim depositada e pelo apoio incondicional nas horas difíceis.

Aos companheiros da agradável jornada percorrida nos últimos quatro anos de convivência no laboratório, pela paciência, dedicação fraterna, ajuda desinteressada,

discussões apaixonadas, e esperança no futuro: Deusdedit Lineu Spavieri Jr., Jean Claude M'Peko, Salete Kiyoka Ozaki, Paulo dos Santos Batista, Márcio Sabino, Cosme Roncon, Inácio Regiani, Renato Romano da Silva, Juliana Yamada, Aurélio Menegon, Marcos César Persegil, Hebert Rosseto.

Aos meus familiares queridos, que de tanto apreço por mim conseguem não se importar com os meus defeitos e me consideram um herói mesmo quando sou a mais vil das criaturas. À Graziela, Grace (ainda não sei porque o pingo pinga!), Thompson Hélio, Hélia Maria Esteves Magalhães e Maria Teresa do Couto o tempo de minha existência não será suficiente para agradecer-lhes.

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas.....	iii
Símbolos	iv
Resumo	vi
Abstract.....	viii
1. Introdução.....	1
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. <i>Escolha do precursor (monômero).....</i>	<i>5</i>
2.2. <i>Formação da descarga luminescente.....</i>	<i>8</i>
2.3. <i>Geometria dos reatores.....</i>	<i>14</i>
3. Material e métodos.....	17
3.1. <i>Materiais empregados.....</i>	<i>17</i>
3.2. <i>Métodos.....</i>	<i>21</i>
3.3. <i>Reator capacitivo de placas planas e paralelas.....</i>	<i>23</i>
3.4. <i>Jato de plasma.....</i>	<i>25</i>
3.5. <i>Reator rotativo para tratamento de pós.....</i>	<i>27</i>
4. Resultados.....	28
4.1. <i>Plasma capacitivo (60Hz).....</i>	<i>28</i>
4.2. <i>Plasma capacitivo (200 kHz).....</i>	<i>37</i>
4.3. <i>Jato de plasma.....</i>	<i>55</i>
4.4. <i>Reator rotativo.....</i>	<i>72</i>
5. Conclusões.....	75
6. Referências.....	79

Lista de figuras

Figura 1-1 – Desenho esquemático das várias camadas da parede uma célula de madeira.-----	2
Figura 2.1-1 – Diagrama simplificado dos processos que ocorrem em uma descarga elétrica luminescente em gases rarefeitos. -----	7
Figura 2.2-1 - Esquema da descarga luminescente DC em gás rarefeito e o perfil do potencial elétrico entre eletrodos.-----	10
Figura 2.2-2 - Distribuição da voltagem no espaço entre eletrodos assimétricos no interior do plasma. -----	14
Figura 2.3-1 - Representação esquemática de arranjos típicos de descargas elétricas em reatores a plasma para deposição polimérica. -----	16
Figura 3.1-1 - Esquema elétrico para operação de um reator a plasma usando um transformador de 60Hz.-----	17
Figura 3.1-2 - Esquema elétrico para determinação da impedância de um reator a plasma quando operado com rf. -----	18
Figura 3.1-3 - Relação entre corrente e tensão no reator para duas distâncias entre eletrodos. A pressão na câmara foi mantida em 0,6 torr com Ar e a frequência em 100 kHz. A cada ponto da curva está indicada a potência absorvida pelo reator. -----	19
Figura 3.3-1 - Foto do reator a plasma do tipo capacitivo. -----	24
Figura 3.3-2 - Esquema do reator de plasma capacitivo com os sistemas de controles de pressão e vazão.-----	24
Figura 3.4-1 - Desenho esquemático do equipamento para geração do jato de plasma. -----	26
Figura 3.5-1 - Esquema do reator rotativo para tratamento de pós por plasma frio.-----	27
Figura 4.1-1 - Morfologia do depósito de 1-buteno por plasma de 60 Hz em substrato de vidro B270 apoiado A) sobre o anodo e B) sobre o catodo. Existem partículas dentro e sobre o filme. -----	30
Figura 4.1-2 - Morfologia por MEV de filme de 1-buteno depositado por plasma sobre superfície de camadas A) S3 e B) primária de madeira maciça. -----	30
Figura 4.1-3 - Medidas dos suplementos dos ângulos de contato entre água e pinus com depósito por plasma de 1-buteno. À esquerda a gota está sobre uma seção reta. À direita a gota está sobre um plano tangencial aos anéis de crescimento. -----	30
Figura 4.1-4 - Variação de umidade em amostras de pinus com e sem tratamento por plasma submetido a ciclos de maior e menor umidade -----	33
Figura 4.1-5 – Absorção de vapor em amostras de madeiras com e sem tratamento com plasma capacitivo 60Hz, submetidas a ambiente com umidade de 22% e 95% alternadamente.-----	34
Figura 4.1-6 - A e B) MEV de corte longitudinal de madeira com orifícios expostos ao plasma de TEOS/O ₂ , C e D) mapeamento de Si da mesma região que A e B, pontos brancos correspondem a regiões com Si. O fluxo dos gases no reator tem o sentido da direita para a esquerda conforme indicado. -----	36
Figura 4.2-1 - Espectro de infravermelho do filme de poli(1-buteno) depositado por plasma frio sobre lâmina de KCl. -----	44
Figura 4.2-2 - MEV de superfície da camada primária de célula de madeira A) sem tratamento, e após B) deposição por plasma de 1-buteno. -----	48
Figura 4.2-3 - MEV de superfície da camada secundária S3 de célula de madeira A) sem tratamento, e após B) deposição por plasma de 1-buteno. -----	48
Figura 4.2-4 - MEV de filme de 1-buteno depositado sobre vidro por plasma capacitivo. -----	49
Figura 4.2-5 - Imagem por MFA de filme de 1-buteno sobre vidro B270. Observa-se que o filme é formado por pequenas esferas com diâmetro aproximado de 17 nm. -----	49
Figura 4.2-6 - Imagem por microscopia de força atômica no modo intermitente de filme convencional de 1-buteno depositado por “casting” com evaporação do solvente a vácuo sobre vidro óptico B270.-----	51
Figura 4.2-7 - MEV de filme de 1-buteno sobre vidro B270 com vista em corte. A) filme com cerca de 2 µm de espessura e boa adesão. B) filme com cerca de 0,5µm de espessura e com problemas de adesão.-----	51
Figura 4.2-8 - Absorbância de filme de poli(1-buteno) depositado por plasma na faixa do ultravioleta e do visível antes e após envelhecimento artificial.-----	52

Figura 4.2-9 - Madeira A) sem tratamento após 50 h de envelhecimento artificial e B) com depósito por plasma de 1-buteno após 50 h de envelhecimento. A dupla seta indica a direção das fibras da madeira. -----	54
Figura 4.3-1 – À esquerda superfície externa ao longo da grã de madeira maciça com depósito de sílica por jato de plasma. A) MEV por elétrons secundários e B) mapeamento de Si da mesma região A. À direita superfície de rasgo feito em madeira maciça exposta a jato de plasma. C) MEV por elétrons secundários e D) mapeamento de Si da mesma região C. 500X. -----	56
Figura 4.3-2 – Absorção de vapor d'água em madeira com e sem tratamento com jato de plasma de 1-buteno. A madeira foi exposta a ambiente com umidade de 22% e 95% alternadamente. À esquerda amostras com dimensões 0,5(T)x2,0(R)x2,0x(L), na madeira tratada os planos ao longo da grã foram expostos ao jato de plasma. À direita amostras com dimensões 0,5(L)x2,0(R)x2,0x(T), na madeira tratada as seções retas foram expostas ao jato de plasma. -	58
Figura 4.3-3 - A) MEV de região não diretamente exposta ao jato de plasma, conforme esquema à direita. B) mapeamento de Si da mesma região que A mostrando que houve pouca deposição de sílica. -----	59
Figura 4.3-4 - A) MEV de superfície de madeira inclinada em relação às fibras após deposição de TEOS/O ₂ por jato de plasma, onde se vê que o lúmen das células ainda estão abertos. B) Mapeamento de Si da mesma região que em A, mostrando que o filme não é contínuo. -----	59
Figura 4.3-5 - A) MEV de corte longitudinal de madeira após deposição de TEOS/O ₂ por jato de plasma. B) Mapeamento de Si da mesma região que em A, mostrando que a penetração no lúmen das células não é muito eficiente. -----	60
Figura 4.3-6 - Mapeamento de Si por EDX em madeira tratada por jato de plasma com diâmetro do jato de 12cm, os pontos brancos correspondem à presença de silício. -----	70
Figura 4.4-1 -Gota de água sobre pó de madeira tratada com plasma de etileno no reator rotativo. O pó ficou repelente e não absorveu a água, todavia muitas partículas de madeira ficaram aderidas à superfície da gota. -----	74

Lista de tabelas

Tabela 4.1-1 - Ângulo de contato entre água e madeira e entre água e vidro. As superfícies foram tratadas com plasma capacitivo de 60Hz e diferentes precursores. -----	32
Tabela 4.1-2 - Condições em que foram obtidas as deposições da tabela 4.1-1, o tempo de exposição foi de 30 min. -----	32
Tabela 4.2-1 - Planejamento fatorial usado para avaliar a influência dos parâmetros de operação do reator no ângulo de contato sobre vidro tratado. + refere-se ao nível alto e – ao nível baixo. ----	38
Tabela 4.2-2 - Planejamento fatorial -----	39
Tabela 4.2-3 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos paralelos às fibras. -----	40
Tabela 4.2-4 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos perpendiculares às fibras. -----	41
Tabela 4.2-5 - Análise elementar de depósito por plasma de 1-buteno e do 1-buteno ideal. O percentual de oxigênio foi obtido por diferença. -----	45
Tabela 4.3-1 - Taxa de deposição de 1-buteno usando plasma capacitivo e jato de plasma.-----	55
Tabela 4.3-2 - Planejamento fatorial com o jato de plasma. -----	61
Tabela 4.3-3 – Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos paralelos às fibras. -----	62
Tabela 4.3-4 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos perpendiculares às fibras. -----	63
Tabela 4.3-5 - Rugosidade ($Ra(\mu m)$) paralela às fibras em amostra sem tratamento e também em amostras usadas no planejamento fatorial para o jato de plasma. As médias são significativamente diferentes no nível de 0,05. 66	66
Tabela 4.3-6 - Correlação entre a rugosidade paralela às fibras e os ângulos de contato paralelo e perpendicular às fibras. -----	66

Símbolos

AC – corrente elétrica alternada

Ar – gás nobre Argônio

d – diâmetro do círculo de molhamento de uma gota d'água sobre substrato

DC – corrente elétrica contínua

EDX ou EDS – técnica de microanálise baseada em detecção de raios-X emitido pela amostra e analisado segundo a energia do fóton emitido

ESCA – análise química por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, também conhecido como XPS

eV – unidade de energia, eqüivale a $1,60 \cdot 10^{-19}$ Joule

FTIR – análise espectroscópica na região do infravermelho usando transformada de Fourier

h – altura da calota esférica de uma gota d'água sobre substrato

KBr – brometo de potássio

L – indica a direção longitudinal em madeira maciça

mA – medida de corrente elétrica, 10^{-3} Ampère

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFA – microscopia de força atômica

MMA – monômero de metil metacrilato ($H_2C=CH-CH_2-CO-O-CH_3$)

mTorr – medida de pressão, $1 \text{ mTorr} \approx 133 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$

n – densidade de partículas dada em número de partículas por cm^{-3}

nm – medida de comprimento, eqüivale a 10^{-9} metro

O₂ – gás Oxigênio

POM – polioximetileno $-(CHO)_n-$

R – indica a direção radial em madeira maciça

RF – rádio frequência

sccm – unidade de medida de vazão mássica para gases (normal centímetro cúbico por minuto)

T - indica a direção tangencial em madeira maciça

T_e – energia cinética do elétron geralmente medida em eV

TEOS – tetra etil ortosilicato ou silicato de etila ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), o nome oficial é tetra(etoxil)silano

θ - ângulo de contato entre gota d'água e o substrato

Resumo

A madeira maciça é um composto polimérico natural que pode sofrer tratamentos para atender a diversas especificações técnicas. Uma característica da madeira é a sua higroscopicidade. A madeira úmida é vulnerável ao ataque de térmitas e fungos, além de perder estabilidade dimensional. Os tratamentos mais usados são a impregnação e/ou o revestimento com tintas e vernizes. Uma técnica promissora para o revestimento de madeira maciça é o plasma frio ou descarga luminescente. Neste trabalho produziu-se plasmas frios através de descargas elétricas luminescentes em gases rarefeitos. Os precursores gasosos usados foram o etileno, acetileno, 1-buteno, e vapor de metil metacrilato e de acetato de vinila. A superfície de madeira maciça tratada por estes plasmas ficaram hidrofóbicas, sendo que os melhores resultados foram alcançados usando 1-buteno como gás precursor. Apesar do tratamento promover repelência à água, a superfície tratada continuou permeável ao vapor d'água. Com o emprego de uma mistura gasosa formada por vapor de TEOS e O₂, foi possível constatar a ineficiência da descarga luminescente capacitiva em revestir o interior de orifícios em madeira. A deposição de filmes finos a partir de plasmas de 1-buteno foi caracterizada, tendo apresentado propriedades distintas do polímero convencional. O filme depositado por plasma apresentou hidrofobicidade, resistência química, insolubilidade em solventes comuns, e resistência contra teste acelerado de intemperismo. A espectroscopia de infravermelho e a análise elementar também revelaram diferenças entre os filmes convencional e depositado por plasma. As reações químicas no plasma podem ser controladas através de ajustes na potência transferida ao reator, pressão da câmara, vazão dos gases, e tempo de exposição à descarga. Com o uso de plasmas menos

energéticos é possível produzir filmes poliméricos com estruturas menos entrecruzadas. Duas técnicas distintas foram testadas neste trabalho: o plasma capacitivo e o jato de plasma. Ambas as técnicas são promissoras em função do baixo nível de vácuo necessário, baixas frequências, pequeno consumo de energia, ausência de poluição e solventes, e o uso de reagentes disponíveis em escala industrial.

Abstract

Solid wood is a natural polymer composite that can be subjected to a wide variety of treatments to make it suitable for specific technical applications. The greatest disadvantage of solid wood is its hygroscopicity. Moist wood is vulnerable to attack by fungi and termites, and loses its dimensional stability. The most widely used treatments for solid wood are impregnation and coating with paint and varnish. A promising future technique for solid wood surface coating is a plasma treatment in a glow discharge. Cold plasmas were produced by electrical glow discharges in a gas medium at reduced pressure. The precursor gases used were ethylene, acetylene, 1-butene, and vapor of vinyl acetate. The treatment caused the solid softwood surface to become hydrophobic; 1-butene-plasma produced the best results. Although the surface plasma treatment resulted in water repellence, permeability to water vapor remained. Using a mixture of tetraethyl orthosilicate vapor (TEOS) and oxygen (O_2) it was possible to investigate the inability of the glow discharge to coat the surface of wood orifices. Deposition of non-conventional polymeric thin films were observed on solid wood substrate after injecting a 1-butene-argon gas mixture into a glow discharge chamber. The deposited film showed water repellence, chemical resistance, insolubility in most common organic solvents and some protection against weathering. Infrared analyses revealed differences between conventional and plasma polymerized 1-butene. Plasma chemistry can be controlled by external conditions of plasma, such as input power, gas flow rate, pressure, and the time of exposure. Using low energetic plasmas the deposited film can be polymer like with a less crosslinked structure. Two different techniques – known capacitive coupled plasma and plasma jet – were tested in this study. Both these techniques

appear promising in view of the low vacuum level and low frequency, low power supply required, the lack of pollutants and solvents, and the use of industrial chemicals.

1. Introdução

Estima-se que a maior parte do universo esteja no estado de plasma, como as estrelas, o espaço sideral e a aurora boreal. O plasma é o quarto estado da matéria e pode-se classificá-lo como quente ou frio. No plasma frio (ou fora do equilíbrio), em que apenas uma pequena porcentagem das moléculas do gás está ionizada, os elétrons estão muito rápidos (quentes) e as demais espécies (moléculas, íons e radicais livres) estão próximas da temperatura ambiente [21].

O plasma frio ou descarga luminescente é uma técnica conveniente para modificar a propriedade da superfície da madeira sem alterar o seu volume. Especificamente, sobre a utilização de plasma frio para tratamento de superfícies de madeira maciça existem quatro trabalhos publicados [2-4,9]. Cho e Sjöblom (1990) [2] trataram madeira com plasma frio na presença de diversas moléculas no estado gasoso (CH_4 , C_2F_4 , O_2 , vapor de hexametildisiloxano e de ácido acrílico) com o objetivo de controlar a hidrofiliabilidade da superfície e melhorar a adesão a tintas. Denes *et al.* (1992) [3] também utilizaram plasma de hexametildisiloxano para obter superfície impermeável hidrofóbica. Denes e Young (1999) [4] utilizaram o mesmo tratamento para conseguir resistência ao intemperismo. Chen Hy e Zavarin (1990) [9] estudaram a permeabilidade ao longo das fibras de madeira maciça tratada com plasma frio.

As células (traqueídeos) longitudinais são os elementos que estão em maior número nas gimnospermas. As paredes das células são formadas por três camadas concêntricas chamadas de primária (P), secundária (S) e terciária (T), veja fig. 1-1. A camada secundária apresenta duas ou três subcamadas S1, S2, e S3, e a terciária pode apresentar rugas. As células do pinus utilizado neste trabalho não apresentam

a camada terciária. Entre células existe uma fina camada, a lamela, que cola as células entre si, para formarem o tecido vegetal da madeira. A espessura da parede celular é formada principalmente pela camada secundária.

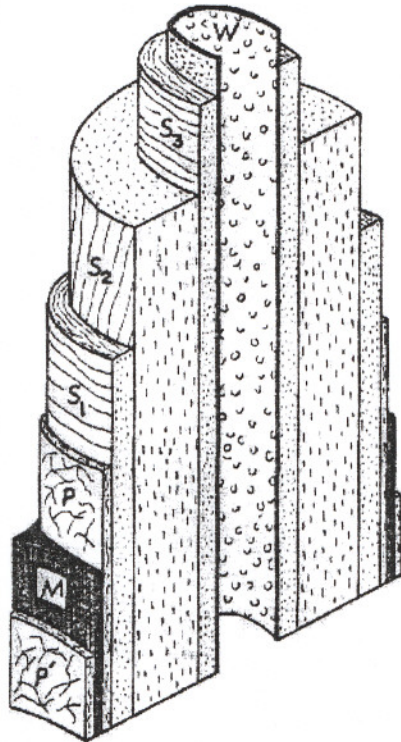


Figura 1-1 – Desenho esquemático das várias camadas da parede uma célula de madeira.

A madeira é um compósito de polímeros naturais formado por três componentes principais, celulose, hemicelulose e lignina. A literatura é vasta em tratamento de polímeros por plasma frio (descarga luminescente). Utiliza-se plasma para depositar filmes com as mais variadas finalidades. Os filmes podem diminuir a permeabilidade a combustíveis [28], a vapor d'água e a água [5,29-31]. Os processos de plasma podem ser usados para a metalização de superfícies de polímeros na indústria automotiva com deposição de metais de alto ponto de fusão (por exemplo, Cr) e ligas de CuAl [32], e para o revestimento com alumina com forte adesão ao substrato [33]. O método também tem sido usado para aumentar a adesão de filmes de SiO_x [34], e para a introdução de grupos químicos específicos

na superfície de polímeros [35-37]. Pode-se depositar filme hidrofóbico [38] e hidrofílico, e estes filmes podem aumentar a resistência à chama de fibras [39]. Pode-se também modificar superfícies de lâminas [40] e membranas [41], celulose [42] e papel [43], aumentar a adesão [44,45] e a compatibilidade entre polímeros [46], funcionalizar e orientar moléculas da superfície [47] e produzir filmes finos de polímeros [48]. Outra possibilidade é a implantação iônica em polímeros para alterar propriedades elétricas, ópticas e químicas [49], separar gases [50], melhorar propriedades tribológicas [51], e modificar a energia superficial [40,52].

A técnica da descarga luminescente em gases rarefeitos [7-8], é apropriada para a modificação da superfície dos materiais sem alterar o seu interior [1,5]. Existem aplicações em que a madeira maciça poderia ser usada devido as suas características de biodegradação, boa relação resistência mecânica / peso, aparência, etc., entretanto a sua hidrofiliabilidade, baixa dureza da superfície, e baixa resistência ao intemperismo impedem o seu emprego [6]. Através da técnica do plasma frio pode-se alterar as características da superfície da madeira maciça [2-3,9] e também do pó de madeira. Com o uso desta técnica, pode-se tanto aumentar como diminuir a energia superficial da madeira [2], pode-se também depositar filmes orgânicos ou inorgânicos, transparentes ou não, com alta adesão. Os filmes inorgânicos transparentes podem ser uma alternativa para a proteção contra o intemperismo [4]. Pó de madeira tratado com depósito de filme orgânico pode diminuir a absorção de água em compósito com polímero termoplástico [10].

Durante este trabalho construiu-se três aparatos para aplicação da técnica do plasma frio: o reator de placas planas paralelas (figura 3.3-1), o jato de plasma [11-13] (figura 3.4-1), e o reator rotativo [14-15] (figura 3.5-1). O reator de placas

paralelas e o jato de plasma foram usados para tratamento de superfícies planas de sólidos. Inicialmente construiu-se um jato de plasma com dimensões reduzidas para testar o seu funcionamento. No momento encontra-se em fase de testes um outro jato de plasma que possibilita o tratamento de corpos de prova maiores.

O reator rotativo foi construído para tratamento de pós.

O **objetivo** deste trabalho foi além de construir os equipamentos de plasma frio, modificar a superfície de madeira maciça com deposição de filme sólido pela técnica do plasma frio. O filme depositado deverá apresentar maior adesão que as tintas e os vernizes e tornar hidrofóbica a superfície da madeira. Outras características que o filme deveria apresentar foram uma maior dureza que os polímeros convencionais, e uma melhor resistência contra UV e agentes químicos.

Neste trabalho vários processos e equipamentos são inteiramente novos, dentre eles destacamos:

- O uso de plasma com baixa frequência para tratar madeira, o que implica em equipamentos de baixo custo.
- O emprego de TEOS como precursor no revestimento de madeira.
- O emprego de 1-buteno como precursor para deposição filmes amorfos de carbono hidrogenado ($a\text{-C:H}$) e sua caracterização microscópica.
- O jato de plasma operado a 60 Hz.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Escolha do precursor (monômero)

A polimerização por plasma, sob a forma de filmes ou pó, ocorre sobre superfícies em contato com uma descarga luminescente em gases orgânicos ou organometálicos [7].

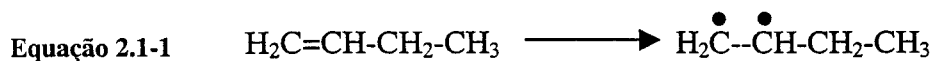
O precursor pode ser introduzido nos reatores como uma carga (a baixa pressão) anteriormente à descarga. Todavia, na maioria dos processos de revestimento usados na indústria, o precursor flui continuamente no reator ao mesmo tempo em que se processa a descarga. Durante a descarga o precursor é inteira ou parcialmente transformado em polímero, sendo que os subprodutos gasosos ou as moléculas que não reagiram são continuamente bombeados para fora do reator [7].

A descarga luminescente é formada por exposição do monômero gasoso a baixa pressão (<1330 Pa) a um campo elétrico. A energia do campo elétrico é transferida aos elétrons livres que colidem com as moléculas do gás, os eletrodos e as outras superfícies. Os choques inelásticos dos elétrons com as moléculas geram mais elétrons e também íons, radicais livres e moléculas no estado excitado. Apesar do grau de ionização ser baixo, tipicamente entre 10^{-5} e 10^{-7} , as partículas carregadas determinam a taxa de deposição e a estrutura química do filme polimérico depositado. Todos os fragmentos (átomos, íons, radicais) são muito reativos entre si e com as superfícies expostas ao plasma. Os elétrons adquirem energia média entre 1 e 10 eV, sendo que alguns elétrons tem energia muito superior à média. 1 eV equivale a uma temperatura de 11.600 K, entretanto os elétrons não entram em equilíbrio térmico com as moléculas do gás por terem uma

massa muito pequena. Desta forma, a temperatura das moléculas do gás é próxima à temperatura ambiente e não ocorre degradação térmica dos reagentes e produtos da reação [7].

