

EDSON LUIS GUINTER

**POLIMERIZAÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO ATIVADO POR
PLASMA GERADO EM GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Daniela Becker

Coorientador: Dr. Luiz César Fontana

**JOINVILLE
2016**

G964p_Guinter, Edson Luis

Polimerização de anidrido maleico ativado por plasma gerado em gaiola catódica /Edson Luis Guinter.
- 2016.

89 p., il. ; 21 cm

Orientadora: Daniela Becker

Coorientador: Luiz César Fontana

Bibliografia: 81-88 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado da Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2016.

1. Polímeros. 2. Polimerização. 3. Plasma (Gases ionizados).

I. Becker, Daniela. II. Fontana, Luiz César. III. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.192,- 23.ed.

Edson Luis Guinter

Polimerização de Anidrido Maleico Ativado por Plasma

Gerado em Gaiola Catódica

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais na área de concentração “Polímeros”.

Banca Examinadora

Orientador:

Profa. Dra. Daniela Becker
CCT/UDESC

Coorientador:

Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
CCT/UDESC

Membros

Prof. Dr. Júlio Cesar Sagás
CCT/UDESC

Prof. Dr. Dianclen Irala
Católica-Joinville

Joinville,SC, 30 de setembro de 2016.

**Dedico este trabalho a minha
esposa Elenice Maria Rodrigues
Guinter**

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer de forma especial a minha esposa Elenice, pelo apoio incondicional durante todo o tempo em que estamos caminhando lado a lado, pelo incentivo e dedicação integrais e pelo suporte emocional e afetivo. Agradeço também a minha família, minha mãe, meu irmão e irmãs pelo amparo em todos os momentos.

Agradeço a meus orientadores, professora Daniela Becker e professor Luís César Fontana pelo carinho a mim demonstrado, pela dedicação, pela paciência e pelo suporte técnico, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

Meu muito obrigado aos professores do laboratório de plasma, em especial aos professores Julio, sempre disponível para ajudar e contribuir com o trabalho, e ao professor Abel, incansável na busca por boas imagens de AFM.

Meu muito obrigado ao casal de amigos Alexandre e Alexandrina e a minha cunhada Lane e a meu cunhado Claudino por todos os conselhos e conversas sobre tudo.

Agradeço meus colegas do laboratório de plasma, Julia, Stephany, Cristiane, Marcus, e Alex pelas conversas e momentos de descontração, a Thaís pela ajuda com ângulo de contato, ao Joel sempre disposto para colaborar com o trabalho e ao Julio pela ajuda na usinagem. Agradeço também aos colegas do laboratório de polímeros Jean Carlos Hoepfner, Iury Korting de Abreu, Roger Hoél Bello e Maríndia pelo incentivo nos momentos mais delicados do curso.

Aos meus amigos e companheiros de longa data, em especial, ao Adilson Schimoller, Antônio Carlos (o Toninho), Edson Petris (o Toca Toca), Emerson Petris (o Maninho), Luiz Alfredo (o Fredão), Rodrigo Saramento (o Digão) e ao Sandro Roza.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro prestado.

“As invenções são, sobretudo, o resultado de um trabalho teimoso...”

Alberto Santos Dumont

“Em memória de Julio Guinter”

RESUMO

GUINTER, Edson Luis. **Polimerização de anidrido maleico ativado por plasma gerado em gaiola catódica.** 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Área: Polímeros) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2016.

Polimerização por plasma é um método de produção de filmes finos que transforma monômeros com grupos funcionais em filmes poliméricos contendo estes grupos e que poderiam funcionar como pontos de ancoragem para reações químicas. Através do controle dos parâmetros de deposição a estrutura química dos filmes pode ser modificada de forma a melhorar as propriedades físicas e químicas. Potência, fluxo de gás, pressão, temperatura, operação no modo contínuo ou pulsado são parâmetros que podem afetar as características do filme depositado. De um modo geral, procura-se no filme depositado uma estrutura regular e semelhante a do monômero inicial. Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da descarga gerada em gaiola catódica na estrutura do filme de anidrido maleico (AM) obtido por plasma. As deposições foram realizadas utilizando uma mistura de argônio com o monômero AM sobre substrato de vidro. As deposições foram realizadas no modo contínuo com tempos de deposição de 10, 20 e 30 minutos, tanto para a condição em que o porta amostra atua como cátodo, quanto na configuração com a introdução de uma gaiola catódica e o substrato sob potencial flutuante. No modo pulsado o tempo de deposição foi de 10 minutos, tanto para a condição em que o porta amostra atua como cátodo, quanto na configuração com a introdução de uma gaiola catódica. As estruturas químicas dos filmes depositados foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A morfologia da superfície dos filmes foi