A polimerização por plasma envolve reações entre as espécies do plasma, entre o plasma e a superfície, e entre as espécies da superfície. Apesar de vários mecanismos de reação terem sido propostos, o mais aceite é o do radical livre [7,30]. Dois tipos de reações podem ser postulados: polimerização por radical livre convencional e polimerização por estado de plasma.

A polimerização por radical livre convencional é aquela em que o plasma induz a polimerização de moléculas através de suas ligações insaturadas. O radical livre é formado nas ligações duplas ou triplas, veja equação 2.1-1.



A polimerização por estado de plasma depende da presença de elétrons e outras espécies com energia suficiente para quebrar qualquer ligação química (veja equação 2.1-2 e também fig 2.1-1). Os produtos da decomposição recombina-se por reações de terminação por radical livre. Isto permite a polimerização de monômeros não convencionais como os alcanos saturados e o benzeno.



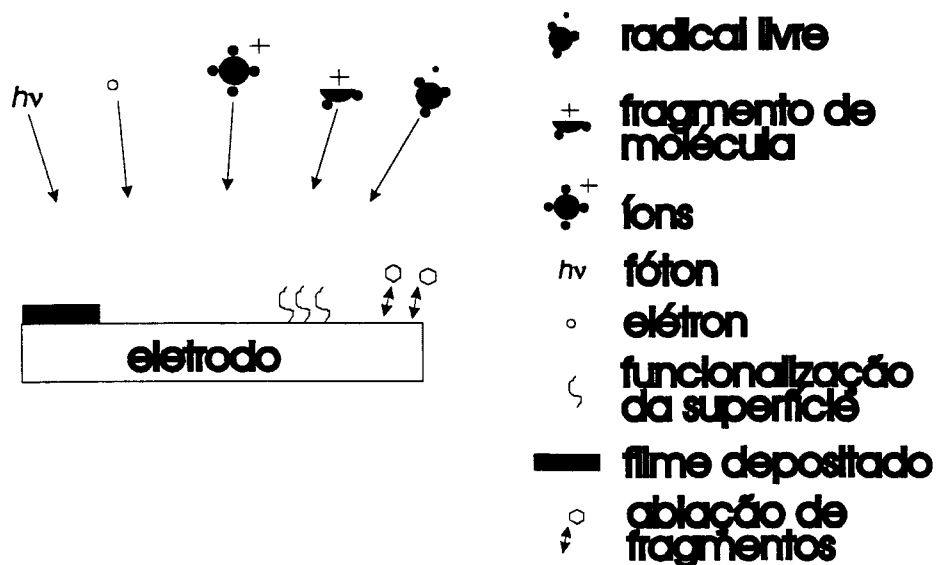


Figura 2.1-1 – Diagrama simplificado dos processos que ocorrem em uma descarga elétrica luminescente em gases rarefeitos.

Por analogia com a polimerização convencional, os reagentes gasosos ou vapores que são alimentados no plasma são freqüentemente chamados de monômeros. Todavia, estritamente falando este termo não é apropriado, uma vez que não ocorre repetição de uma estrutura ou de uma unidade monomérica.

As classes mais comuns de substâncias empregadas na polimerização por plasma são [7]:

1- Hidrocarbonetos. Não é necessário que contenham grupos polimerizáveis de maneira convencional. Etano, metano e ciclohexano podem ser polimerizados por plasma embora a uma taxa menor que acetileno, etileno e benzeno.

2- Hidrocarbonetos contendo grupos polares. Estes podem ser usados para formação de filmes com maior polaridade que usando apenas hidrocarbonetos comuns. Como exemplos neste grupo pode-se citar piridina, vinil piridina e alil amina. Além do mais, pode-se usar N_2 e/ou H_2O

como comonômero com um hidrocarboneto, particularmente acetileno, para se conseguir um filme hidrofílico.

3- Fluorcarbonos. Estes monômeros são largamente estudados por várias razões, como a possibilidade de se obter revestimentos aderentes fluorados. Na indústria de microeletrônica é muito usado tanto para deposição como para erosão. A alta eletronegatividade do flúor resulta na facilidade da interpretação dos espectros de ESCA, permitindo a obtenção de informações sobre a estrutura do polímero mais facilmente.

4- Monômeros contendo silício. Nesta categoria estão os siloxanos e silazanos lineares ou cíclicos, assim como os silanos.

5- Organometálicos. Nesta categoria estão os organometálicos voláteis com os seus vapores sendo introduzidos no plasma. Outra possibilidade é o uso combinado de monômero com metal atômico. O metal atômico é obtido com uma fonte de evaporação ou por "sputtering". O resultado é um filme polimérico contendo metal. Na maioria dos casos há formação de agregados de metal no polímero sem ligações químicas entre o metal e o carbono.

2.2. Formação da descarga luminescente

As descargas luminescentes são geradas pela transferência de potência de um campo elétrico aos elétrons. O mecanismo desta transferência dependerá da frequência do campo de ativação da descarga [7].

Uma descarga luminescente DC apresenta uma série de zonas claras e escuras como mostradas na figura 2.2-1 e amplamente reproduzida na literatura. A

maneira pela qual a descarga luminescente progride em um gás a baixa pressão usando uma fonte DC de alta impedância é como segue [21]. Uma pequena corrente flui primeiramente devido ao pequeno número inicial de portadores de carga no sistema. À medida que a voltagem aumenta, energia suficiente é transferida às partículas carregadas para criarem mais portadores. Isto ocorre através de colisões de íons com o catodo, o qual libera elétrons secundários, e por impacto de elétrons com espécies neutras do gás com formação de íons. Com a multiplicação da carga, a corrente aumenta rapidamente, mas a voltagem, limitada pela impedância da fonte, permanece constante. Este regime é conhecido como descarga Townsend. Um grande número de elétrons e íons é criado através de avalanche. Eventualmente, quando o número de elétrons gerados produz íons suficientes para regenerar o mesmo número inicial de elétrons, a descarga torna-se auto-sustentada. O gás começa a luminescer e a voltagem cai, acompanhada por crescimento brusco da corrente. Neste estado ocorre a descarga normal. Inicialmente o bombardeio do catodo por íons não é uniforme, mas sim concentrado nas quinas do catodo ou em outras irregularidades da superfície. À medida que mais potência é aplicada, o bombardeio aumenta espalhando-se por toda a superfície do eletrodo, até que uma densidade de corrente aproximadamente uniforme é alcançada. Um aumento posterior na potência resulta em níveis mais altos de voltagem e corrente. Este é o regime de descarga anormal. Com altas correntes, ocorre a propagação de arcos de baixa voltagem.

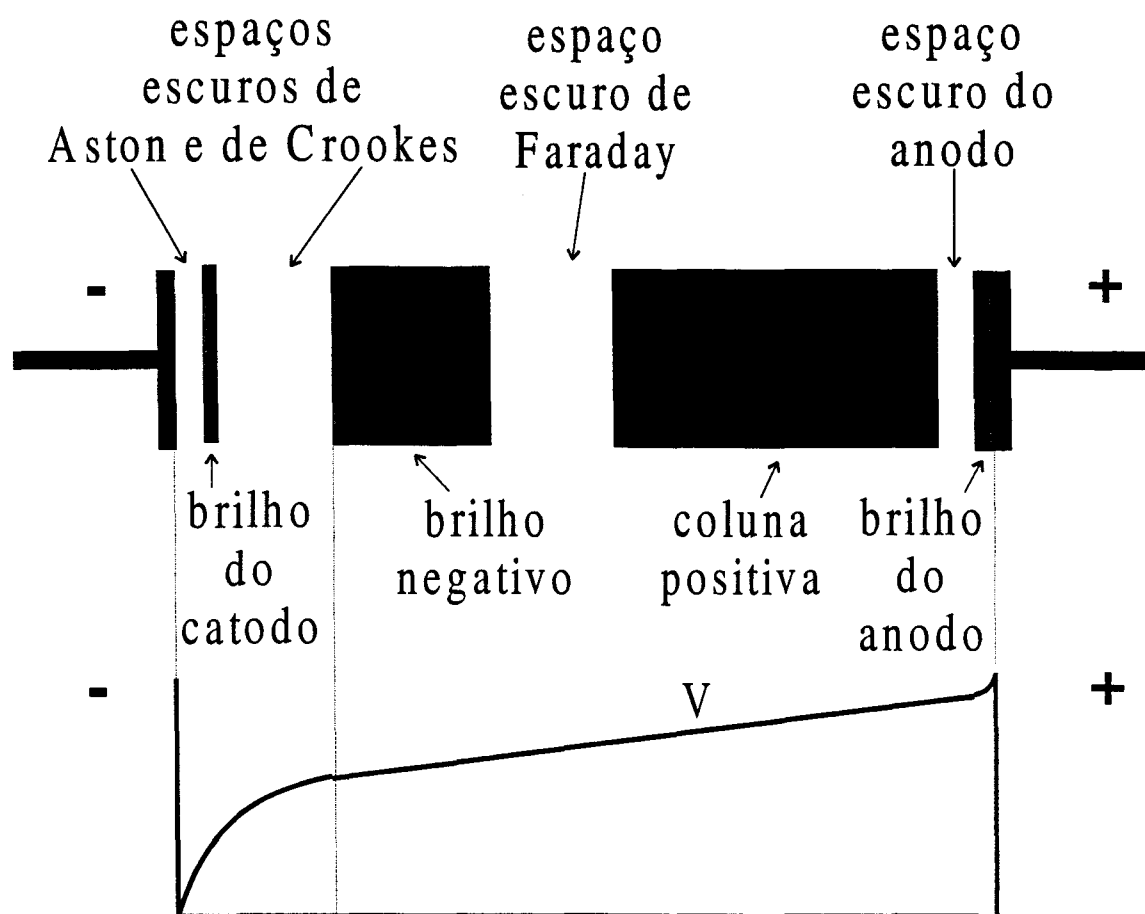


Figura 2.2-1 - Esquema da descarga luminescente DC em gás rarefeito e o perfil do potencial elétrico entre eletrodos.

A maior parte da queda de potencial entre eletrodos está concentrada numa zona que consiste do espaço escuro de Aston, o brilho do catodo e o espaço escuro de Crookes. A espessura desta zona é aproximadamente igual ao livre caminho médio dos elétrons vindos do catodo antes de colidirem para formação dos íons. Na camada altamente luminosa, chamada de brilho do catodo, a luz emitida depende da incidência de íons e do material de que é feito o catodo. Na região de brilho do catodo ocorre a neutralização dos íons positivos. Elétrons secundários começam a ser acelerados para longe do catodo e colidem com espécies neutras do gás um pouco além do catodo. Após a região de brilho do catodo começa o espaço escuro de Crookes, uma região onde ocorre quase toda a diferença de potencial aplicada.

No espaço escuro as espécies positivas (íons) do gás são aceleradas em direção ao catodo. A próxima região distinta é o brilho negativo, onde os elétrons acelerados adquirem energia suficiente para a ionização das espécies neutras do gás. Não apenas os íons são formados nesta região, mas também as moléculas em estado excitado, os íons negativos e os radicais livres. Além desta região está o espaço escuro de Faraday e em seguida a coluna positiva.

A coluna positiva pode ser considerada como um condutor de corrente entre a região de brilho negativo e o anodo. A corrente é devida principalmente aos elétrons oriundos da região de brilho negativo e do espaço escuro de Faraday. Esta região é bastante uniforme, mas não é essencial para a preservação da descarga, podendo até ser extinta com o aumento da pressão ou a diminuição das dimensões do reator.

A característica importante de uma descarga DC é que na região de brilho negativo a concentração de íons, elétrons e outras espécies ativas é maior que na região da coluna positiva. A região de brilho negativo é também associada com um bombardeamento intenso do catodo por íons com alta energia. A consequência disto é que a deposição polimérica por plasma DC é observada preferencialmente no catodo.

O plasma é um conjunto de partículas carregadas movendo-se aleatoriamente, que na média são eletricamente neutras [8]. No plasma a força motora é elétrica, sendo que as colisões entre as partículas carregadas e as moléculas neutras do gás são importantes. Nas fronteiras do plasma as perdas na superfície são significativas. A ionização das espécies neutras mantém o plasma em estado estacionário, e os elétrons não estão em equilíbrio térmico com os íons.

Existem dois importantes tipos de descargas: a baixa e a alta pressão [8]. As descargas a baixa pressão são caracterizadas por terem a temperatura dos elétrons (T_e) entre 1 e 10 eV, a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons, e a densidade de partículas (n) está entre 10^8 e 10^{13} cm^{-3} . Nas descargas a alta pressão $T_e \approx 0,1-2$ eV, os elétrons estão em equilíbrio térmico com os íons, e $n \approx 10^{14}-10^{19}$ cm^{-3} .

Nas descargas a baixa pressão apesar do número de elétrons e íons serem 5 ordens de grandeza menores que de espécies neutras, são as partículas carregadas que mantêm a descarga e o processo [8]. Como a temperatura (velocidade) dos elétrons é muito superior à temperatura dos íons, são os elétrons que dissociam as espécies do gás criando radicais livres e os precursores da deposição necessários para a reação química na superfície. Os elétrons também ionizam o gás formando os íons positivos que bombardearão as superfícies. No caso do uso da técnica do plasma frio para deposição de filmes sólidos, o bombardeio de íons pode aumentar ou inibir a taxa de reação química na superfície, e arrancar (“sputter”) ou implantar espécies na superfície.

Os plasmas estão ligados às superfícies através de uma fina camada positivamente carregada, chamada bainha [8]. Como os elétrons são muito mais rápidos que os íons, os elétrons do plasma são perdidos para as paredes próximas. Assim, nesta fina região há um excesso de cargas positivas, criando um campo elétrico.

A geração e a manutenção de uma descarga requer uma fonte de energia para produzir a ionização [53]. O uso de uma fonte DC necessita de eletrodos condutores porque os isolantes podem se carregar e pôr fim à descarga. O uso de

uma fonte AC pode evitar este problema uma vez que as cargas que se acumularem durante a metade de um ciclo podem ser neutralizadas por bombardeio de elétrons no próximo ciclo. Entretanto, a frequência convencional de 60 Hz não é muito usada porque o tempo para se carregar um isolante é muito menor que a metade do ciclo da fonte AC. Nestas circunstâncias, a descarga estará desligada na maior parte do tempo. Uma frequência entre 50 e 100 kHz é suficiente para manter a descarga contínua. Uma descarga RF comporta-se qualitativamente igual a uma descarga DC. Em baixas frequências os íons podem acompanhar o campo elétrico e a descarga será semelhante a uma descarga DC. Em altas frequências os íons não mais acompanham o campo elétrico mas responderão à sua média no tempo. Em frequências acima de 500 kHz, a metade do ciclo é tão curta que todos os elétrons e os íons estarão confinados no espaço entre os eletrodos. Isto reduz significativamente a perda de partículas carregadas do sistema, diminuindo a voltagem necessária para manter a descarga. Como as colisões com geração de elétrons e íons estão todas confinadas entre os eletrodos, não há necessidade do contato dos eletrodos com o plasma. Assim, os plasmas de RF podem ser iniciados e mantidos com os eletrodos colocados externamente ao reator.

Em sistema capacitivo assimétrico, como o mostrado na figura 2.2-2, com o eletrodo quente sendo pequeno comparado à área aterrada (anodo), um potencial negativo DC desenvolve-se no eletrodo ligado à fonte [8, 22, 54]. Este potencial é ligeiramente menor que a metade da voltagem pico a pico da fonte.

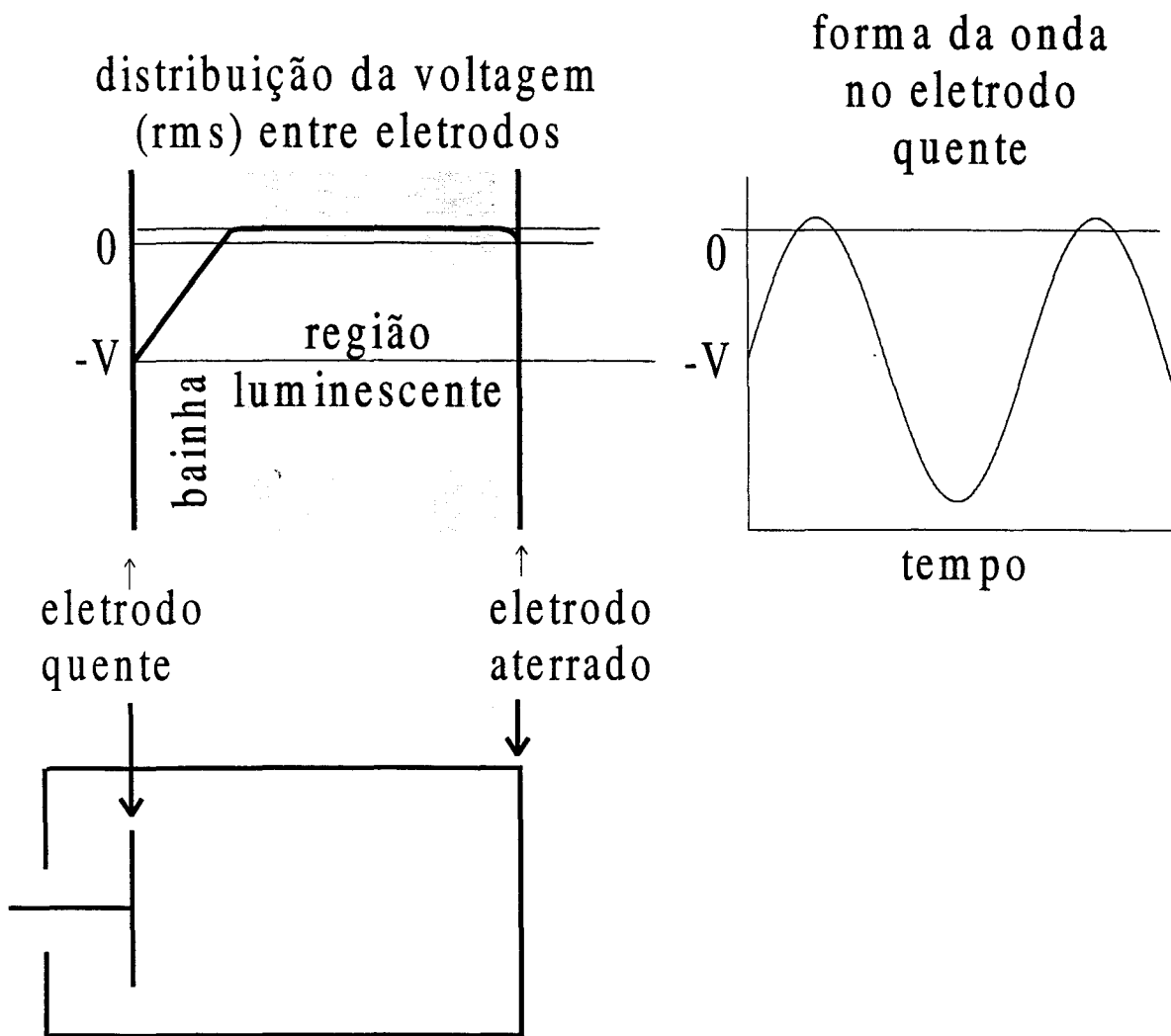


Figura 2.2-2 - Distribuição da voltagem no espaço entre eletrodos assimétricos no interior do plasma.

2.3. Geometria dos reatores

Para a polimerização por plasma pode-se usar fontes de potência com frequências desde 0 (DC) até gigahertz (microondas) [11]. Para se empregar fontes de potência com baixa frequência é necessário o uso de eletrodos internamente ao reator. Com altas frequências pode-se usar eletrodos externos ou mesmo espiras externas ao reator. Combinações típicas de descargas e reatores estão mostradas na figura 2.3-1.

O uso de eletrodos internos possui a vantagem de poder ser usada qualquer frequência. A descarga luminescente é preferencialmente localizada entre os eletrodos. Quando usando eletrodos internos, a melhor descarga é obtida com pressões acima de 0,1 Torr. À medida que a pressão vai diminuindo, a descarga espalha-se para além da região entre eletrodos. Em baixa pressão (<0,02 Torr), a descarga ocorre preferencialmente fora do espaço entre eletrodos e o sistema torna-se ineficiente para deposição de polímeros. Para confinar o plasma entre os eletrodos em baixa pressão é necessário o uso de campo magnético. Sob condições típicas, a deposição de polímero ocorre principalmente na superfície dos eletrodos. Com o uso de altas frequências a deposição tende a acontecer fora dos eletrodos, sendo então melhor colocar o substrato na região entre os eletrodos e não apoiado sobre o eletrodo.

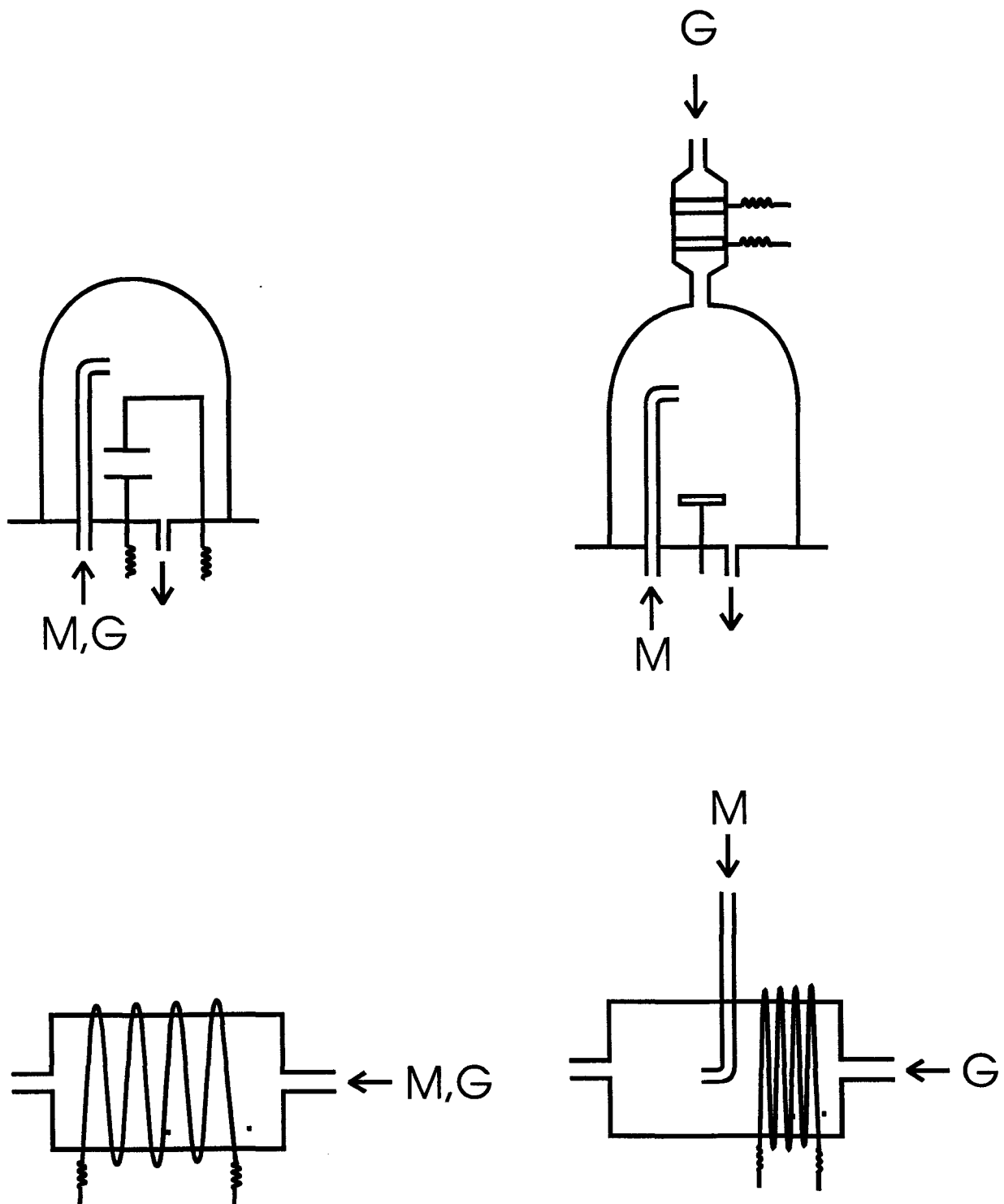


Figura 2.3-1 - Representação esquemática de arranjos típicos de descargas elétricas em reatores a plasma para deposição polimérica.

3. Material e métodos.

3.1. Materiais empregados.

Foram obtidas descargas usando-se um transformador de 15 kV, 60 Hz e 30 mA. Com altas tensões é possível obter-se descargas elétricas em qualquer gás. O uso de Argônio (Ar) facilita a descarga elétrica, mas mesmo assim ainda precisa-se encontrar o ponto de operação do reator que dependerá de diversos fatores como: pressão, tipo de gás, distância entre eletrodos, potência.

Com a introdução de Ar no reator, preferiu-se um outro transformador de 2 kV, 60 Hz e 2 A, assim pode-se aumentar a corrente entre os eletrodos do reator sem problemas com o casamento de impedância. O esquema elétrico é simples, porém eficiente e permite a medição da diferença de potencial e corrente elétrica no reator. A potência transmitida ao reator é controlada por um transformador variador de voltagem que controla a tensão de entrada no transformador de 60 Hz. O circuito da figura 3.1-1 mostra o sistema usado para se medir a tensão e a corrente no reator.

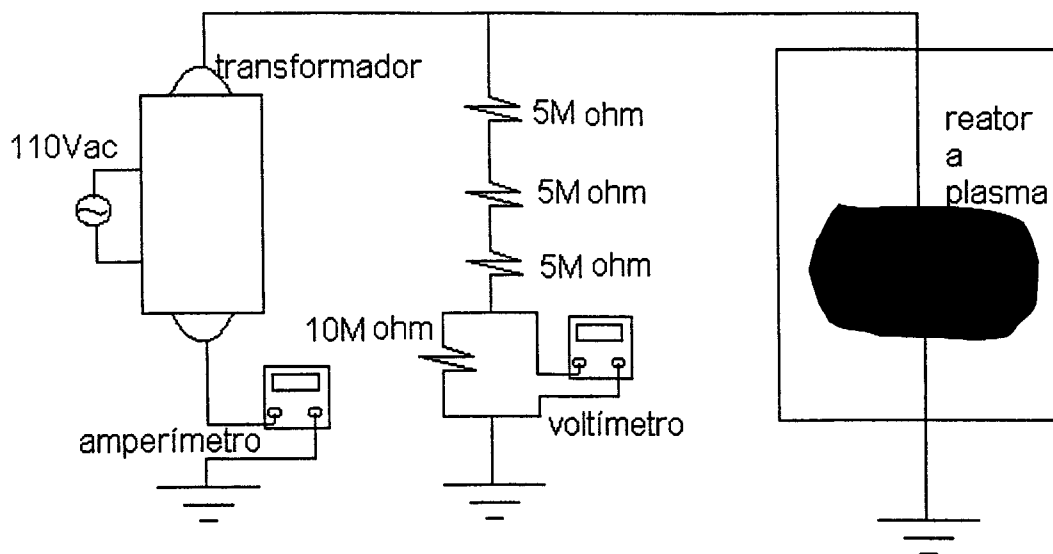


Figura 3.1-1 - Esquema elétrico para operação de um reator a plasma usando um transformador de 60Hz.

DETALHES DAS MEDIDAS ELÉTRICAS.

Com a finalidade de determinar a impedância elétrica do reator quando operado com o gerador de radio freqüência (rf), usou-se um osciloscópio com um circuito elétrico apropriado. Veja a figura 3.1-2.

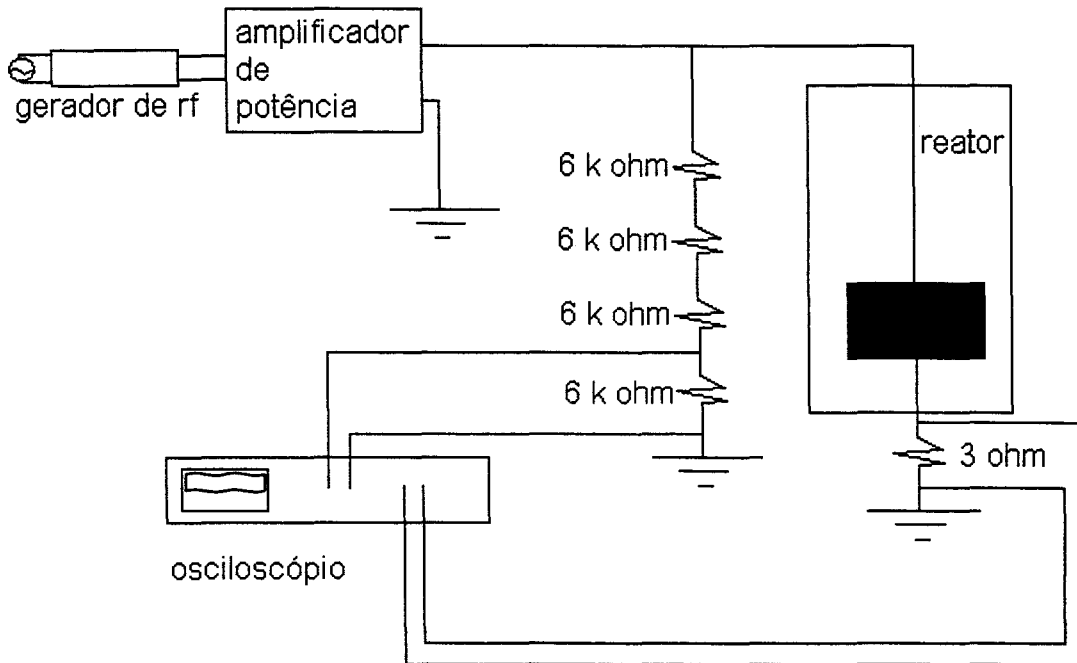


Figura 3.1-2 - Esquema elétrico para determinação da impedância de um reator a plasma quando operado com rf.

Para uma freqüência de 100 kHz, pressão de Ar igual a 600 mTorr, distância entre eletrodos de 3,0 cm e potência absorvida no reator de 150 W, a corrente no reator está praticamente em fase com a tensão. A corrente nestas condições é de 1,41 A (rms) e a tensão é de 212,13 V (rms), e como a corrente está em fase com a tensão, isto implica em que a impedância é apenas resistiva e igual a 300 Ω .

Variando a freqüência entre 15 e 150 kHz, a potência entre 60 e 250 W, mantendo a distância entre eletrodos de 3,0 cm e a pressão de 600 mTorr de Ar, acha-se que a menor defasagem entre corrente e tensão ocorre com 100 kHz. A

figura 3.1-3 mostra a relação entre corrente e tensão no reator, mantendo-se a pressão em 600 mTorr de Ar e variando-se a distância entre os eletrodos.

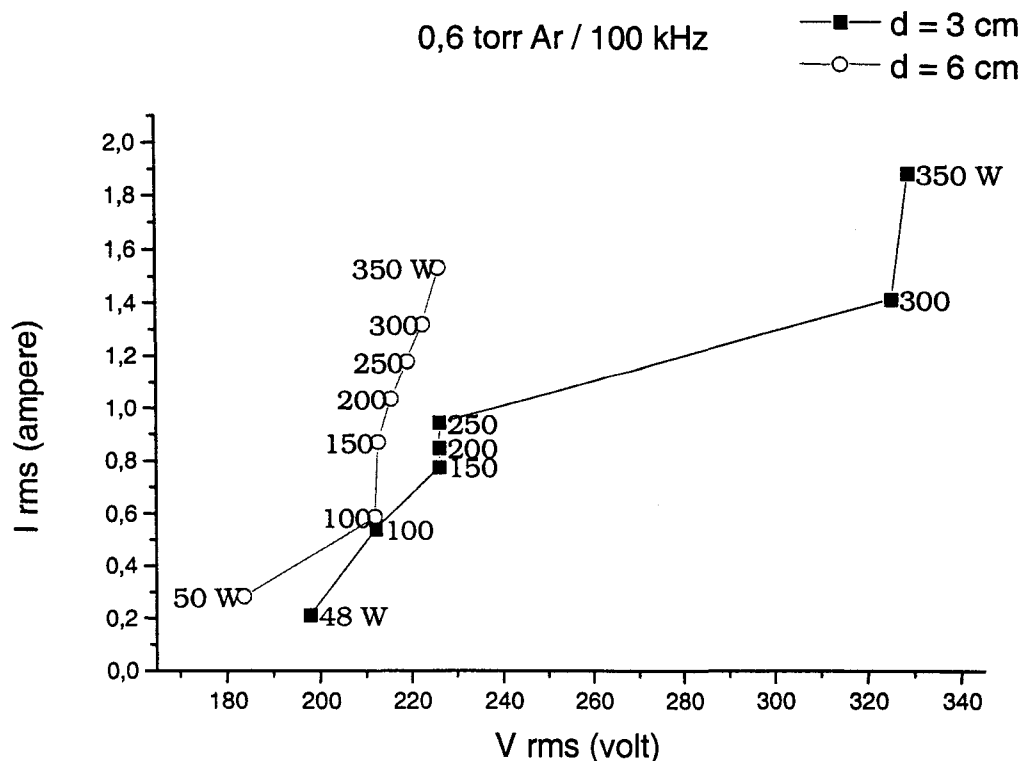


Figura 3.1-3 - Relação entre corrente e tensão no reator para duas distâncias entre eletrodos. A pressão na câmara foi mantida em 0,6 torr com Ar e a frequência em 100 kHz. A cada ponto da curva está indicada a potência absorvida pelo reator.

CONSTRUÇÃO DO CASADOR DE IMPEDÂNCIA

Para deposição polimérica usando frequência de 200 kHz, construiu-se um casador de impedância do tipo transformador para que houvesse transferência de potência do amplificador para o reator. A relação de espiras entre enrolamento primário e secundário (N) do transformador deve ser a raiz quadrada da razão entre resistências a serem casadas.

$$N = \sqrt{\frac{R}{50}}$$

R é a resistência do reator, que depende das condições de operação, e 50 Ω é a impedância do amplificador de potência. Neste caso, com pressão entre 10⁻¹ e

1 Torr de Argônio, o valor de R está entre 250 e 300 Ω , medido como mostrado anteriormente.

As experiências foram realizadas com três tipos de substratos: vidro óptico B270, pastilhas de KBr, e madeira maciça de *Pinus caribaea hondurensis*.

Os gases usados, etileno, acetileno, 1-buteno, Ar e O₂, foram fornecidos pela Air Liquid do Brasil e os demais reagentes pela Aldrich Chemical Company, Inc.

O perfilômetro usado para medidas de espessura dos filmes foi o Tyle step Hudson.

Para as medidas de rugosidade foi usado o rugosímetro Taylor Hobson Pneumo Surtronic 3+.

As imagens de força atômica foram feitas com o equipamento Digital.

CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTO CAPAZ DE MEDIR ÂNGULO DE CONTATO.

Com a finalidade de se poder aquilatar de forma rápida e barata os progressos obtidos na modificação da superfície dos substratos, modificou-se um microscópio óptico. O microscópio foi alterado de modo que se pudesse ver o contorno da gota de água sobre a superfície da madeira. Adaptou-se uma câmara CCD à ocular de forma que se possa adquirir a imagem em computador e efetuar a medida do ângulo de contato usando-se programa gráfico.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os mapeamentos de Si foram feitos com o microscópio Zeiss 960 equipado com o analisador EDS Analytical Link QX 2000.

As medidas de absorvância na região do infravermelho foram feitas no espectrômetro BOMEN DA8 com transformada de Fourier. Na região do ultravioleta/visível foi usado o espectrofotômetro CARY 17 com duplo feixe.

O envelhecimento artificial foi realizado no equipamento Weather-Ometer Atlas Electric Devices Co. modelo 65/xw-wr1 potência máxima 6500W e lâmpada de xenônio de 250-800nm.

3.2. Métodos

Em todos os sistemas a operação segue procedimentos análogos. Primeiramente a câmara é evacuada até a pressão base, que depende da bomba que se está usando. A seguir é estabelecida uma vazão de Argônio e promove-se uma descarga por 15 minutos para efetuar a limpeza do reator e do substrato e também ativar a superfície do substrato para aumentar a adesão do filme que será depositado. Finalmente, os gases precursores são admitidos na proporção desejada e realiza-se nova descarga luminescente pelo intervalo de tempo desejado. O vácuo da câmara é quebrado com o gás inerte de Ar, as amostras tratadas são então retiradas e mantidas em ambiente de laboratório.

O substrato de vidro tipo óptico B270 ficou imerso por uma hora em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na proporção de 70 para 30 em volume. Logo após as placas de vidro foram lavadas com água destilada e deionizada e em seguida secas com jato de nitrogênio. Este tratamento prévio garante a limpeza do substrato e a hidrofiliçidade do substrato.

A deposição de filmes inorgânicos foi feita sempre usando precursores líquidos: tetra(etoxil)silano ou tetra(isopropoxil)titânio [19-20]. Estes líquidos são

vaporizados em aparatos apropriados com ligeiro aquecimento com ou sem gás de arraste (Argônio) e admitidos para o interior do reator.

A composição dos gases, o tempo de descarga, espessura do substrato, pressão de operação, vazão e composição dos gases, potência da descarga elétrica são os principais parâmetros a serem otimizados. Os objetivos foram observar a mudança da energia de superfície do substrato com o depósito de 1-buteno, verificar a adesão dos filmes, medir a taxa de deposição, caracterizar quimicamente o filme depositado por FTIR e análise elementar.

A técnica estatística de planejamento fatorial foi usada para dois níveis de pressão, dois de vazão, dois de potência, dois de tempos de deposição, e para duas espessuras de substratos [16]. Esta técnica foi empregada para se determinar as melhores condições de operação do reator capacitivo quanto à adesão do filme ao substrato e propriedades física e química do filme. O planejamento fatorial também foi empregado no tratamento com jato de plasma sendo que as variáveis analisadas foram a pressão da câmara, a vazão de 1-buteno, a distância da superfície do substrato à tela extratora de íons, e o tempo de deposição.

Para a medida da taxa de deposição usa-se método impreciso, qual seja, medir a espessura do filme depositado em um perfilômetro. Para esta medida pode-se ou empregar uma máscara e mede-se a altura do filme em relação ao substrato, ou arranhar o filme e só então medir a altura do depósito. Quando se utiliza máscara sempre existe uma região de borda que não tem espessura igual à do filme. E no caso de se riscar o filme ou o filme não é completamente retirado ou o substrato é danificado.

Os ensaios de envelhecimento artificial tiveram a duração de 50 h, sendo o substrato de madeira exposto ciclicamente à radiação luminosa e à uma névoa de água.

3.3. Reator capacitivo de placas planas e paralelas

Detalhes construtivos.

O reator foi construído em aço inoxidável, com geometria cilíndrica, de forma que o substrato ficasse apoiado sobre o eletrodo aterrado e diretamente em contato com o plasma gerado. Veja as figuras 3.3-1 e 2. Toda a carcaça do reator foi aterrada por questões de segurança. O eletrodo quente está suspenso na parte superior do reator e isolado desta por haste de TEFLON. Através de um condutor elétrico no interior da haste de TEFLON faz-se contato elétrico com o amplificador de potência. No centro do eletrodo aterrado, sobre o qual são apoiados os substratos, está a saída para o vácuo. O eletrodo aterrado é encamisado de forma a permitir circulação de fluídos tanto para aquecimento como para resfriamento.

Construiu-se um “trap” a nitrogênio líquido que foi colocado entre a saída de vácuo e a bomba de vácuo para melhorar o vácuo e também proteger a bomba. A admissão de gases ou vapores na câmara do reator é feita pela parte inferior através de um misturador com três entradas. Os gases são distribuídos uniformemente no interior do reator através de um anel distribuidor. Os gases tanto podem advir dos cilindros de gases como de ampolas diretamente conectadas ao misturador através de válvulas do tipo agulha. Estas ampolas permitem o emprego de líquidos que tenham razoável pressão de vapor, pode-se também promover aquecimento externo desta ampola. O sistema de admissão é construído de forma que se possa fazer a admissão concomitante de até três gases diferentes na câmara do reator.

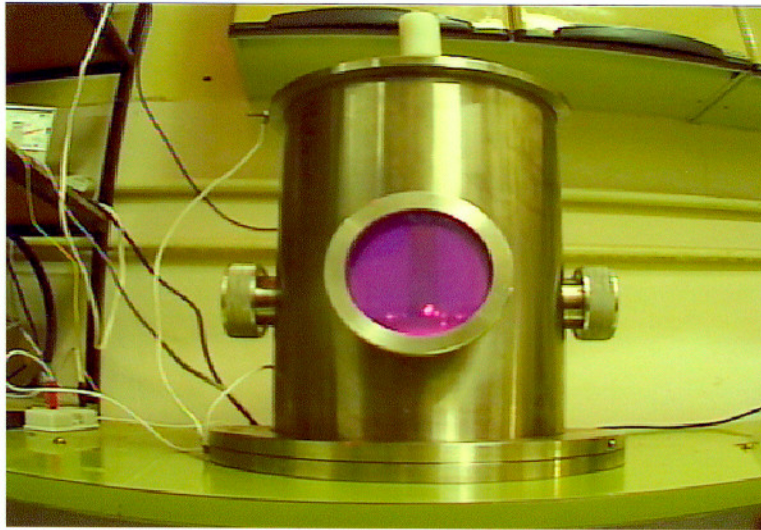


Figura 3.3-1 - Foto do reator a plasma do tipo capacitivo.

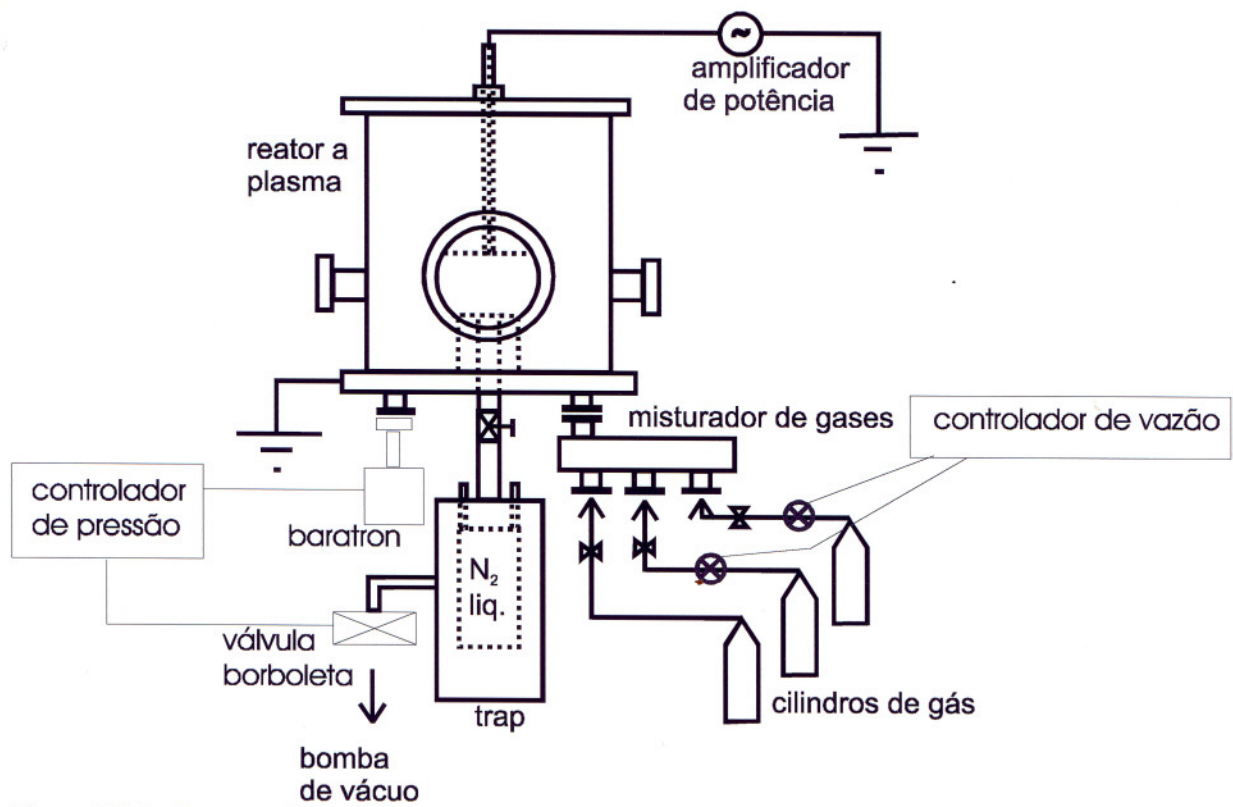


Figura 3.3-2 - Esquema do reator de plasma capacitivo com os sistemas de controles de pressão e vazão.

No corpo do reator foram construídas três janelas que tanto permitem observações oculares quanto futuras análises de espectroscopia óptica do plasma.

Na parte inferior do reator existem diversos orifícios com futuros possíveis múltiplos usos. Em dois destes orifícios introduzimos termopar e sensor de pressão.

Os equipamentos importados para controle de pressão e vazão foram instalados no reator de placas paralelas (figura 3.3-1). Pode-se conseguir uma descarga reproduzível e muito estável.

O controlador de pressão mantém a pressão programada atuando sobre a válvula borboleta. Com maior ou menor abertura da válvula pode-se diminuir ou aumentar a pressão no interior do reator. O controlador de vazão mássico atua sobre as válvulas que controlam os fluxos dos gases admitidos no reator. Estas válvulas são calibradas na fábrica para controlar o fluxo dos gases através de suas condutividades térmicas.

3.4. Jato de plasma

Detalhes construtivos.

O equipamento consiste de um tubo de alumínio sendo que em uma extremidade é feita a admissão do gás precursor, na outra extremidade são colocadas três telas. A primeira tela funciona como gerador do plasma com um potencial alternado de 260 V e 60 Hz. A segunda tela opera com potencial negativo de 3,5 kV para manter os elétrons confinados na região da primeira tela e aumentar a densidade do plasma. A terceira tela opera com potencial alternado de 60 Hz e com 10 kV e tem a função de extrair os íons. O potencial é alternado para que não

haja carregamento do substrato com cargas positivas a ponto de repelir o jato de plasma. Pelo lado de fora do corpo cilíndrico foram colocados ímãs permanentes com o campo magnético (1200 Gauss) alinhado com o eixo. O campo magnético é usado para confinar as cargas na região de plasma aumentando a sua densidade e para diminuir o choque dos íons com as paredes evitando aquecimento excessivo.

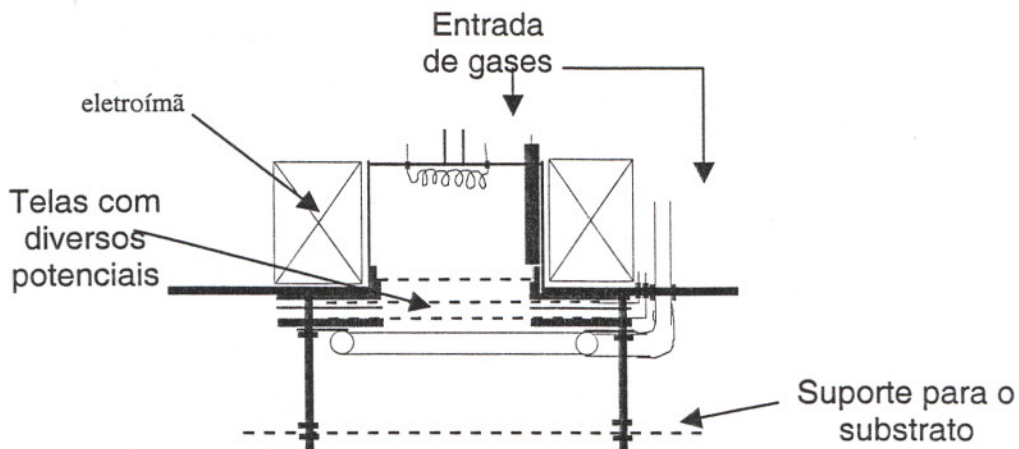


Figura 3.4-1 - Desenho esquemático do equipamento para geração do jato de plasma.

O jato de plasma é muito eficiente para a deposição de filmes sobre superfícies de madeira maciça (veja figuras 4.3-1 e 4.3-2), pois independe da espessura do substrato. Ele opera com frequência de 60 Hz e usa fontes muito baratas. Foram construídos dois equipamentos com diâmetros de 2 e 11 cm. O jato maior será usado para a deposição em corpos de prova de madeira maciça maiores (figura 3.4-1), e servirá como aprendizado para aumento de escala. Foram depositados filmes orgânico e inorgânico para testes de intemperismo, avaliação da taxa de deposição e da adesão.