investigada por microscopia de força atômica (AFM), além disso, os filmes também foram caracterizados por ângulo de contato e perfilometria. Os resultados mostraram que a polimerização de AM foi mais bem sucedida, no que se refere a manutenção de grupos anidrido, quando foi utilizada a técnica em que as amostras, dentro de uma gaiola catódica, ficaram sujeitas a um potencial flutuante. Usando esta técnica também se produziu filmes com maiores espessuras e, de forma geral, com maiores concentrações de anidrido, provavelmente devido à diminuição do bombardeamento de íons na amostra, reduzindo os efeitos de ablação.

Palavras-chave: Plasma; polimerização; gaiola catódica; anidrido maleico.

ABSTRACT

GUINTER, Edson Luis. **Maleic anhydride polymerization activated by plasma generated in active screen.** 2016. Dissertation (Master Course in Science and Materials Engineering – Area: Polymers) - Santa Catarina State University, Post-Graduation Program in Science and Materials Engineering, Joinville, 2016.

Plasma polymerization is a method to produce thin films that transforming monomers with functional groups on polymeric films containing those groups which could act as anchor points for chemical reactions. Controlling the deposition parameters, these films can exhibit important properties like chemical resistance. Power, gas flow, pressure, temperature, active screen, continuous or pulsed operation are parameters that affect the characteristics of the deposited film. In general, it is desired that the structure of the deposited film being smooth and similar to the original monomer. This study aimed to evaluate the influence of discharge generated in active screen in the structure of maleic anhydride film obtained by plasma. The depositions were made using mixture of argon with maleic anhydride (MA) monomer over glass substrate. The reactions were carried out in a homemade glass reactor under continuous mode with time depositions of 10, 20 and 30 minutes for both sample holder as cathode and when it was wrapped by active screen (substrate under floating potential). Whereas for the reactions under pulsed mode the time deposition was of 10 minutes for both sample holder as cathode and when it was wrapped by active screen. The chemical structures of the deposited films were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The surface morphology of the films was investigated with atomic force microscopy (AFM), moreover the films were characterized by contact angle and profilometry. The results showed that the polymerization of MA was more

successful in respect of maintenance of anhydride groups when was used the technique in which the samples are placed under a floating potential inside an active screen. Using this technique also yielded films with greater thicknesses and anhydride concentrations probably due to the decrease in ion bombardment in the sample, reducing the effects of ablation.

Keywords: Plasma, Polymerization, Active screen, Maleic anhydride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Relação entre as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas com a pressão.....	31
Figura 2 - Representação esquemática das duas configurações de plasma utilizadas neste trabalho: a) o substrato é colocado sobre o eletrodo plano, b) o substrato é colocado dentro da gaiola catódica e sob potencial flutuante.....	35
Figura 3 - Estruturas real e ideal de filmes poliméricos produzidos por plasma a) sem grupo funcional e b) com grupos funcionais.....	37
Figura 4 -Polimerização atômica de Yasuda.....	38
Figura 5 - Representação esquemática da polimerização através do crescimento de cadeia pela formação de radicais.....	39
Figura 6 - a) Modelos de camada adsorvida e de fase de gás para polimerização, b) formação de ligações cruzadas e degradação do filme por radiação UV.....	40
Figura 7 - Mecanismo de competição entre polimerização e ablação.....	41
Figura 8 - Estruturas químicas alcançadas pelos filmes poliméricos na polimerização por plasma contínuo e pulsado.	42
Figura 9 - Estrutura química do monômero AM.....	43
Figura 10 - Representação do reator utilizado para o tratamento à plasma. a) com gaiola catódica e b) sem gaiola catódica.	47
Figura 11 - Diagrama com as condições de deposição.	50
Figura 12 - Espectro eletromagnético.	52
Figura 13 - Intervalos de número de onda típicos de alguns tipos de ligação entre compostos orgânicos.	53
Figura 14 - Números de onda para determinados tipos de ligação entre átomos de compostos orgânicos.	53
Figura 15 - Gota de água sobre filme de anidrido maleico.	54
Figura 16 - Arquitetura básica de um microscópio de força atômica.	55