3.5. Reator rotativo para tratamento de pós

O reator rotativo está sendo usado para tratar as superfícies de pó de madeira e também de pó de mica para ser usado como pigmento perolizado [17-18]. O reator foi construído em tubo de vidro ajustado a flanges de nylon e este por sua vez também ajustado a flanges de aço inoxidável, veja a figura 3.5-1. Os flanges de inox são apoiados em roletes para poderem girar livremente. Em um dos flanges é acoplada uma polia que gira tracionada por uma correia a uma velocidade de 50 rpm. Os flanges de inoxidável são vazados por eixos, a retenção do vácuo é conseguida com anéis de vedação e graxa de vácuo entre o eixo e o flange. No tubo de vidro foram colocados dois eletrodos de cobre pelo lado de fora, sendo um ligado a uma fonte de 2 kW e 30 kHz, e o outro aterrado. A potência é fornecida através de equipamento comercial usado em descarga corona para tratamento de filmes poliméricos.

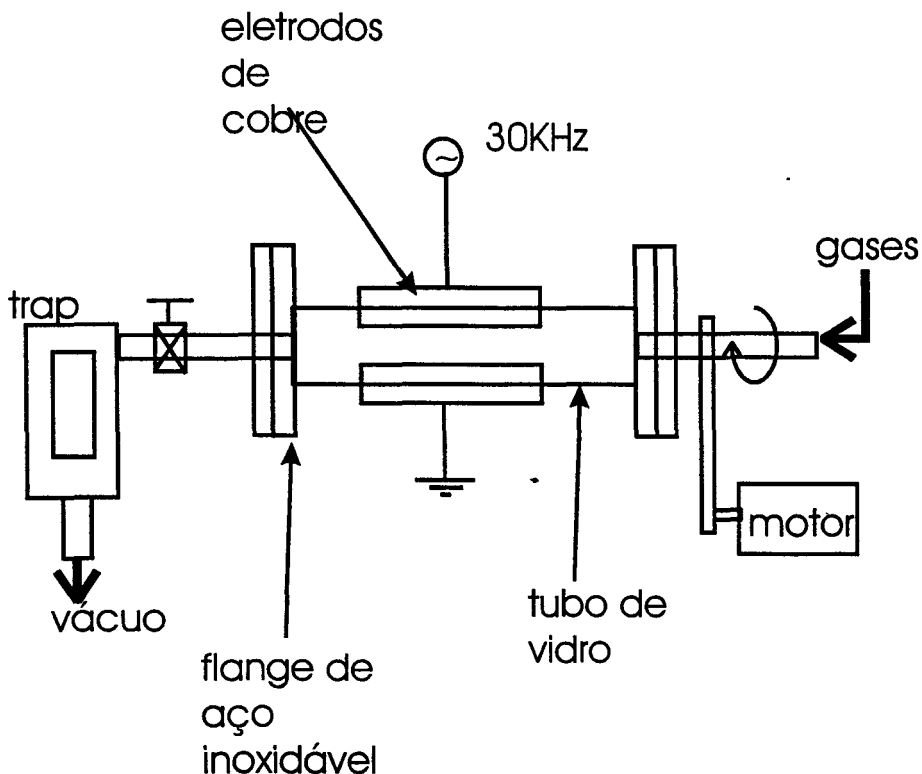


Figura 3.5-1 - Esquema do reator rotativo para tratamento de pós por plasma frio.

4. Resultados

4.1. Plasma capacitivo (60Hz)

Foram medidos os ângulos de contato e as taxas de deposição de 1-buteno sobre substrato de vidro apoiado sobre o catodo e também sobre o anodo (eletrodo aterrado). Para estas medidas usou-se vazão de 56 sccm de Ar e de 24 sccm de 1-buteno. A distância entre eletrodos foi de 3 cm, e a pressão mantida em 50 mTorr. A diferença de potencial entre eletrodos foi de 320 V e a corrente 20 mA. O tempo de deposição foi de 1 hora.

Se for usada uma máscara de vidro sobre o substrato também de vidro, a interface não é brusca. Próximo à borda o filme é fino e vai engrossando à medida que se afasta da borda. Para medir a espessura riscou-se o filme com uma ponta de aço rápido e o relevo é então mapeado com uma ponta de diamante do Tyle Step. A taxa de deposição calculada sobre o anodo, 1,6 nm/min, é cerca de 20% maior do que sobre o catodo, 1,3 nm/min. Por esta razão os tratamentos foram feitos com os substratos apoiados sobre o eletrodo aterrado.

Não foi observada diferença entre os ângulos de contato entre água e o substrato de vidro tratado por plasma de 1-buteno sobre o catodo ou sobre o anodo. Nos dois casos a média dos valores dos ângulos foi de 76° , todavia os valores para o desvio padrão foram de 7° para o anodo e de 6° para o catodo. Estes dados mostram que a uniformidade do tratamento não é boa. Nestes experimentos observou-se a formação de pó tanto no reator como sobre o substrato, veja a fig. 4.1-1. Isto indica que houve polimerização na fase gasosa com formação de pó, além da polimerização sobre a superfície. Como as partículas de pó caem sobre o

substrato, isto implica que a rugosidade aumenta com o tempo de deposição. Uma falta de uniformidade na rugosidade pode justificar um desvio padrão elevado para os valores medidos para os ângulos de contato.

A morfologia do depósito de 1-buteno sobre madeira maciça pode ser vista na figura 4.1-2. Na fig. 4.1-2A vê-se morfologia do filme de 1-buteno sobre a camada S3 e na fig. 4.1-2B sobre a camada primária de células de madeira. Observa-se nestas micrografias o aumento da rugosidade das superfícies.

Para acompanhar a mudança da energia de superfície de madeira maciça utilizou-se de medidas do ângulo de contato entre gota d'água e a superfície do substrato. Tanto madeira serrada e lixada (grana 360) ao longo da grã como transversalmente às fibras foram submetidas ao tratamento.

Amostras de pinus sem tratamento superficial absorvem uma gota d'água muito rapidamente, sendo que o ângulo de contato varia muito com o tempo. A medição deste ângulo por este motivo é muito difícil, principalmente em plano perpendicular às fibras. Os planos perpendiculares às fibras da madeira cortam as células transversalmente, deixando expostos os lumens com diâmetro médio de 40 μm , facilitando a entrada de água por capilaridade.

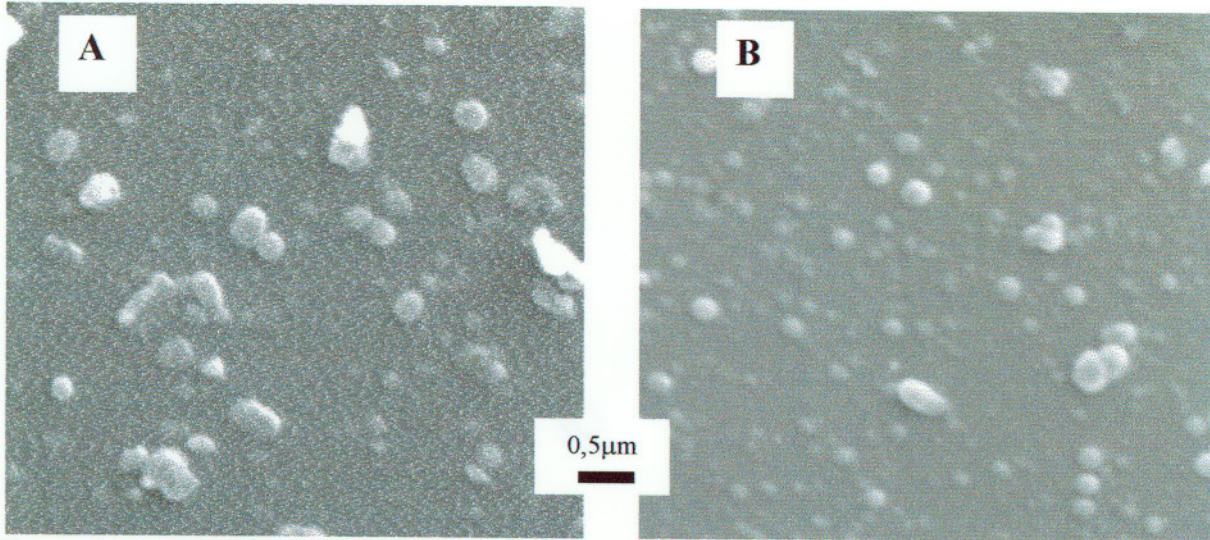


Figura 4.1-1 - Morfologia do depósito de 1-buteno por plasma de 60 Hz em substrato de vidro B270 apoiado A) sobre o anodo e B) sobre o catodo. Existem partículas dentro e sobre o filme.

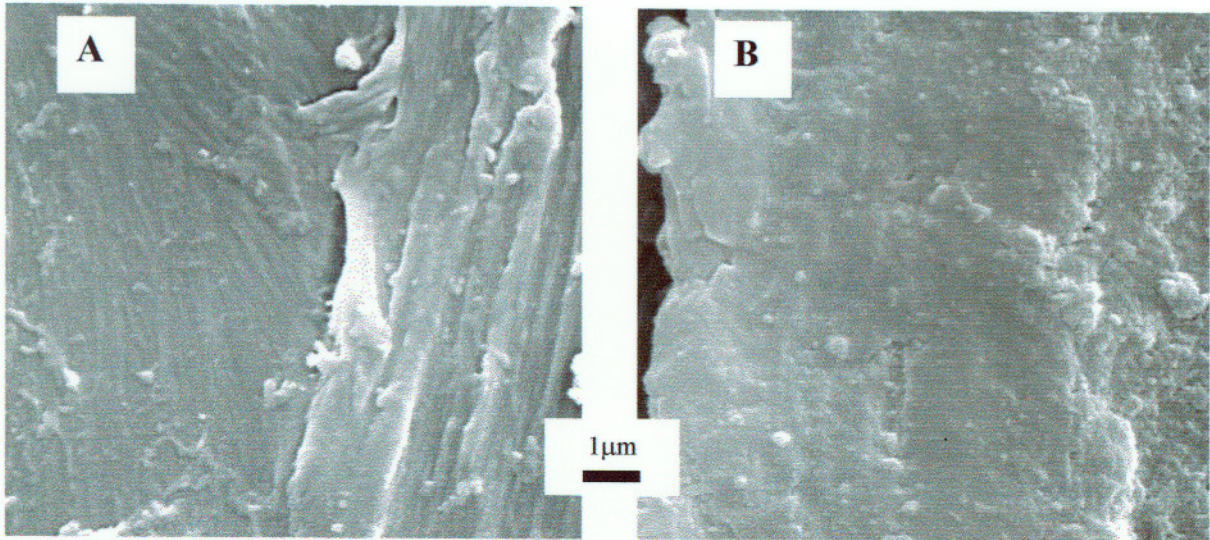


Figura 4.1-2 - Morfologia por MEV de filme de 1-buteno depositado por plasma sobre superfície de camadas A) S3 e B) primária de madeira maciça.

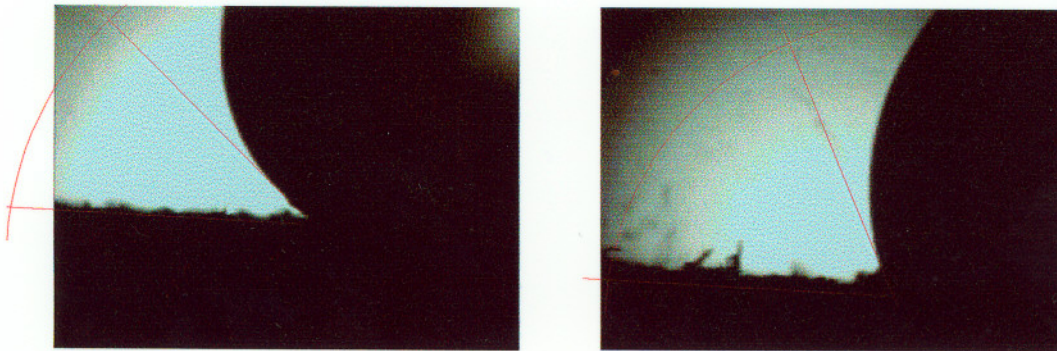


Figura 4.1-3 - Medidas dos suplementos dos ângulos de contato entre água e pinus com depósito por plasma de 1-buteno. À esquerda a gota está sobre uma seção reta. À direita a gota está sobre um plano tangencial aos anéis de crescimento.

Nas amostras que sofreram deposição polimérica, o valor do ângulo de contato entre a água e o substrato é muito maior e depende, entre outros fatores, do tipo de gás usado no tratamento por plasma. Dentre os gases pesquisados o que produziu filmes com maior valor para o ângulo de contato foi o 1-buteno. Na figura 4.1-3 mostra-se a diferença entre os valores dos ângulos de contato para dois diferentes planos de corte da madeira tratada com este gás. O ângulo de contato entre água e o plano perpendicular às fibras foi calculado em aproximadamente 140°, e para o plano tangencial aos anéis de crescimento da madeira este ângulo foi estimado em 122°. Esta diferença pode ter duas causas, ou as superfícies são quimicamente diferentes nas duas direções ou é simplesmente um efeito da diferença de rugosidade entre as superfícies.

Na tabela 4.1-1 estão listados os valores dos ângulos de contato para substratos de madeira e de vidro hidrofílico com diversos tratamentos por plasma. Antes da deposição de cada um dos precursores o reator foi lavado 3 vezes com Ar e evacuado até a pressão base de 70 mTorr, e depois sofre uma descarga de limpeza por 15 min com Ar a 400 mTorr de pressão e vazão de 40 sccm. A distância entre eletrodos foi sempre de 3 cm, e a espessura do vidro é de 1 mm e da madeira é de 5 mm. A descarga foi realizada com o precursor misturado com Ar na proporção mostrada na tabela 4.1-2. A tensão (em V) e a corrente (em mA) usadas durante a descarga para etileno, acetato de vinila, acetileno, e 1-buteno foram 330 e 30, 400 e 10, 380 e 10, e 340 e 20, respectivamente. O vapor de TEOS foi misturado com O₂ na proporção 1:10 em volume, com tensão de 450 V e corrente de 10 mA. O tempo de exposição dos substratos ao plasma foi de 30 min. As taxas de deposição para os precursores etileno, acetato de vinila, acetileno, e 1-buteno foram,

respectivamente, de 5,3, 10,0, 10,8, e 31,2 nm/min. Veja a tabela 4.1-2 para um resumo das condições das descargas nestes tratamentos.

Os depósitos por plasma foram eficientes em alterar a hidrofiliicidade da superfície da madeira e do vidro. O filme depositado sobre o vidro não conferiu ângulo de contato superior a 90°, entretanto quando aplicado sobre madeira a hidrofobicidade aumentou em virtude da rugosidade da superfície. É um fato bem conhecido [55] que a rugosidade ou a porosidade do substrato altera o valor aparente do ângulo de contato (lei de Wenzel). Se o valor real do ângulo de contato é grande e a superfície é porosa ou suficientemente rugosa, o valor aparente é maior que o valor real do ângulo.

Tabela 4.1-1 - Ângulo de contato entre água e madeira e entre água e vidro. As superfícies foram tratadas com plasma capacitivo de 60Hz e diferentes precursores.

Precursores	Seção reta	Ao longo da grã		Vidro hidrofílico
		⊥	//	
Acetileno	114°	97°	84°	76°
Etileno	114°	126°	98°	88°
1-buteno	140°	126	122°	86°
Acetato de vinila	86°	104°	96°	58°
TEOS/O ₂	Absorve água	Absorve água		Pequeno
Sem tratamento	Absorve água	Absorve água		Pequeno

Tabela 4.1-1 - Condições em que foram obtidas as deposições da tabela 4.1-1, o tempo de exposição foi de 30 min.

Precursores	Pressão (mTorr)	Vazão total (sccm)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Taxa de deposição (nm/min)
Acetileno/Ar	400/300	50	380	10	10,8
Etileno/Ar	200/300	30	330	30	5,3
1-buteno/Ar	200/200	25	340	20	31,2
Acetato de vinila/Ar	400/400	100	400	10	10,0
TEOS/O ₂ /Ar	2/20/400	50	450	10	Não medida

Através de microscopia óptica, observou-se que os filmes depositados não foram espessos o suficiente para esconder os orifícios da madeira. Assim, foram feitos testes de absorção de vapor d'água (figuras 4.1-4 e 4.1-5). Para tanto deixa-se as amostras de madeira em ambiente com umidade controlada e monitora-se o peso a intervalos regulares.

A figura 4.1-4 mostra a variação percentual de umidade absorvida por amostras de pinus sem e com dois distintos tratamentos. A amostra que sofreu deposição por plasma de 1-buteno absorve umidade do ambiente tanto quanto a amostra sem tratamento. No entanto, a amostra tratada com plasma de uma mistura de gases, 1-buteno/vapor de MMA absorve mais umidade que a madeira sem tratamento. Mesmo no melhor caso de repelência à água não há melhoria quanto à absorção de vapor d'água. Ou seja, consegue-se repelência à água líquida, mas não se consegue estabilidade dimensional uma vez que o filme depositado não forma uma barreira uniforme ao vapor d'água.

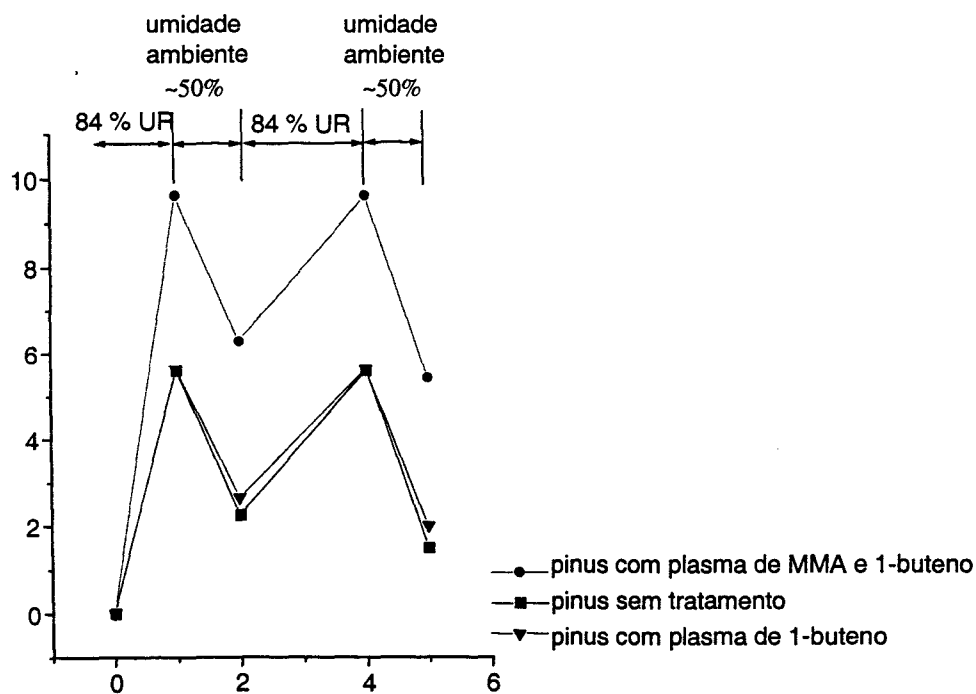


Figura 4.1-1 - Variação de umidade em amostras de pinus com e sem tratamento por plasma submetido a ciclos de maior e menor umidade

A figura 4.1-5 mostra a absorção de vapor d'água em madeira de pinus tratada com diversos precursores. Em todos os tratamentos a absorção de água é praticamente a mesma daquela observada para madeira sem tratamento.

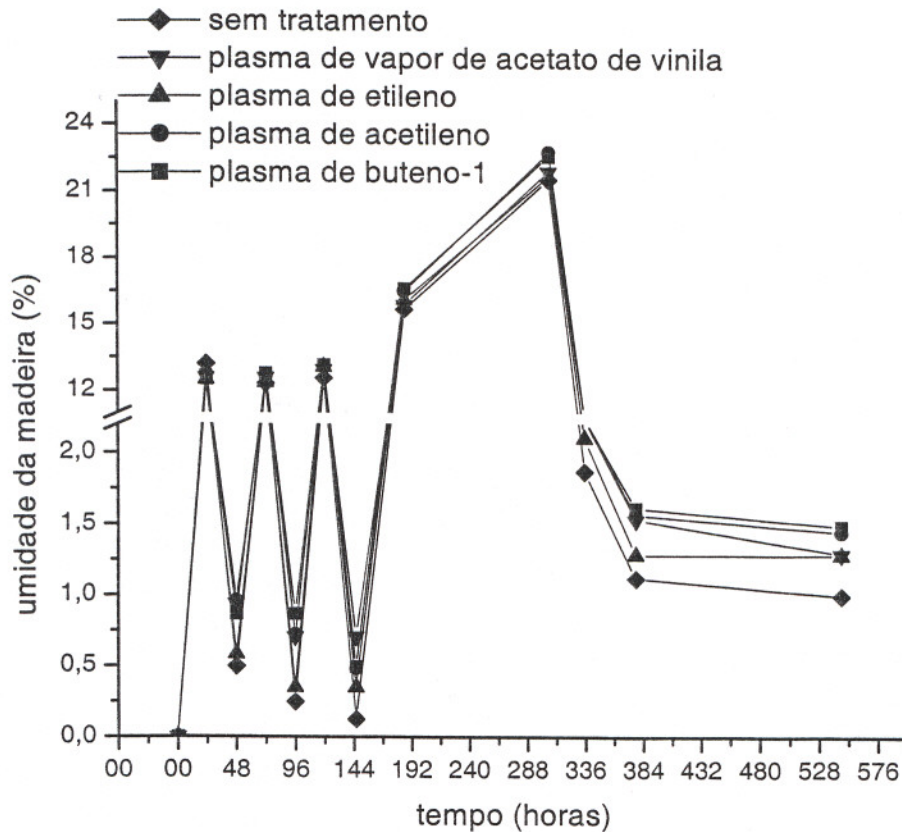


Figura 4.1-2 – Absorção de vapor em amostras de madeiras com e sem tratamento com plasma capacitivo 60Hz, submetidas a ambiente com umidade de 22% e 95% alternadamente.

Cubos de madeira com perfurações feitas com brocas de 1, 2 e 3 mm foram usados como substratos para deposição por plasma da mistura de vapor de TEOS e O_2 . O depósito conseguido é rico em Si podendo ser mapeado por EDX/MEV, sendo uma maneira prática de verificar se houve deposição. Mesmo no caso do maior diâmetro (3 mm) de broca usada não houve revestimento das paredes dos orifícios.

A figura 4.1-6 mostra micrografias de cubo de madeira com orifícios de 2 mm de diâmetro submetidos a tratamento com plasma de TEOS/ O_2 . A deposição ocorreu

na superfície externa da madeira e na extremidade dos orifícios na região oposta ao fluxo dos gases no reator. No interior dos orifícios não deve ter ocorrido descarga luminescente. Na figura 4.1-6 observa-se a presença de Si no interior da madeira, como é natural de ocorrer no *Pinus caribaea hondurensis*. No fundo do orifício a técnica não revela a presença de Si porque está fora do alcance focal (cerca de 1 μ m). Todavia, observa-se uma maior intensidade de pontos brancos que vão decrescendo desde a extremidade do orifício até desaparecer com cerca de 2,5 mm de profundidade. Soma-se a isto o fato de apenas um dos lados do orifício ter uma concentração apreciável de Si. Este lado do orifício é justo o que recebe de frente o jato de plasma.

O tratamento por plasma capacitivo 60 Hz muda a energia da superfície da madeira, mas é incapaz de penetrar em orifícios com diâmetros de até 3 mm. Assim, quando o gás usado é o 1-buteno consegue-se repelência à água. Todavia como não há o revestimento interno dos orifícios a madeira continua absorvendo e desorvendo vapor d'água.

Fluxo dos gases

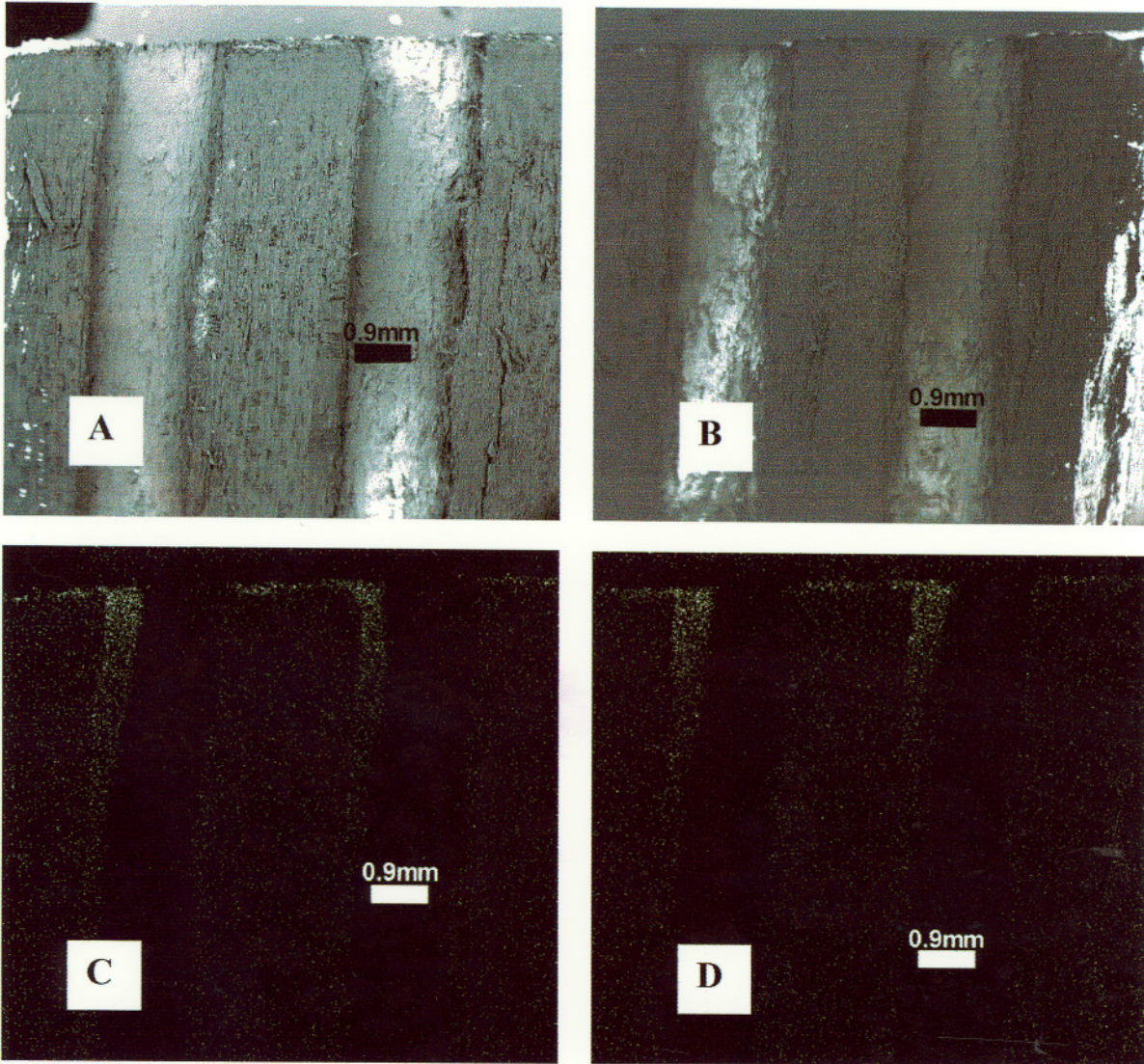


Figura 4.1-3 - A e B) MEV de corte longitudinal de madeira com orifícios expostos ao plasma de TEOS/O₂, C e D) mapeamento de Si da mesma região que A e B, pontos brancos correspondem a regiões com Si. O fluxo dos gases no reator tem o sentido da direita para a esquerda conforme indicado.

4.2. Plasma capacitivo (200 kHz)

Usando o reator de placas paralelas com frequência de 200 kHz e também os equipamentos bomba de vácuo, válvula borboleta, controlador de pressão, manômetro capacitivo, controlador de fluxo e as válvulas de controle, outras deposições foram realizadas. Os substratos usados foram madeira maciça, vidro óptico B270, e pastilhas de KBr, todos colocados ao mesmo tempo no interior do reator para cada deposição. Foram realizadas 16 deposições seguindo um planejamento fatorial de dois níveis. Os dois níveis de pressão e vazão usados foram 50 e 200 mTorr e 100 e 200 sccm, respectivamente. O gás usado foi uma mistura composta de 1-buteno e argônio na proporção 3/7 em volume. Os dois níveis de potência usados foram 50 e 100 W. Para os dois níveis de espessura do substrato foram usadas placas de vidro com 1 mm de espessura com dimensão 2x1 cm, ou duas placas sobrepostas para se obter espessura final de 2 mm. Os substratos de KBr também tinham 200 ou 400 mg de massa e fabricados com a mesma pressão em pastilhador com 1,3 cm de diâmetro. Os substratos de KBr foram usados para análise por FTIR e também para análise elementar. O tempo de exposição ao plasma teve dois níveis: 1 e 10 minutos. A tabela 4.2-1 mostra resultados preliminares para os ângulos de contato sobre vidro tratado.

Cada ângulo de contato da tabela 4.2-1 refere-se a uma média de três gotas colocadas em três posições diferentes sobre o substrato. O volume da gota de água destilada e deionizada foi de 1 µl. O ângulo de contato (θ) foi calculado a partir do diâmetro (d) que a gota faz com o substrato e a altura da gota (h) usando-se a equação 4.2-1.

Equação 4.2-1

$$\text{tg}(\theta/2)=2h/d$$

Tabela 4.2-1 - Planejamento fatorial usado para avaliar a influência dos parâmetros de operação do reator no ângulo de contato sobre vidro tratado. + refere-se ao nível alto e - ao nível baixo.

Experi- mento	potência - =50W + =100W	pressão - =50mTorr + =200mTor r	vazão - =100sccm + =200sccm	Tempo de deposição - =1min + =10min	Espessura do substrato - =1mm + =2mm	Ângulo de contato médio (graus)
1	-	-	-	-	-	63,8
2	+	-	-	-	+	67,2
3	-	+	-	-	+	71,0
4	+	+	-	-	-	68,8
5	-	-	+	-	+	69,3
6	+	-	+	-	-	68,6
7	-	+	+	-	-	69,7
8	+	+	+	-	+	72,6
9	-	-	-	+	+	67,5
10	+	-	-	+	-	68,1
11	-	+	-	+	-	73,2
12	+	+	-	+	+	69,0
13	-	-	+	+	-	70,6
14	+	-	+	+	+	75,2
15	-	+	+	+	+	69,1
16	+	+	+	+	-	66,2

A tabela 4.2-1 mostra que o valor do ângulo de contato sobre vidro não foi alterado significativamente por influência de nenhum dos parâmetros testados. A média do ângulo foi de 69° com desvio padrão de 2,8°. Assim, a energia da superfície do polímero depositado não é dependente dos parâmetros testados. Isto sugere que a composição química do polímero depositado não sofre variação considerável dentro da faixa dos parâmetros testados.

O valor do ângulo de contato nesta série de deposições é diferente do ângulo (86°) apresentado na tabela 4.1-1. A diferença deve-se a diversos fatores além da mudança de frequência. Para obter os dados da tabela 4.1-1 não se dispunha ainda dos equipamentos de controle, de forma que os parâmetros de pressão, vazão e composição dos gases eram estimados com uma margem muito grande de erro.

Todavia, a principal influência deve ser do tempo de exposição do filme ao ambiente, que foi maior para o menor valor do ângulo de contato. Quanto maior o tempo de exposição à umidade e ao oxigênio do ar menor deverá ser o ângulo de contato. O processo de deposição por plasma causa o aparecimento de muitos radicais livres que vão reagindo com a umidade e o oxigênio do ar. A introdução de átomos de oxigênio na superfície aumenta a energia da superfície diminuindo o ângulo de contato.

ANÁLISE DOS RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO SOBRE MADEIRA APÓS PLANEJAMENTO FATORIAL

A tabela 4.2-2 mostra o planejamento fatorial usado para analisar a influência dos parâmetros de operação do plasma nos ângulos de contato em madeira na direção paralela e perpendicular às fibras.

Tabela 4.2-2 - Planejamento fatorial

Experi- mento	Potência	Pressão	Vazão	Tempo de deposição	Ângulo de contato (graus) //	Ângulo de contato (graus) ⊥
	-=50W +=100W	-=50mtorr +=200mtorr	-=100sccm +=200sccm	-=1min +=10min		
1	-	-	-	-	145,5	150,5
2	+	-	-	-	143,2	143,4
3	-	+	-	-	73	89,9
4	+	+	-	-	142,9	147,4
5	-	-	+	-	149,8	154,4
6	+	-	+	-	145	152,4
7	-	+	+	-	77,7	104,7
8	+	+	+	-	133,1	130,8
9	-	-	-	+	106,8	122,9
10	+	-	-	+	108,5	130,3
11	-	+	-	+	115,7	127,3
12	+	+	-	+	127,8	137,6
13	-	-	+	+	126,9	129
14	+	-	+	+	119	119,9
15	-	+	+	+	125,4	138,7
16	+	+	+	+	119,7	134,4

A seguir são listados nas tabelas 4.2-3 e 4.2-4 os efeitos estimados de cada variável no ângulo de contato e o seu respectivo desvio padrão.

Ângulo paralelo às fibras:

Tabela 4.2-3 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos paralelos às fibras.

Código das variáveis	Variáveis	Efeitos estimados	Erro padrão (\pm)
média	Média	122,5	3,4
Efeitos principais			
1	Potência	14,8	6,9
2	Pressão	-16,9	6,9
3	Vazão	4,1	6,9
4	Tempo	-7,6	6,9
Interações de dois fatores			
12	Potência e Pressão	18,1	6,9
13	Potência e vazão	-5,5	6,9
14	Potência e tempo	-14,8	6,9
23	Pressão e vazão	-5,0	6,9
24	Pressão e tempo	23,0	6,9
34	Vazão e tempo	3,9	6,9
Interação de três fatores			
123	Potência e pressão e vazão	-2,5	6,9
124	Potência e pressão e tempo	-15,0	6,9
134	Potência e vazão e tempo	-1,3	6,9
234	Pressão e vazão e tempo	-2,2	6,9
Interação de quatro fatores			
1234	Potência e pressão e vazão e tempo	0,5	6,9

Os efeitos que ficaram acima do ruído estatístico foram: potência, pressão; os efeitos cruzados de segunda ordem: potência / pressão, potência / tempo, pressão / tempo; e o efeito cruzado de terceira ordem: potência / pressão / tempo.

O aumento de potência de 50 W para 100 W causa um aumento no ângulo de contato de quase 15°. O aumento de pressão de 50 para 200 mTorr causou diminuição no ângulo de contato de 16°. A vazão dos gases teve pouca influência no ângulo de contato. O tempo de exposição ao plasma influencia no ângulo de

contato. Quanto maior o tempo, menor o ângulo. Um aumento no tempo de exposição de 1 para 10 minutos causou decréscimo de 7,6° no ângulo de contato.

Ângulo perpendicular às fibras:

Tabela 4.2-4 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2⁴ para os ângulos perpendiculares às fibras.

Código das variáveis	Variáveis	Efeitos estimados	Erro padrão (±)
média	Média	132,1	2,9
Efeitos principais			
1	Potência	9,9	5,8
2	Pressão	-11,5	5,8
3	Vazão	1,9	5,8
4	Tempo	-4,2	5,8
Interações de dois fatores			
12	Potência e Pressão	12,5	5,8
13	Potência e vazão	-7,2	5,8
14	Potência e tempo	-8,8	5,8
23	Pressão e vazão	-0,3	5,8
24	Pressão e tempo	20,5	5,8
34	Vazão e tempo	-0,9	5,8
Interação de três fatores			
123	Potência e pressão e vazão	-4,3	5,8
124	Potência e pressão e tempo	-10,6	5,8
134	Potência e vazão e tempo	-0,6	5,8
234	Pressão e vazão e tempo	3,4	5,8
Interação de quatro fatores			
1234	Potência e pressão e vazão e tempo	4,8	5,8

Com a análise dos dados pode-se chegar às seguintes equações para a estimativa do ângulo de contato a partir dos fatores mais importantes:

$$\hat{\Theta}_{//} = 122,5 + \left(\frac{14,8}{2}\right)x_1 - \left(\frac{16,1}{2}\right)x_2 + \left(\frac{18,1}{2}\right)x_1x_2 - \left(\frac{14,8}{2}\right)x_1x_4 + \left(\frac{23,0}{2}\right)x_2x_4 - \left(\frac{15,0}{2}\right)x_1x_2x_4$$

$$\hat{\Theta}_{\perp} = 132,1 + \left(\frac{9,9}{2}\right)x_1 - \left(\frac{11,5}{2}\right)x_2 + \left(\frac{12,5}{2}\right)x_1x_2 - \left(\frac{8,8}{2}\right)x_1x_4 + \left(\frac{20,5}{2}\right)x_2x_4 - \left(\frac{10,6}{2}\right)x_1x_2x_4$$

onde

$\hat{\Theta}_{//}$ e $\hat{\Theta}_{\perp}$ são os ângulos de contato estimados

Sendo que:

$$x_1 = \frac{2 \times \text{potência} - 150}{100}$$

$$x_2 = \frac{2 \times \text{pressão} - 250}{150}$$

$$x_4 = \frac{2 \times \text{tempo} - 11}{9}$$

Potência é a transferida ao reator e dada em Watts; pressão é a da câmara e é dada em mTorr, e o tempo de deposição é dado em minutos.

Tape teste/adesão

A adesão do filme depositado não foi boa para os experimentos de números 11, 12 e 16. Os problemas de adesão começaram pelas bordas das amostras, e os parâmetros responsáveis foram longo tempo de deposição combinado com alta pressão e um alto valor para a relação potência/vazão.

O depósito de 1-buteno sobre vidro, para os demais experimentos, passa no teste de adesão com fita adesiva (tape test). O filme é quadriculado com 6 traços equidistantes 1 mm feitos com estilete, a seguir é colada uma fita adesiva e esta é puxada. O quadrado ou os seus cantos não sofre arrancamento do substrato.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Tentativas de se analisar o filme diretamente sobre madeira maciça por absorção na região do infravermelho no modo reflectância especular foram infrutíferas. O motivo está no fato da radiação infravermelha penetrar profundamente no interior da madeira, diluindo em demasiado as informações químicas da

superfície, veja Zavarin *et al* [23]. Outras tentativas com depósitos feitos sobre pó de madeira e de celulose também não lograram êxito. Tentou-se outra técnica de análise química, a ressonância nuclear magnética de alta resolução em sólidos, mas persistiu o mesmo problema de não se obter informações da superfície.

Depositou-se filme sobre uma lâmina de mono cristal de KCl de 1 mm de espessura, apoiada sobre o catodo. Após a retirada do substrato de KCl do reator o filme depositado apresenta problemas de compatibilidade com o KCl perdendo adesão e ficando quebradiço. Ainda assim mediu-se o espectro de absorção no infravermelho da película depositada. O espectro de absorção pode ser visto na figura 4.2-1. As bandas em torno das freqüências 1375, 1450, e 2920 cm^{-1} são relativas às vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 como no polímero convencional de poli(1-buteno). No depósito feito por plasma as absorções são largas indicando uma estrutura mais desordenada. As principais diferenças estão na forma e na intensidade relativa das três absorções em torno de 2920 cm^{-1} . O polímero convencional apresenta uma absorção em torno de 2964 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico do CH_3 . O filme depositado por plasma apresenta apenas um ombro nesta região, indicando a presença de uma estrutura mais entrecruzada.

Outra diferença está na presença, no filme depositado por plasma, da banda larga entre 1550 e 1750 cm^{-1} que não aparece no polímero convencional. Esta absorção não se deve a impurezas adsorvidas no monocristal de KCl, uma vez que foram obtidos espectros parecidos com este a partir de fragmentos retirados do substrato de vidro. Para se retirar estes fragmentos de filme foram necessários vários dias de imersão do substrato em solução de alcóxido de sódio. Embora o filme não tenha se soltado completamente do vidro, alguns fragmentos foram

filtrados em papel de filtro e lavados com água destilada até que apresentassem pH neutro. A seguir foram secos a 100°C, misturados em gral com KBr para fabricação de pastilhas por prensagem, só então analisadas no espectrômetro. O espectro assim obtido apresenta uma banda larga em 3400 cm⁻¹ devido a grupos OH introduzidos pelo ataque com alcóxido de sódio.

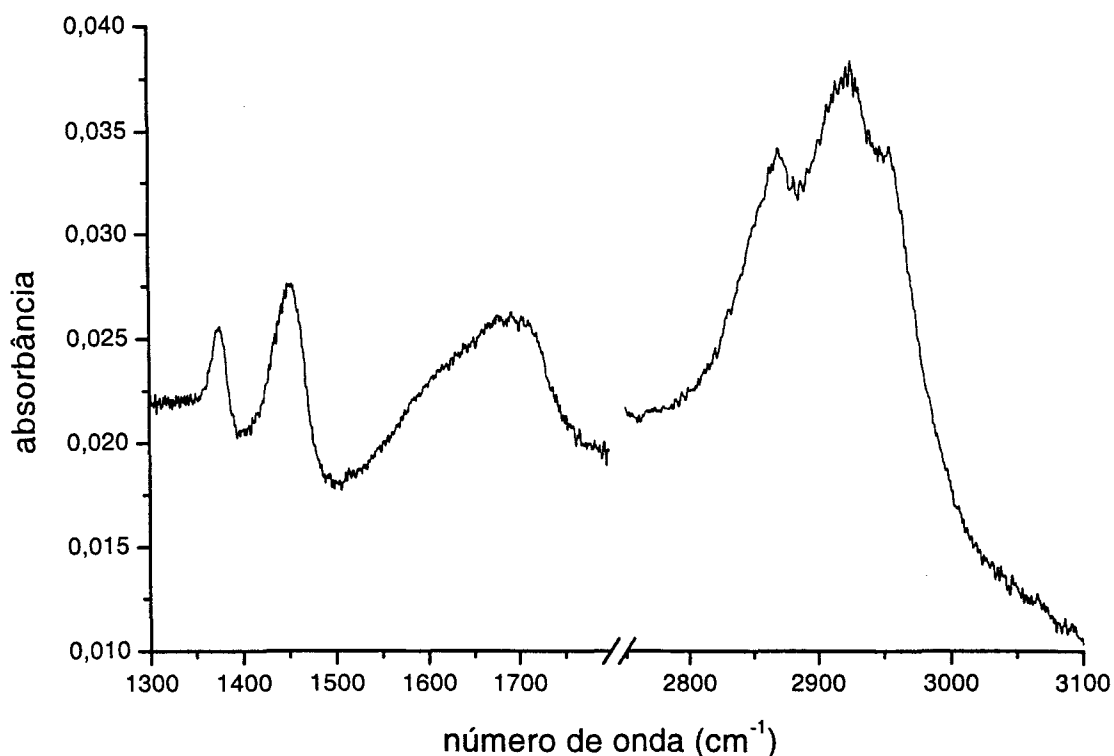


Figura 4.2-1 - Espectro de infravermelho do filme de poli(1-buteno) depositado por plasma frio sobre lâmina de KCl.

O pico dominante em 2920 cm⁻¹ é devido ao grupo CH ligado a carbono terciário com hibridização do tipo sp³. O grupo CH₂ com hibridização sp³ causam duas absorções, uma em 2850 cm⁻¹ e outra pequena contribuição em 2920 cm⁻¹. A banda em 2870 cm⁻¹ é devida a sp³ CH₃.

Solubilidade

Os sólidos depositados nos eletrodos foram gentilmente retirados com o uso de um pincel para os testes de solubilidade. Os solventes testados foram éter dietílico, tolueno, diclorometano, dioxano, butanol, acetonitrila, etanol, etileno glicol, e álcool furfurílico. De acordo com a norma ASTM D 3132, os sólidos formados pela deposição de 1-buteno usando a técnica do plasma frio pode ser classificado como insolúvel nestes solventes. A estrutura inter cruzada revelada pelo espectro de infravermelho está em concordância com a insolubilidade deste sólido em solventes comuns.

O filme apresenta boa resistência à solução de soda alcoólica e também de ácido sulfúrico concentrado com peróxido de hidrogênio. Estas soluções não deixam a menor marca sobre o filme, mesmo após longo tempo de exposição.

Análise elementar

Para a realização de análise elementar utilizou-se amostras de filme de 1-buteno sobre pastilhas de KBr. As pastilhas de KBr com deposição em apenas um dos lados foram dissolvidas em água pura, o sólido não dissolvido é filtrado e lavado várias vezes com água pura. Este sólido foi seco a 100°C e enviado para análise elementar, cujo resultado é apresentado na tabela 4.2-5 abaixo.

Tabela 4.2-5 - Análise elementar de depósito por plasma de 1-buteno e do 1-buteno ideal. O percentual de oxigênio foi obtido por diferença.

amostra	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
Poli1-buteno por plasma	1,063	77,345	6,216	7,546E-02	15,300
1-buteno	0	85,628	14,372	0	0

Na análise elementar do filme surgiram os elementos N, S e O que não deveriam fazer parte dos gases precursores. O baixo teor do elemento S pode ser

explicado por estar presente como uma das impurezas do gás 1-buteno utilizado. O elemento N pode ser oriundo da reação do filme depositado com a atmosfera nos primeiros instantes após a abertura do reator. Isto porque o tratamento com plasma promove o aparecimento de radicais livres que são extremamente reativos. O elemento O pode ter duas origens, ou da atmosfera como no caso do elemento N, ou quando da dissolução do KBr em água.

O valor da relação C/H em massa para o filme obtido por plasma é de 12,44, sendo que para o 1-buteno é de 5,96. Desta forma o sólido depositado é rico em carbono e extremamente entrecruzado, o que lhe confere a insolubilidade nos solventes comuns e a grande estabilidade química. Este entrecruzamento também explica a sua alta dureza quando comparado com polímeros convencionais.

Deposição no anodo e no catodo

Foram feitas experiências para avaliar a deposição de filmes de 1-buteno sobre eletrodos quente e aterrado. Usou-se plasma capacitivo de 200 kHz e pressão de 600 mTorr, sendo o precursor 1-buteno diluído com Ar na proporção 1:1 em volume. Se for usado substrato de aço inoxidável sobre o eletrodo aterrado (anodo) ocorre a deposição de filme orgânico eletricamente isolante que promove fenômenos de interferência com a luz refletida.

Se o substrato de aço inoxidável estiver sobre o eletrodo quente (catodo) o filme depositado não fica aderido ao substrato, saindo facilmente com um esfregão de papel. Entretanto se o substrato é vidro ocorre deposição de filme orgânico bem aderido.

A deposição por plasma de 1-buteno em substrato de aço inoxidável é eficiente quando sobre eletrodo aterrado. Para vidro ocorre o inverso, o melhor depósito acontece quando o substrato está sobre o eletrodo com polarização negativa (catodo).

Morfologia do depósito de 1-buteno por MEV

A figura 4.2-2 mostra a morfologia da parede celular de um traqueídeo longitudinal antes e após o tratamento por plasma de 1-buteno. A figura 4.2-2A ilustra a superfície da camada primária de madeira antes do tratamento, mostrando a desorganização das fibrilas de celulose. A figura 4.2-2B mostra a parede celular recoberta com filme rugoso de 1-buteno depositado por plasma capacitivo.

A camada secundária S3 da parede interna da célula, com as microfibrilas aproximadamente perpendiculares à direção do eixo da célula, está retratada na figura 4.2-3A. A figura 4.2-3B mostra a parede celular interna de madeira tratada por plasma capacitivo. Após a madeira ter sido exposta ao plasma de 1-buteno, as morfologias das paredes côncava (superfície da camada S3) e convexa (superfície da camada primária), sofreram modificações ficando mais rugosas do que eram antes do tratamento. A rugosidade é devida ao substrato, o filme apenas exagera o que já era rugoso. A figura 4.2-4 mostra o mesmo filme sobre substrato de vidro liso, percebe-se a suavidade do filme que copia o substrato. A magnificação da imagem conseguida por MEV indica que o filme é contínuo e livre de orifícios.

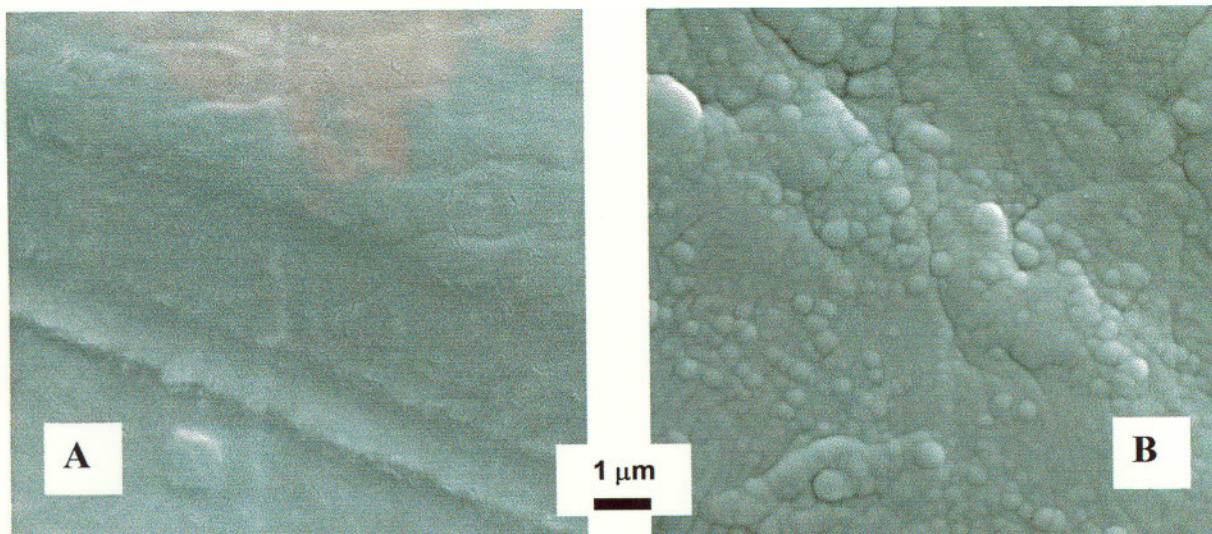


Figura 4.2-2 - MEV de superfície da camada primária de célula de madeira A) sem tratamento, e após B) deposição por plasma de 1-buteno.

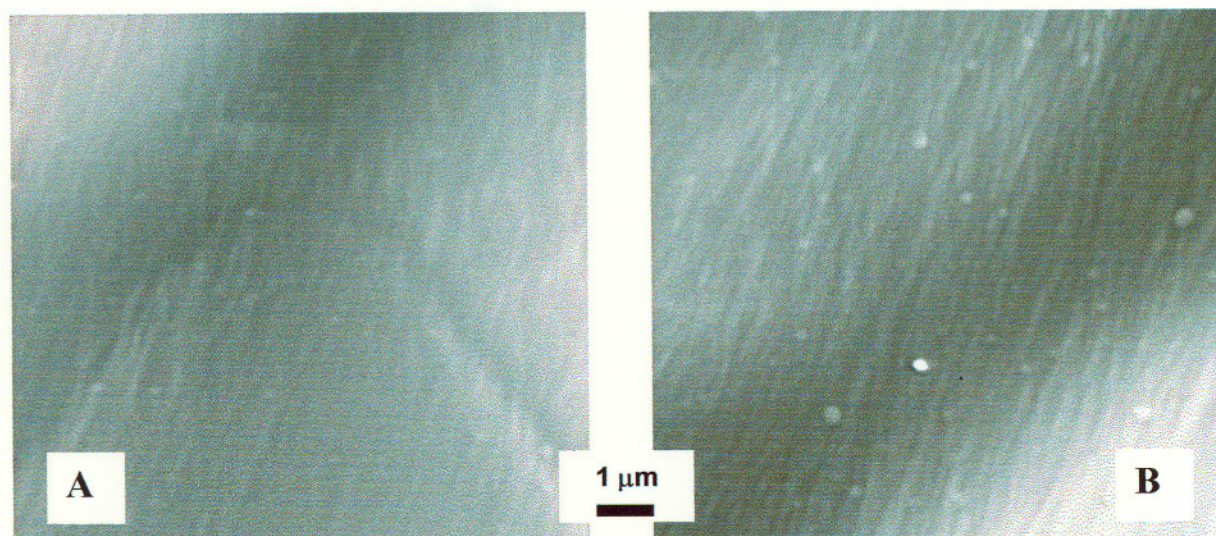


Figura 4.2-3 - MEV de superfície da camada secundária S3 de célula de madeira A) sem tratamento, e após B) deposição por plasma de 1-buteno.

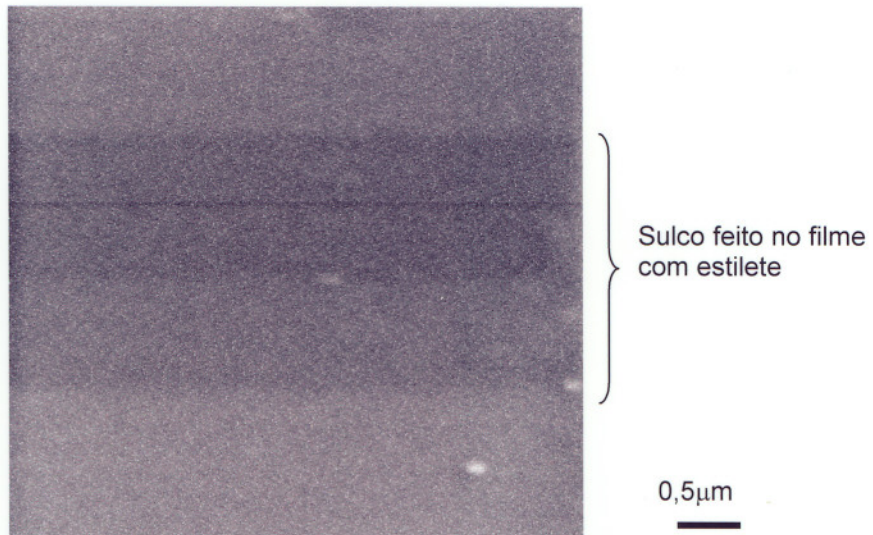


Figura 4.2-4 - MEV de filme de 1-buteno depositado sobre vidro por plasma capacitivo.

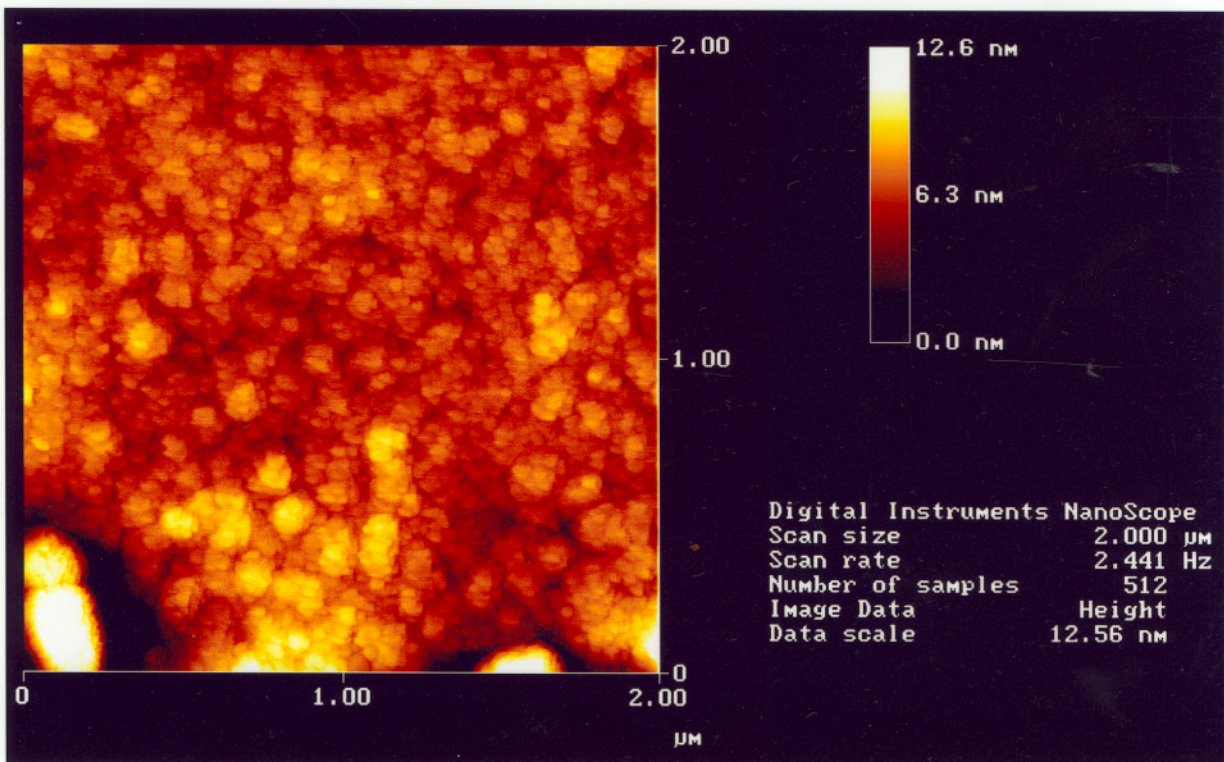


Figura 4.2-5 - Imagem por MFA de filme de 1-buteno sobre vidro B270. Observa-se que o filme é formado por pequenas esferas com diâmetro aproximado de 17 nm.

A figura 4.2-5 mostra imagem por microscopia de força atômica (MFA) no modo contato de filme de 1-buteno depositado por plasma em vidro B270. Nesta escala percebe-se que o depósito sólido de 1-buteno é formado por nano esferas com dimensões aproximadas de 17 nm. Difração de raios-X a baixo ângulo deste filme revelou que o depósito é completamente amorfo.

Para efeito de comparação a figura 4.2-6 mostra imagem por MFA no modo intermitente de filme de poli (1-buteno) convencional depositado por “casting” em vidro B270. O polímero convencional foi dissolvido em clorofórmio, uma gota da solução foi colocada sobre o substrato de vidro. O solvente foi deixado evaporar sob vácuo à temperatura ambiente. Percebe-se que o filme tem morfologia diversa daquela apresentada pelo depósito de 1-buteno por plasma. Embora a rugosidade seja maior, não existe a presença das nano esferas.

A figura 4.2-7 mostra micrografias de filmes de 1-buteno depositados sobre vidro óptico em vista em corte. O filme com melhor adesão apresenta estrutura porosa ao passo que o filme com problemas de adesão é mais denso.

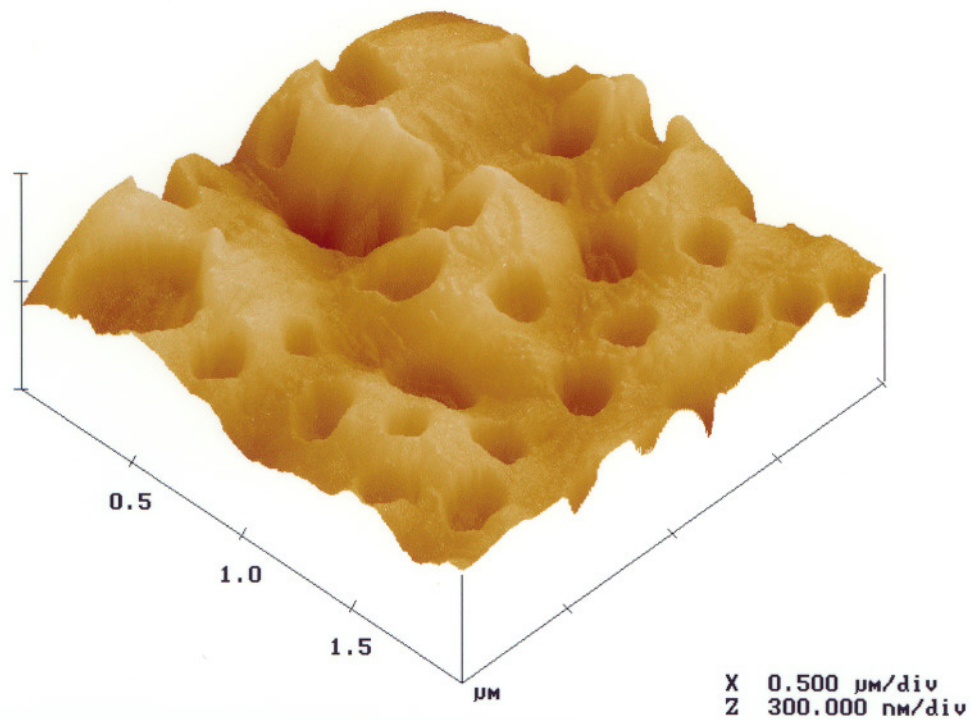


Figura 4.2-6 - Imagem por microscopia de força atômica no modo intermitente de filme convencional de 1-buteno depositado por “casting” com evaporação do solvente a vácuo sobre vidro óptico B270.

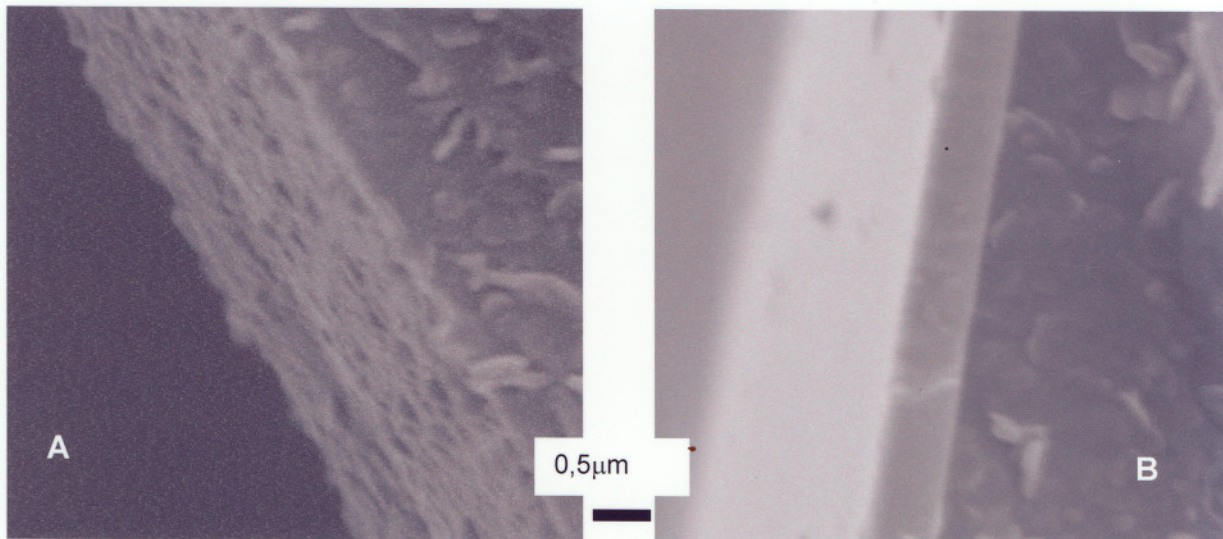


Figura 4.2-7 - MEV de filme de 1-buteno sobre vidro B270 com vista em corte. A) filme com cerca de 2 μm de espessura e boa adesão. B) filme com cerca de 0,5 μm de espessura e com problemas de adesão.

Absorção no UV-VIS

A figura 4.2-8 mostra a curva de absorbância entre 700 e 330 nm por transmissão para um filme de 1-buteno com cerca de 1 μm de espessura. Observa-se que o filme absorve na faixa do ultravioleta, o que sugere proteção ao substrato contra intemperismo mesmo após 500 h de envelhecimento artificial. Após o envelhecimento o filme absorve menos luz, todavia há um deslocamento do máximo de absorção para menores comprimentos de onda.

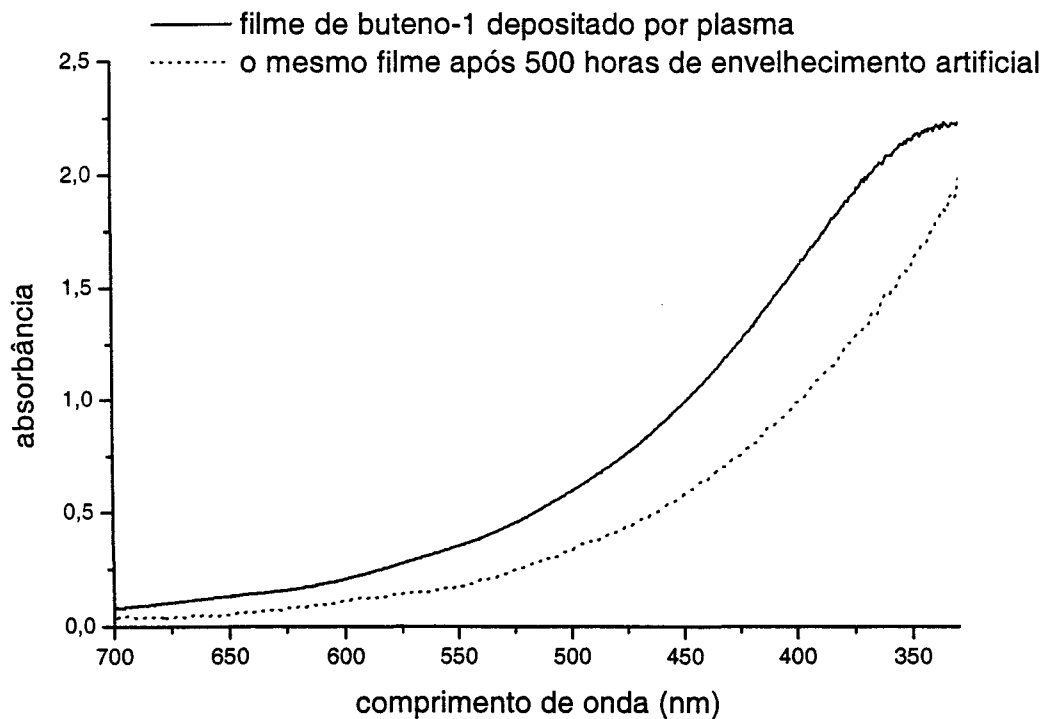


Figura 4.2-8 - Absorbância de filme de poli(1-buteno) depositado por plasma na faixa do ultravioleta e do visível antes e após envelhecimento artificial.

Intemperismo

A figura 4.2-9 mostra micrografia de madeira com e sem tratamento após 50 h de envelhecimento artificial. Na madeira sem tratamento a degradação foi maior do que na madeira tratada com plasma de 1-buteno. Observa-se na figura 4.2-9B que ainda existe a camada S3 com as microfibrilas de celulose quase perpendiculares à direção das fibras da madeira. Na fig. 4.2-9A as microfibrilas estão quase alinhadas com a direção das fibras da madeira, mostrando que a camada S3 já foi destruída com o envelhecimento. Embora o tempo de envelhecimento seja curto para avaliação em aplicações práticas, pode-se afirmar que o filme depositado confere uma certa proteção contra o intemperismo.

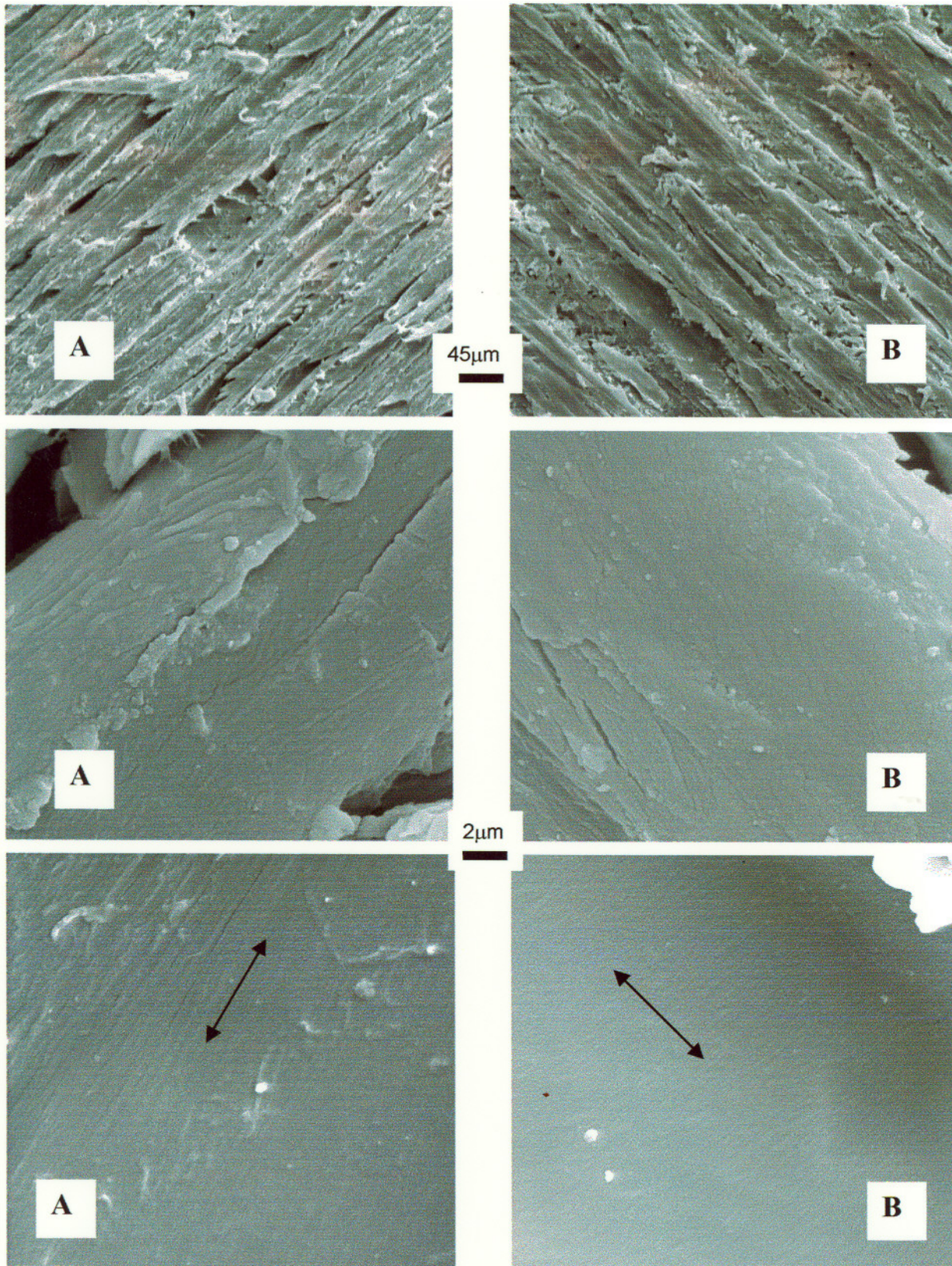


Figura 4.2-9 - Madeira A) sem tratamento após 50 h de envelhecimento artificial e B) com depósito por plasma de 1-buteno após 50 h de envelhecimento. A dupla seta indica a direção das fibras da madeira.

4.3. Jato de plasma

Para resolver o problema do não revestimento dos poros da madeira construiu-se um canhão de íons para aumentar a densidade do plasma. Com esta modificação conseguiu-se aumentar tanto a taxa de deposição como a penetração nos orifícios da madeira.

Na tabela 4.3-1 estão apresentadas as taxas de deposição medidas sobre vidro comum e usando-se plasma capacitivo e jato de plasma. Para o caso do plasma capacitivo e 200 kHz, observa-se que a taxa de deposição diminui quando a espessura do substrato aumenta. Assim, para substratos espessos de madeira (acima de 0,5 cm) a taxa de deposição por jato de plasma é maior do que usando-se plasma capacitivo com até 200 kHz.

Tabela 4.3-1 - Taxa de deposição de 1-buteno usando plasma capacitivo e jato de plasma.

Taxa de deposição (nm/min)	60Hz		200kHz Sobre o catodo	Jato de plasma
	Sobre o anodo	Sobre o catodo		
Vidro de 1 mm	1,6	1,3	64	24
Vidro de 2 mm	-	-	48	24
Uniformidade (%)	-	-	10%	10%

Para verificar se o jato de plasma é eficiente em recobrir o interior de orifícios expostos da madeira, alguns ensaios foram feitos usando-se TEOS como precursor para o jato de plasma.

A figura 4.3-1 mostra micrografias de superfície de madeira exposta a jato de plasma de TEOS/O₂.

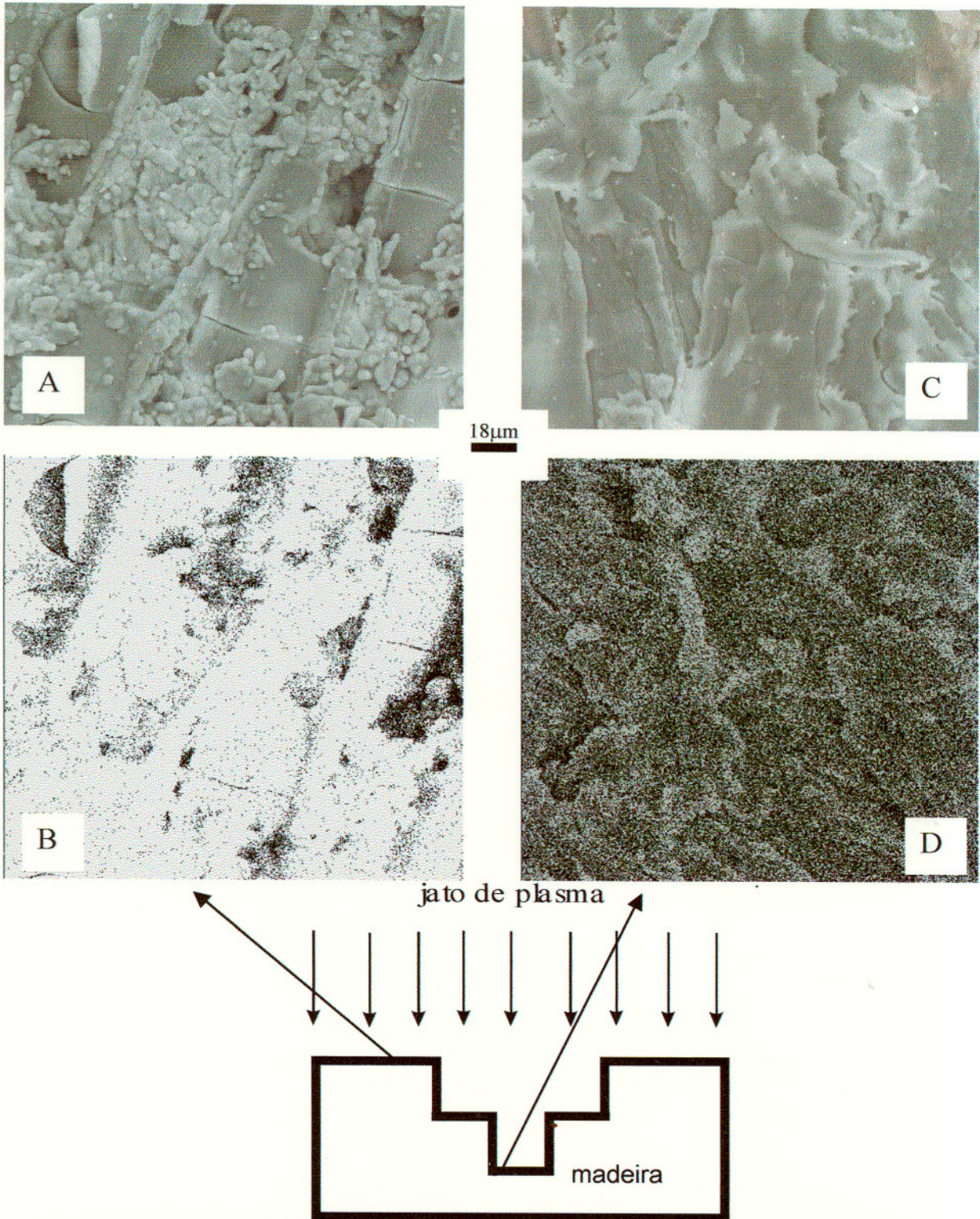


Figura 4.3-1 – À esquerda superfície externa ao longo da grã de madeira maciça com depósito de sílica por jato de plasma. A) MEV por elétrons secundários e B) mapeamento de Si da mesma região A. À direita superfície de rasgo feito em madeira maciça exposta a jato de plasma. C) MEV por elétrons secundários e D) mapeamento de Si da mesma região C. 500X.

Na figura 4.3-1A vê-se a morfologia de filme de sílica depositado por jato de plasma, observa-se que o depósito é rugoso como o substrato de madeira, entretanto o filme escondeu a ultraestrutura da madeira. Na figura 4.3-1B está apresentado o mapeamento de Si e comprova-se que o revestimento foi completo.

As figuras 4.3-1C e 4.3-1D também apresentam, respectivamente, micrografias de elétrons secundários e mapeamento de Si, neste caso trata-se da superfície de um rasgo com 1 mm de largura e 3 mm de profundidade. As micrografias confirmam que o jato de plasma revestiu os orifícios que a técnica do plasma capacitivo tem dificuldade em conseguir.

Uma vez que o jato de plasma mostrou-se mais eficiente que o plasma capacitivo em penetrar nos orifícios da madeira, novos experimentos foram feitos usando-se 1-buteno como precursor. As amostras de madeira usadas como substrato tinham dimensões 2x2x0,5 cm nas direções radial (R) x tangencial (T) x longitudinal (L), respectivamente, e também 2x2x0,5 nas direções L x R x T. Como o equipamento empregado é de dimensões reduzidas, com cerca de 2 cm de diâmetro, o recobrimento não é uniforme em toda a superfície dos corpos de prova. Foi então necessária a exposição das amostras duas vezes para a mesma face a ser recoberta. As amostras em que a menor dimensão era na direção longitudinal apenas as faces perpendiculares às fibras foram revestidas. Nas amostras em que a menor dimensão estava na direção tangencial apenas as faces radiais foram revestidas.

As amostras de madeira com e sem tratamento foram ciclicamente expostas a ambientes com alta e baixa umidade relativa e a sua massa monitorada a intervalos

de tempo regulares. A figura 4.3-2 apresenta gráficos de absorção de vapor d'água por madeira maciça com e sem revestimento por jato de plasma de 1-buteno. Apesar do jato ter sido eficiente em revestir até mesmo os orifícios da madeira, ainda não é suficiente para impermeabilizar contra vapor d'água.

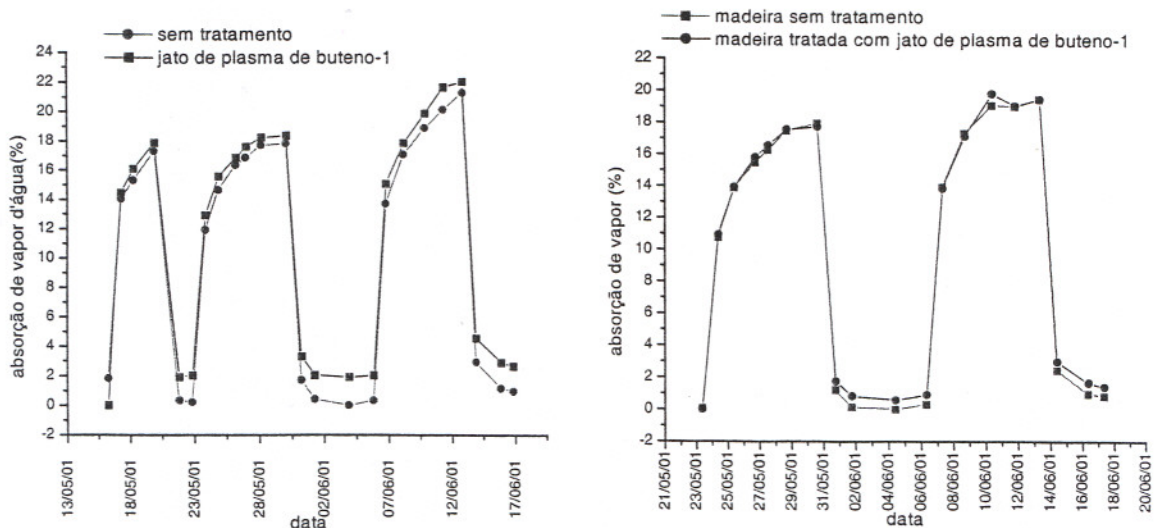


Figura 4.3-2 – Absorção de vapor d'água em madeira com e sem tratamento com jato de plasma de 1-buteno. A madeira foi exposta a ambiente com umidade de 22% e 95% alternadamente. À esquerda amostras com dimensões 0,5(T)x2,0(R)x2,0x(L), na madeira tratada os planos ao longo da grã foram expostos ao jato de plasma. À direita amostras com dimensões 0,5(L)x2,0(R)x2,0x(T), na madeira tratada as seções retas foram expostas ao jato de plasma.

O jato de plasma penetra em rasgos da ordem de milímetro e também pode recobrir áreas sombreadas pelo jato, veja a fig.4.3-3.

Apesar da facilidade do jato atingir orifícios da ordem de milímetro, a deposição no interior do lúmen da célula é mais difícil. As figuras 4.3-4 e 4.3-5 mostram que quando o jato incide inclinado em relação à direção longitudinal das fibras, não se consegue revestir internamente o lúmen da célula. As fibras que ficam expostas ou o pó aderido após o processo de usinagem na extremidade da madeira, funcionam como anteparo, não permitindo o revestimento dos capilares.

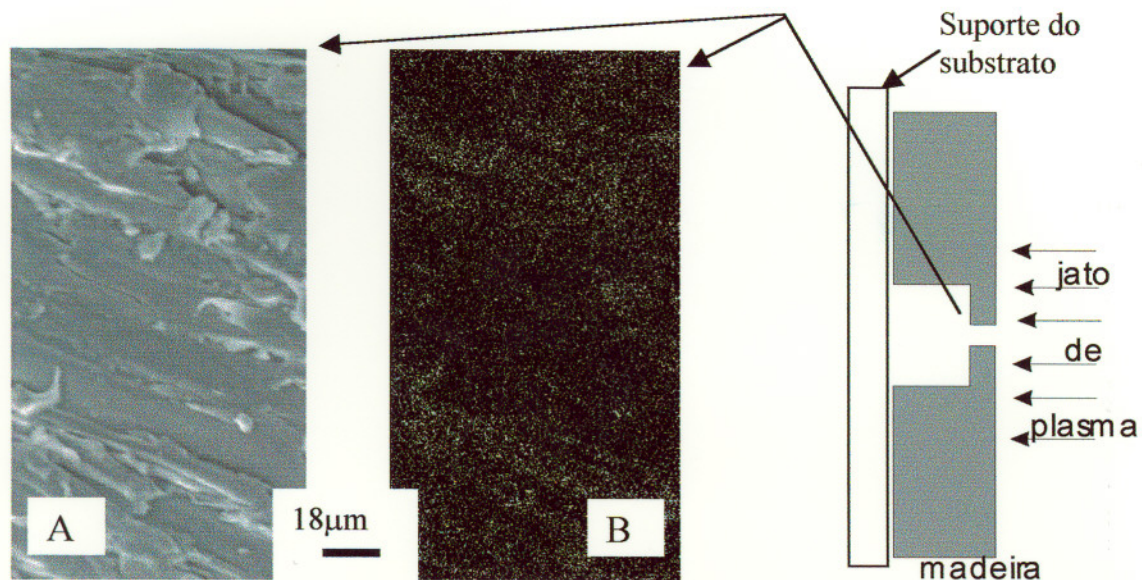


Figura 4.3-3 - A) MEV de região não diretamente exposta ao jato de plasma, conforme esquema à direita. B) mapeamento de Si da mesma região que A mostrando que houve pouca deposição de sílica.

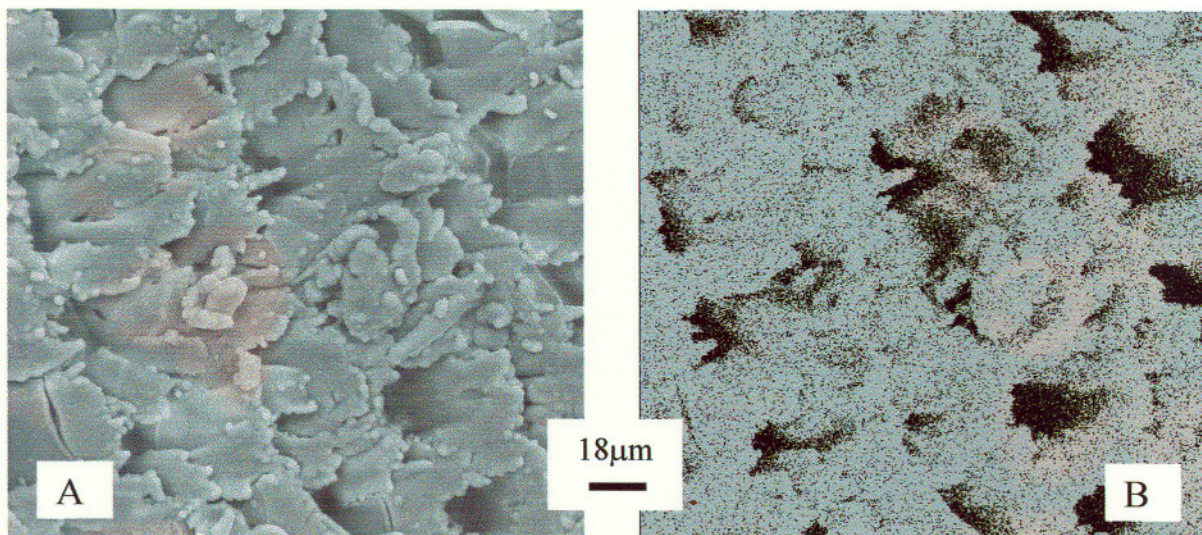


Figura 4.3-4 - A) MEV de superfície de madeira inclinada em relação às fibras após deposição de TEOS/O₂ por jato de plasma, onde se vê que o lúmen das células ainda estão abertos. B) Mapeamento de Si da mesma região que em A, mostrando que o filme não é contínuo.

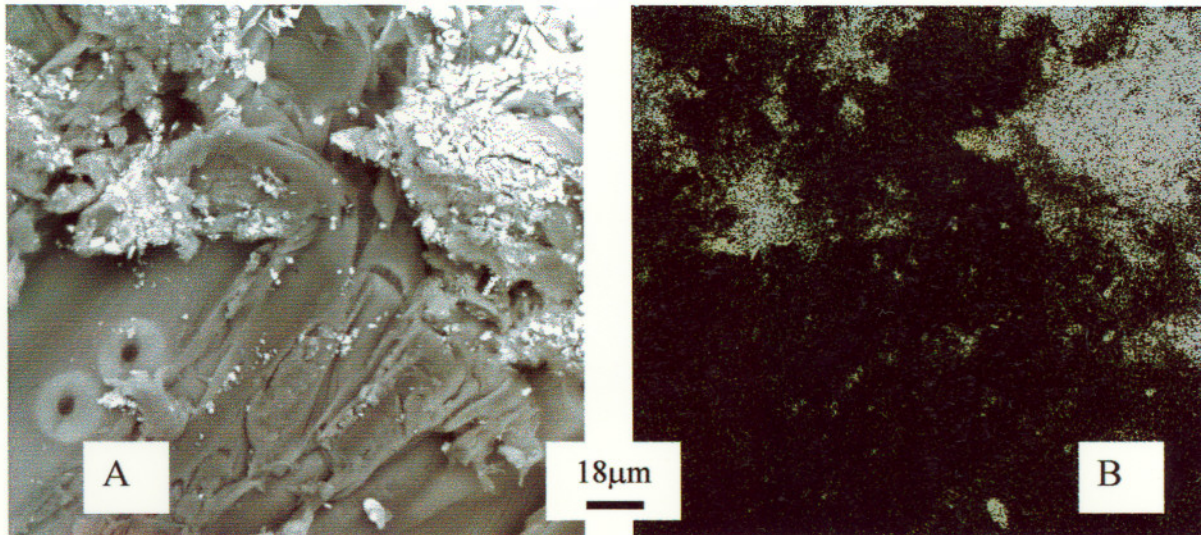


Figura 4.3-5 - A) MEV de corte longitudinal de madeira após deposição de TEOS/O₂ por jato de plasma. B) Mapeamento de Si da mesma região que em A, mostrando que a penetração no lúmen das células não é muito eficiente.

ANÁLISE DOS RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO SOBRE MADEIRA TRATADA COM JATO DE PLASMA APÓS PLANEJAMENTO FATORIAL

A tabela 4.3-2 mostra o planejamento fatorial usado para analisar a influência dos parâmetros de operação do jato de plasma nos ângulos de contato em madeira na direção paralela e perpendicular às fibras.

Tabela 4.3-2 - Planejamento fatorial com o jato de plasma.

Experi- mento	Pressão	Vazão	Distância	Tempo de deposição	Ângulo de contato (graus) //	Ângulo de contato (graus) ⊥
	-=10 mTorr +=30 mTorr	-=25 sccm +=50 sccm	-=1 cm +=2 cm	-=1min +=10min		
1	+	+	+	+	108,9	128,1
2	-	+	+	+	123,7	132,7
3	+	-	+	+	130,0	135,3
4	-	-	+	+	130,6	134,9
5	+	+	-	+	136,7	142,1
6	-	+	-	+	113,7	124,6
7	+	-	-	+	129,7	125,5
8	-	-	-	+	117,8	124,1
9	+	+	+	-	130,5	138,0
10	-	+	+	-	135,2	144,5
11	+	-	+	-	137,4	136,5
12	-	-	+	-	117,3	132,8
13	+	+	-	-	129,5	140,7
14	-	+	-	-	128,6	138,5
15	+	-	-	-	132,0	126,8
16	-	-	-	-	117,4	122,5

A seguir são listados nas tabelas 4.3-3 e 4.3-4 os efeitos estimados de cada variável no ângulo de contato e o seu respectivo desvio padrão.

Ângulo paralelo às fibras:

Tabela 4.3-3 – Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2^4 para os ângulos paralelos às fibras.

Código das variáveis	Variáveis	Efeitos estimados	Erro padrão (\pm)
média	Média	126,2	2,6
Efeitos principais			
1	Pressão	6,3	5,2
2	Vazão	-0,7	5,2
3	Distância do substrato	1,0	5,2
4	Tempo de deposição	-4,6	5,2
Interações de dois fatores			
12	Pressão e vazão	-5,2	5,2
13	Pressão e distância do substrato	-6,3	5,2
14	Pressão e tempo de deposição	-1,4	5,2
23	Vazão e distância do substrato	-3,6	5,2
24	Vazão e tempo	-5,6	5,2
34	Distância do substrato e tempo	-2,2	5,2
Interação de três fatores			
123	Pressão e vazão e distância	-4,5	5,2
124	Pressão e vazão e tempo	4,4	5,2
134	Pressão e distância e tempo	-6,3	5,2
234	Vazão e distância e tempo	-4,2	5,2
Interação de quatro fatores			
1234	Pressão e vazão e distância e tempo	-1,8	5,2

Os efeitos que ficaram acima do ruído estatístico foram: pressão; os efeitos cruzados de segunda ordem: pressão / distância, vazão / tempo; e o efeito cruzado de terceira ordem: pressão / distância / tempo.

O aumento de pressão de 10 mTorr para 30 mTorr causa um aumento no ângulo de contato de mais de 6°. Tanto a vazão de gás como a distância do substrato à tela extratora teve pouca influência no ângulo de contato. O tempo de exposição ao plasma influencia no ângulo de contato. Quanto maior o tempo, menor

o ângulo. Um aumento no tempo de exposição de 1 para 10 minutos causou decréscimo de 4,5° no ângulo de contato.

Ângulo perpendicular às fibras:

Tabela 4.3-4 - Efeitos estimados de um planejamento fatorial 2⁴ para os ângulos perpendiculares às fibras.

Código das variáveis	Variáveis	Efeitos estimados	Erro padrão (±)
média	Média	133,0	2,3
Efeitos principais			
1	Pressão	2,3	4,5
2	Vazão	6,3	4,5
3	Distância do substrato	4,7	4,5
4	Tempo de deposição	-4,1	4,5
Interações de dois fatores			
12	Pressão e vazão	-0,2	4,5
13	Pressão e distância do substrato	-4,0	4,5
14	Pressão e tempo de deposição	1,4	4,5
23	Vazão e distância do substrato	-5,3	4,5
24	Vazão e tempo	-4,4	4,5
34	Distância do substrato e tempo	-1,1	4,5
Interação de três fatores			
123	Pressão e vazão e distância	-3,6	4,5
124	Pressão e vazão e tempo	2,9	4,5
134	Pressão e distância e tempo	-1,7	4,5
234	Vazão e distância e tempo	-1,2	4,5
Interação de quatro fatores			
1234	Pressão e vazão e distância e tempo	-1,6	4,5

Os efeitos que ficaram acima do ruído estatístico foram apenas os efeitos cruzados de segunda ordem: vazão / distância e vazão / tempo.

Com a análise dos dados pode-se chegar às seguintes equações para a estimativa do ângulo de contato a partir dos fatores mais importantes:

$$\hat{\Theta}_{//} = 126,19 + 3,15x_1 - 3,14x_1x_3 - 2,81x_1x_4 - 3,13x_1x_3x_4$$

$$\hat{\Theta}_{\perp} = 132,97 - 2,69x_2x_3 - 2,21x_2x_4$$

onde

$\hat{\Theta}_{//}$ e $\hat{\Theta}_{\perp}$ são os ângulos de contato estimados

Sendo que:

$$x_1 = \frac{2 \times \textit{press\~{a}o} - 40}{20}$$

$$x_2 = \frac{2 \times \textit{vaz\~{a}o} - 75}{25}$$

$$x_3 = \frac{2 \times \textit{dist\~{a}ncia} - 3,0}{1,0}$$

$$x_4 = \frac{2 \times \textit{tempo} - 11}{9,0}$$

Pressão é a da câmara e é dada em mTorr, a vazão é de 1-buteno e dada em sccm, a distância entre a tela extratora de íons e a superfície do substrato é dada em cm, e o tempo de deposição é dado em minutos.

A influência dos parâmetros do jato de plasma não é a mesma para os valores aparentes dos ângulos de contato paralelo e perpendicular às fibras da madeira. Este fato é digno de nota, principalmente por ser diferente do que aconteceu com o plasma capacitivo. Desta forma é de se supor que a composição química da superfície não é a principal influência nos valores dos ângulos de contato. Como a taxa de deposição do jato de plasma é maior que do plasma capacitivo, a rugosidade da superfície pode ser tão importante quanto a sua composição química.

Para se avaliar esta hipótese foram feitas medidas de rugosidade nas direções perpendicular e paralela às fibras da madeira nas amostras do mesmo experimento anterior.

Não foi encontrada correlação entre a rugosidade perpendicular às fibras e os valores aparentes dos ângulos de contato, quer na direção paralela quanto na

perpendicular. De fato, a rugosidade perpendicular às fibras não foi alterada após o tratamento. A rugosidade não sofreu variação significativa com os quatro parâmetros testados (pressão, vazão, distância do substrato e tempo de deposição). Ou seja, os efeitos das variáveis na rugosidade ficaram dentro do ruído estatístico. As fibras da superfície da amostra estão cortadas longitudinalmente e expostas na superfície, ora com aspecto côncavo, quando quase intactas, ora com aspecto convexo. Na escala que foi usada pelo rugosímetro, estas fibras foram as responsáveis pelo valor medido de rugosidade. Assim já era de se esperar que a rugosidade perpendicular às fibras não tivesse correlação com os ângulos de contato nas madeiras tratadas. Embora a taxa de deposição tenha alto valor, o maior tempo de deposição usado (10 min) não foi suficiente para alterar a rugosidade perpendicular às fibras.

As medidas de rugosidade paralelas às fibras da madeira sofreram influência de dois efeitos cruzados de segunda ordem: pressão / vazão e distância / tempo. As médias dos valores de rugosidade paralela às fibras em amostras tratadas e não tratadas (veja tabela 4.3-5) são significativamente diferentes no nível de 0,05. Existe forte correlação (0,7 para o caso de $\Theta_{//}$ e de 0,5 para Θ_{\perp}) entre os ângulos de contato e a rugosidade paralela às fibras, veja tabela 4.3-6. A correlação só não é maior porque as medidas de rugosidade paralela às fibras estão sujeitas a um maior desvio padrão. Todavia, à medida que aumenta o valor de rugosidade, também aumenta o ângulo de contato paralelo às fibras.

Tabela 4.3-5 - Rugosidade (Ra(μm)) paralela às fibras em amostra sem tratamento e também em amostras usadas no planejamento fatorial para o jato de plasma. As médias são **significativamente diferentes** no nível de 0,05.

Experimentos	Ra médio (μm)	variância	N
Sem tratamento	3,20	0,45	4
1	0,93	0,17	3
2	3,16	1,64	3
3	6,73	0,97	3
4	3,07	0,17	3
5	5,40	1,72	3
6	3,40	0,00	3
7	4,60	1,24	3
8	3,73	0,81	3
9	4,20	0,64	3
10	5,20	0,28	3
11	5,07	0,09	3
12	4,13	0,09	3
13	3,53	1,29	3
14	3,87	3,21	3
15	3,87	0,21	3
16	2,67	0,37	3
F=	6,12373		
p=	2,75438E-6		

Tabela 4.3-6 - Correlação entre a rugosidade paralela às fibras e os ângulos de contato paralelo e perpendicular às fibras.

Experimentos	Ra médio (μm)	Desvio padrão	Ângulo paralelo às fibras	Ângulo perpendicular às fibras
1	0,9	0,4	108,9	128,1
2	3,2	1,3	123,7	132,7
3	6,7	1,0	130,0	135,3
4	3,1	0,4	130,6	134,9
5	5,4	1,3	136,7	142,1
6	3,4	0,0	113,7	124,6
7	4,6	1,1	129,7	125,5
8	3,7	0,9	117,8	124,1
9	4,2	0,8	130,5	138,0
10	5,2	0,5	135,2	144,5
11	5,1	0,3	137,4	136,5
12	4,1	0,3	117,3	132,8
13	3,5	1,1	129,5	140,7
14	3,9	1,8	128,6	138,5
15	3,9	0,5	132,0	126,8
16	2,7	0,6	117,4	122,5
Fator de correlação=			0,7	0,5

AUMENTO DE ESCALA DO JATO DE PLASMA

Os mesmos princípios físicos usados na construção do jato de plasma com diâmetro de 2,5 cm foram empregados para a construção do jato de 12 cm de diâmetro. Foram usados os mesmos potenciais nominais (260V, -5kV e 15kV) nas três telas, e estas separadas da mesma distância que anteriormente no jato de menor diâmetro. A principal diferença introduzida foi o anel distribuidor de gases após a última tela. Esta novidade foi planejada para superar um problema que havia no antigo jato, que era a decomposição excessiva do gás 1-buteno. Antes os gases reativos só poderiam entrar através de um orifício colocado a montante da câmara, agora existe a opção da introdução ao mesmo tempo à jusante. Este dispositivo não pôde ser testado em virtude de ainda não se ter conseguido elevar a densidade de partículas carregadas no plasma. Este problema provavelmente surgiu pelo baixo campo magnético usado com valor em torno de 200 Gauss. No jato de menor diâmetro o campo magnético era conseguido através de três ímãs permanentes retirados de alto falantes usados de automóveis. Estes ímãs permanentes além de apresentarem um forte gradiente de campo têm regiões em que o campo é superior a 1.200 Gauss. O próximo passo será aumentar o campo magnético ou conseguir um ímã permanente de maior dimensão, mas com a mesma geometria daquele usado no jato pequeno.

Fez-se a caracterização da madeira tratada com o jato de plasma por mapeamento de silício (EDX) no caso de deposição com TEOS/O₂ e ângulo de contato para o caso de 1-buteno.

Na figura 4.3-6 é mostrado o mapeamento de Si por EDX de madeira maciça de pinus tratada por jato de plasma. Neste caso o precursor foi uma mistura de TEOS/O₂. As condições de operação do jato de plasma foram as seguintes:

Vazão de O₂ = 6,6 sccm

Vazão de Ar = 23 sccm

Pressão na câmara do reator = 20 mTorr

Temperatura de vaporização do TEOS = 57 °C

Tensão na 1^a tela = 400 V

Tensão na 2^a tela = -4,5 kV

Tensão na 3^a tela = ~13 kV

Tempo de deposição = 10 min

Foram colocadas no suporte do substrato duas amostras de madeira maciça cada uma com dimensões aproximadas de 3,5 x 9,0 x 0,4 cm nas direções radial, longitudinal e tangencial, respectivamente. A distância entre a última tela e a superfície da madeira foi de aproximadamente 0,5 cm.

Observa-se da figura 4.3-6 que houve deposição de filme do tipo SiO_x, todavia o revestimento da superfície ainda não foi eficiente como no feixe de menor diâmetro. A foto mostra uma região a cerca de 0,5 cm da extremidade da amostra, onde provavelmente os gases provenientes do jato poderiam estar com menor densidade.

Madeira maciça tratada pelo jato de plasma usando-se 1-buteno como precursor também fica repelente a água, mesmo com o equipamento não funcionando adequadamente. Mediu-se o ângulo de contato na direção paralela às

fibras da madeira, sendo encontrado valor igual a $128,0^\circ$ com desvio padrão de $4,6^\circ$.

As condições de operação do jato foram:

Para sensibilização do substrato:

vazão de Ar = 23 sccm

pressão = 20 mTorr

tensão na 1ª tela = 260 V

tensão na 2ª tela = -5 kV

tensão na 3ª tela = 15 kV

campo magnético = 200 Gauss

tempo de tratamento = 5 min

Para deposição de 1-buteno:

Vazão de 1-buteno = 50 sccm

Pressão = 10 mTorr

Tensão na 1ª tela = 260 V

Tensão na 2ª tela = -5 kV

Tensão na 3ª tela = 15 kV

Campo magnético = 200 Gauss

Tempo de deposição = 10 min

Superfície das amostras a cerca de 0,5 cm da última tela.

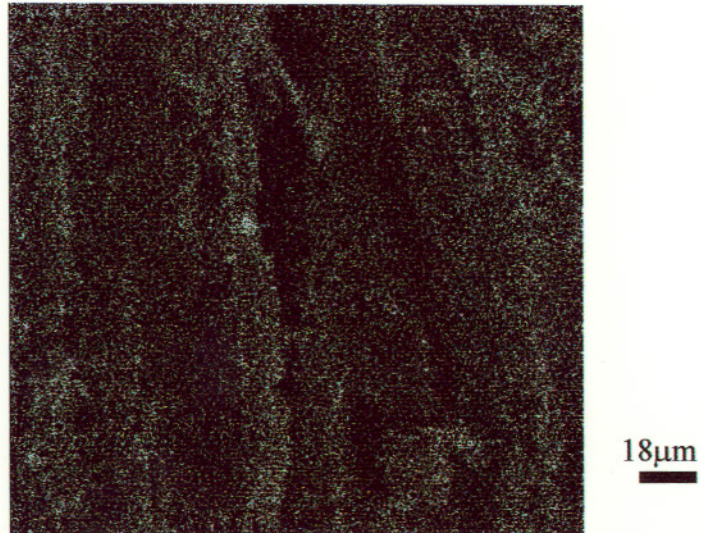


Figura 4.3-6 - Mapeamento de Si por EDX em madeira tratada por jato de plasma com diâmetro do jato de 12cm, os pontos brancos correspondem à presença de silício.

RESISTÊNCIA QUÍMICA DE MADEIRA TRATADA PELO JATO DE PLASMA

Amostras de madeira tratadas pelo jato de plasma de 1-buteno, embora ainda ineficiente, já se mostraram resistentes a soluções com concentração 5% em peso de NaOH, H₂SO₄, NaClO, e Na₂SO₄. O teste de resistência química foi feito seguindo a norma ASTM D3730 (Standard Guide for Testing High-performance Interior Wall Coatings). Não foi possível analisar se houve evidência de arrancamento, rachadura ou amolecimento do filme depositado, uma vez que o revestimento é extremamente fino. Todavia, comparando com amostra não tratada submetida ao mesmo teste, observa-se que a aparência visual da superfície da madeira tratada não sofre alterações de aspecto como sofre a não tratada.

Foram colocados algodão encharcado com solução 5% de HCl (conforme ASTM D3730) sobre cada uma das dezesseis amostras de madeira usadas no experimento com planejamento fatorial do jato de plasma pequeno. Observou-se que as duas amostras com depósito mais escuro (experimentos 6 e 8) foram as mais resistentes a serem manchadas. As amostras mais escuras provavelmente apresentam os filmes mais espessos, e também provenientes de uma maior degradação do precursor 1-buteno.

As manchas nas amostras tratadas por plasma não foram devidas ao ataque do ácido à película. O que ocorre é que a solução penetra pelos poros da madeira não fechados pelo tratamento e ataca a madeira abaixo da película. Quando a taxa de deposição é maior e o filme mais espesso, os orifícios da madeira são recobertos não permitindo a penetração da solução.

O ângulo de contato entre a solução aquosa de HCl e a superfície de madeira insuficientemente recoberta pelo tratamento não apresenta equilíbrio estático.

Inicialmente o ângulo é grande ($> 100^\circ$), todavia dentro de alguns segundos (~60 s) o ângulo diminui com penetração da gota no substrato. Todavia, a gota não se espalha sobre a superfície como no caso da madeira sem tratamento. Apenas após a penetração da gota é que a solução percorre os capilares da madeira espalhando-se em seguida, acompanhando a direção das fibras.

4.4. Reator rotativo

Foram feitas descargas em gás etileno no reator rotativo com pó de madeira. O pó de madeira tratado com plasma de etileno tornou-se hidrofóbico. O pó de madeira tratado ficou impermeável à gota d'água, como mostra a figura 4.4-1. Apesar do pó de madeira tratado não ser molhado por água ele ainda apresenta alguma afinidade com a água, como pode ser visto pelas fibras de madeira aderidas à superfície da gota d'água. Em pó de madeira sem tratamento a gota de água é rapidamente absorvida não sendo possível obter a mesma foto.

O compósito fabricado com 70% em peso de pó de madeira tratado e 30% de POM (polioximetileno) reduziu a absorção de água, após 24h de imersão, de 27% para 9 %. Isto representa uma redução de mais de 66% em relação ao compósito fabricado com pó não tratado. Logo, o processo de mistura do polímero com o pó de madeira, a quente e com alta taxa de cisalhamento, não altera significativamente o tratamento por plasma para hidrofobização da fibra.

A resistência mecânica à flexão estática do compósito fabricado com pó tratado por plasma também sofreu uma redução de cerca de 50%. O compósito feito com 50% em peso de pó sem tratamento apresenta na flexão estática uma resistência de 55 MPa. Após o tratamento do pó com plasma de etileno a resistência

caiu para 25 MPa. Este resultado mostra que a interação entre o material lignocelulósico e o polímero foi drasticamente diminuída após o tratamento com plasma de etileno. Este resultado também indica que a adesão entre polímero hidrofóbico e fibra natural hidrofílica não depende apenas das naturezas apolar e polar das superfícies. Ou seja, o conhecimento das energias das superfícies não é suficiente para prever a compatibilidade e a adesão entre o polímero e a fibra. Outros fatores como a semelhança entre as estruturas químicas, possibilidade de ligações de hidrogênio e a transcristalização do polímero, induzida pela superfície da fibra, devem ser mais importantes que as energias de superfície.

A cristalização dos polímeros semi-cristalinos dá-se através dos esferulitos. A superfície de fibras em contato com o polímero induz uma forma colunar de cristalização diferente do esferulito [56, 57]. A este fenômeno dá-se o nome de transcristalização.



Figura 4.4-1 -Gota de água sobre pó de madeira tratada com plasma de etileno no reator rotativo. O pó ficou repelente e não absorveu a água, todavia muitas partículas de madeira ficaram aderidas à superfície da gota.

5. Conclusões.

Foram construídos três aparatos para deposição de filmes finos por plasma, quais sejam, reator capacitivo, jato de plasma e reator rotativo.

O reator capacitivo pode ser operado com diversas frequências.

Usando-se fonte de 60 Hz de baixo custo conseguiu-se:

- Aumentar a hidrofobicidade de superfícies de madeira e vidro.
- A superfície de madeira ao longo da grã tornou-se menos hidrofóbica que a superfície perpendicular às fibras após o tratamento por plasma com olefinas.
- Os valores aparentes dos ângulos de contato sobre superfície de madeira tratada com plasma de olefinas ficaram acima de 90° . Sobre substratos lisos de vidro os ângulos de contato têm valores menores e próximos a 90° . Esta diferença é atribuída à rugosidade da superfície da madeira segundo a lei de Wenzel.
- Os depósitos a partir dos precursores acetato de vinila e metacrilato de metila (MMA) conferiram menor hidrofobicidade que os depósitos a partir das olefinas. Outro aspecto interessante é que a madeira tratada com plasma de MMA absorve mais vapor d'água que a madeira sem tratamento.
- Não foi possível a deposição no interior dos capilares da madeira ou até mesmo a penetração em orifícios com até 3 mm de diâmetro.
- O depósito conseguido é fino e a taxa de deposição é muito baixa, sendo o maior valor atingido igual a 31 nm/min.
- O filme depositado não impede a entrada e a saída de vapor d'água na madeira.
- O filme é formado sobre a superfície do substrato, mas também ocorre a formação de pó na fase gasosa.

Quando a descarga foi realizada com 200 kHz:

- A taxa de deposição aumentou consideravelmente, apesar de continuar o problema da não penetração em orifícios.
- A taxa de deposição depende da espessura do substrato, diminuindo com o aumento da espessura.
- Consegue-se com facilidade a hidrofobização de superfícies de madeira e de vidro.
- A morfologia do filme é diferente daquela apresentada com descarga a 60 Hz. Não ocorre a formação de pó, todavia o filme não é uniforme em escala nanométrica, mas sim formado por esferas de 17 nm.
- Os filmes de poli(1-buteno) obtidos por plasma são opacos ao ultravioleta.
- Os filmes de poli(1-buteno) obtidos por plasma são promissores quanto a proteção contra intemperismo.
- Os filmes de poli(1-buteno) obtidos por plasma são extremamente entrecruzados e insolúveis em solventes comuns além de apresentarem resistência a ácidos e bases fortes.
- A proporção C/H em mol foi de aproximadamente 1/1 no filme depositado por plasma, sendo de $\frac{1}{2}$ no polímero convencional.
- A dureza e adesão aos substratos são muito superiores às dos polímeros convencionais.
- O plasma capacitivo recobre melhor a superfície de madeira convexa do que a côncava.

Quanto ao jato de plasma:

- Foi a técnica mais conveniente para deposição em substratos rugosos e espessos como a madeira maciça.
- Conseguiu-se a deposição de filmes em orifícios da ordem do milímetro e até mesmo, em situações ideais, nos capilares da madeira. As regiões côncavas da madeira foram mais bem revestidas do que no caso do plasma capacitivo.
- Mesmo com um bom revestimento da madeira e boa adesão do filme, persiste a permeabilidade ao vapor d'água.
- A hidrofobização de superfícies também é facilmente conseguida.
- A taxa de deposição independe da espessura do substrato sendo, portanto mais eficiente para substratos espessos.
- A composição química e a rugosidade da superfície influenciam nos valores medidos para os ângulos de contato. À medida que aumenta o valor de rugosidade, também aumenta o ângulo de contato paralelo às fibras.

Quanto ao reator rotativo:

- Mesmo operado a 30 kHz foi eficiente em promover a descarga luminescente com os eletrodos colocados externamente ao reator.
- O tratamento com plasma de etileno foi eficiente em hidrofobizar o pó de madeira. O que causou diminuição da absorção de água mesmo após a formação de compósito com POM em mais de 66%.
- O revestimento das partículas do pó de madeira com plasma de etileno causou diminuição da interação do pó com o polímero termoplástico POM.

- Mais pesquisa deve ser feito para melhor explorar as possibilidades do tratamento de pós com plasma.

6. Referências

- [1] Weikart, C.M.; Miyama, M.; Yasuda, H.K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and of trimethylsilane+O₂. *J. Colloid Interface Sci.* 211, 18-27, 1999.
- [2] Cho, D.L.; Sjöblom, E. Plasma treatment of wood. *Journal of Applied Polymer Symposium*, 46, 461-472, 1990.
- [3] Denes, A. R.; Tshabalala, M. A.; Rowell, R.; Young, R. A. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. *Holzforschung*, 53(3), 318-326, 1999.
- [4] Denes, A. R.; Young, R. A. Reduction of weathering degradation of wood through plasma-polymer coating. *Holzforschung*, 53(6), 632-640, 1999.
- [5] Benisch, J.; Tyczkowski, J.; Gazicki, M.; Pela, I.; Holländer, A.; Ledzion, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. *Surf. Coat. Technol.*, 98, 872-874, 1998.
- [6] Williams, R. S.; Knaebe, M. T.; Feist, W. C. F. *Finishes for exterior wood. Selection, application, and maintenance.* USDA, Forest Service. Forest Products Laboratory. Madison, WI. 1996.
- [7] D'Agostino, R. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers.* Academic Press. 1990.
- [8] Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. *Principles of plasma discharges and materials processing.* Wiley Intersciences, 1994.
- [9] Chen Hy; Zavarin, E. Interactions of cold radio frequency plasma with solid wood. 1. Nitrogen permeability along the grain. *Journal of wood chemistry and technology*, 10(3), 387-400, 1990.
- [10] Magalhães, W. L.E; Souza, M. F. Wood flour-polyoxymethylene composites. 2nd International Conference on Advanced Engineered Wood Composites. Maine, 2001.
- [11] Vossen, J. L.; Kern, W. *Thin film processes.* Academic Press. 1978.
- [12] Coupland, J. R.; Green, T. S.; Hammond, D. P.; Riviere, A. C. A study of the ion beam intensity and divergence obtained from a single aperture three-electrode extraction system. *Rev. Sci. Instrume.*, 44, 9, 1258-1270, 1973.
- [13] Korzec, D.; Engemann, J.; Mildner, M.; Ningel, K.-P.; Borgmeier, O.; Theirich, D. Multi-jet hollow cathode discharge for remote polymer deposition. *Surface Coatings Technology*, 93, 128-133, 1997.
- [14] Rowell, J.; Manolache, S.; Mattoso, L. H. C.; Sarfaty, M.; Young, R. A.; Denes, F. Advanced materials from SiCl₂H₂ – RF –cold –plasma functionalized thermoplastic and lignocellulosic substrates. 2nd International Symposium on Natural Polymers and Composites, Atibaia, May 1998.
- [15] Martin, A. R.; Manolache, S.; Mattoso, L. H. C.; Rowell, R. M.; Denes, F. Plasma modification of sisal and high-density polyethylene composites: effect on

mechanical properties. Natural Polymers and Composites. 3rd ISNaPol, São Pedro, May, 2000.

- [16] Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. Statistics for experimenters. John Wiley & Sons, 1978.
- [17] Martinet, C.; Paillard, V.; Gagnaire, A.; Joseph, J. Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. Journal of Non-crystalline solids, 216, 77-82, 1997.
- [18] Gotic, M.; Ivanda, M.; Sekulic, A.; Music, S.; Popovic, S.; Turkovic, A.; Furic, K. Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis. Materials Letters, 28, 225-229, 1996.
- [19] Vallee, C.; Goulet, A.; Granier, A.; van der Lee, A.; Durand, J. Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas. Journal of Non-Crystalline Solids, 272, 163-173, 2000.
- [20] Lee, J. S.; Song, H. W.; Lee, W. J.; Yu, B. G.; No, K. Effects of process parameters on titanium dioxide thin film deposited using ECR MOCVD. Thin Solid Film, 287, 120-124, 1996.
- [21] Ohring, M. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, Inc. 1992.
- [22] Chapman, B. Glow discharge processes. Sputtering and plasma etching. John Wiley and Sons. 1980.
- [23] Zavarin, E.; Cool, L. G.; Jones, S. J. Analysis of solid wood surfaces by internal reflection Fourier infrared spectroscopy. J. Wood Chem. Tech., 11(1), 41-56, 1991.
- [28] Friedrich, J. F.; Wigan, L.; Unger, W.; Lippitz, A.; Erdmann, J.; Gorsler, Prescher, D.; Wittrich, H. Barrier properties of plasma and chemically fluorinated polypropylene and polyethyleneterephthalate. Surface and Coatings Technology, 74-75, 910-918, 1995.
- [29] Vogt, M.; Hauptmann, R. Plasma deposited passivation layers for moisture and water protection. Surf. Coat. Technol., 75(1-3), 676-681, 1995.
- [30] Jacob, W. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. Thin Solid films, 326, 1-42, 1998.
- [31] Weikart, C. M.; Miyama, M.; Yasuda, H. K.; Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O₂. J. Colloid Interface Sci., 211, 28-38, 1999.
- [32] Kukla, R.; Hofmann, D.; Ickes, G.; Patz, U. Sputter metallization of plastic parts in a just-in-time coater. Surf. Coat. Technol., 74-75, 648-653, 1995.
- [33] Bodino, F.; Baud, G.; Benmalek, M.; Besse, J. P.; Dunlop, H. M.; Jacquet, M. Alumina coating on polyethylene terephthalate. Thin Solid films, 241, 21-24, 1994.
- [34] Markschläger, P.; Kampschulte, G.; Eckel, M.; Morlock, O. Thin metal and SiO_x films deposited by anodic vacuum arc technique. Surf. Coat. Technol., 74-75, 883-843, 1995.

- [35] Calderon, J. G.; Timmons, B. Surface molecular tailoring via pulsed plasma-generated acryloyl chloride polymers: synthesis and reactivity. *Macromolecules*, 31, 3216-3224, 1998.
- [36] Cho, D. L.; Claesson, P. M.; C. G.; Johansson, K. Structure and surface properties of plasma polymerized acrylic acid layers. *J. Appl. Polymer Sci.*, 41, 1373-1390, 1990.
- [37] Lens, J. P.; Terlingen, J. G. A.; Engbergs, G. H. M.; Feijen, J. Introduction of sulfate groups on poly(ethylene) surfaces by argon plasma immobilization of sodium alkyl sulfates. *Polymer*, 39(15), 3437-3444, 1998.
- [38] Drumond, C. J.; Vasic, Z. R.; Geddes, N.; Jurich, M. C.; Chatelier, R. C.; Gengenbach, T. R.; Griesser, H. J. Hydrophobic radiofrequency plasma-deposited polymer films: dielectric properties and surface forces. *Colloids and Surfaces a*, 129-130, 117-129, 1997.
- [39] Akovali, G.; Gundogan, G. Studies on flame retardancy of polyacrylonitrile fiber treated by flame-retardant monomers in cold plasma. *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2011-2019, 1990.
- [40] Sprang, N.; Theirich, D.; Engemann, J. Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene. *Surf. Coat. Technol.*, 75(1-3), 689-695, 1995.
- [41] Korzec, D.; Mildner, M.; Hillemann, F.; Engemann, J. 70 cm radio frequency hollow cathode plasma source for modification of foils and membranes. *Surf. Coat. Technol.*, 97(1-3), 759-767, 1997.
- [42] Carlsson, C.M.G.; Ström, G. Reduction and oxidation of cellulose surfaces by means of cold plasma. *Languimir*, 7, 2492-2497, 1991.
- [43] Denes, F.; Hua Z.Q.; Barrios, E.; Young, R.; Evans, J. Influence of RF-cold plasma treatment on the surface properties of paper. *Journal of macromolecular science-pure and applied chemistry*, A32, 1405-1443, 1995.
- [44] Iorio, I.; Leone, C.; Nele, L.; Tagliaferri, V. Plasma treatments of polymeric materials and Al alloy for adhesive bonding. *Journal of Materials Processing Technology*, 68, 179-183, 1997.
- [45] Petash, W.; Räuchle, E.; Walker, M.; Elsner, P. Improvement of the adhesion of low energy polymers by a short time plasma treatment. *Surf. Coat. Technol.*, 74-75, 682-688, 1995.
- [46] Tu, X.; Young, R. A.; Denes, F. Improvement of bonding between cellulose and polypropylene by plasma treatment. *Cellulose*, 1, 87-106, 1994.
- [47] Friedrich, J. F.; Geng, S.; Unger, W.; Lippitz, A.; Erdmann, J.; Gorsler, H.-V.; Wöll, C.; Schertel, A.; Bierbaum, K. Plasma functionalization and reorientation of macromolecules at polymer surfaces. *Surf. Coat. Technol.*, 74-75, 664-669, 1995.
- [48] Shi, F. F. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surf. Coat. Technol.*, 82, 1-15, 1996.
- [49] Rangel, E. C.; Cruz, N. C.; Moraes, M. A. B.; Kretly, L. C. Influence of nitrogen implantation on the properties of polymer films deposited in benzene glow

discharges. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 141, 211-215, 1998.

- [50] Myler, U.; Xu, X. L.; Coleman, M. R.; Simpson, P. J. Ion implantation induced change in polyimide films monitored by variable energy positron annihilation spectroscopy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 2413-2421, 1998.
- [51] Dong, H.; Bell, T.; State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. *Surf. Coat. Technol.*, 111, 29-40, 1999.
- [52] Han, S.; Lee, Y.; Kim, G.-H.; Lee, J. Polymer surface modification by plasma ion implantation. *Surf. Coat. Technol.*, 93, 261-264, 1997.
- [53] Chan, C.-M.; Ko, T.-M.; Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24, 1-54, 1996.
- [54] Bubenzer, A.; Dischler, B.; Brandt, G.; Koidl, P. Rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications. *J. Appl. Phys.*, 54 (8), 1983.
- [55] Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. 5th edition. John Wiley & Sons, Inc. 1990.
- [56] Wolcott, M.; Harper, D.; Chowdhury, J.; Peyer, S.; Rials, T. Interfacial structure and properties of wood-polyolefin composites. 2nd International Conference on Advanced Engineered Wood Composites. Maine, August 14-16, 2001.
- [57] Gassan, J.; Mildner, I.; Bledzki, A. K. Transcrystallization of polypropylene on different modified jute fibers. *Composite Interfaces*, 8 (6), 443-452, 2001.