Figura 17- Caracterização do plasma na condição DC_SG: a) 310V, b) 350V, c) 400V e d) 450V	57
Figura 18 - Caracterização do plasma na condição DC(CG): a) 280V, b) 290V, c) 300V e d) 320V.	58
Figura 19 - Caracterização do plasma na condição PUL(CG): a) 160V, b) 170V, c) 200V e d) 220V.	59
Figura 20 - Análise perfilométrica para as deposições DC_SG: a) 10min, b) 20min e c) 30min.	62
Figura 21 - Análise perfilométrica para as deposições DC(CG): a) 10min, b) 20min e c) 30min.	62
Figura 22 – Análise perfilométrica para a deposição PUL(CG)_170V_10min.	63
Figura 23 - – Espectro FTIR do monômero anidrido maleico.	64
Figura 24 - Espectros FTIR para as deposições DC_SG: a) 10min, b) 20min e c) 30min.	66
Figura 25 - Espectros FTIR para as deposições DC(CG): a) 10min, b) 20min e c) 30min.	68
Figura 26 – Comparação entre os espectros FTIR para polimerização de anidrido nas condições DC_SG, DC(CG) e do monômero.	69
Figura 27 - Espectro FTIR para deposição de anidrido na condição PUL(SG)_350V.	70
Figura 28 - Espectro FTIR para deposição de anidrido na condição PUL(CG)_170V.	71
Figura 29 - Espectro FTIR de comparação entre as condições de deposição no modo contínuo e pulsado: a) PUL(SG) e DC(SG), b) PUL(CG) e DC(CG).	72
Figura 30 - Variação do ângulo de contato do filme depositado em função do tempo de exposição ao ar.	74
Figura 31 - Variação do ângulo de contato do filme depositado em função do tempo de exposição ao ar para a deposição DC(CG).	75
Figura 32 – Comparação entre os ângulos de contato nas condições PUL(SG)_10min e PUL(CG)_10min.	76

Figura 33 – Imagens de AFM (20x20) μm da evolução da morfologia da superfície do filme de AM em função do tempo após a descarga para a condição DC_SG_30min: a) após a deposição, b) dois dias após a deposição e c) sete dias após a deposição..... 78

Figura 34 - Imagens de MFA (5x5) μm da morfologia da superfície de filme de anidrido maleico para a condição PUL(CG)_10min..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Diferenças entre temperaturas de elétrons e íons em plasma frio e quente.	30
Tabela 2 - Tipos de colisões existentes entre as partículas no plasma.....	32
Tabela 3 – Tipos de reações envolvendo elétrons.....	33
Tabela 4- Parâmetros de deposição e nomenclatura utilizados.	49
Tabela 5 - Parâmetros de entrada e saída do processo de polimerização.	60
Tabela 6 - Principais bandas de absorção da molécula de anidrido maleico.	65
Tabela 7 - Razão entre as absorbâncias do grupo anidrido e de grupos carbonílicos e as espessuras dos filmes.....	70
Tabela 8 - Comparação entre o ângulo de contato para os filmes depositados sob as condições DC_CG, DC_SG, PUL_SG e PUL(CG apóis 4 ou 5 dias e o ângulo de contato do AM.	76

LISTA DE SIGLAS

AFM: do inglês: *atomic force microscopy* (microscopia por força atômica)

AM : anidrido maleico

Ar: argônio

CT: ciclo de trabalho

DC_CG: descarga no modo contínuo de deposição com gaiola catódica

DC_SG: descarga no modo contínuo de deposição sem gaiola catódica

FTIR: do inglês: *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GC: gaiola catódica

PUL_CG: descarga no modo pulsado de deposição com gaiola catódica

PUL_SG: descarga no modo pulsado de deposição sem gaiola catódica

t_{off} : tempo em que a descarga permanece desligada

t_{on} : tempo em que a descarga permanece ligada

UV: radiação ultravioleta

XPS: do inglês: *x-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons por raios-x)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 PLASMA.....	29
3.2 MODIFICAÇÃO E TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POR PLASMA.....	33
3.3 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA	36
3.3.1 Polimerização por plasma pulsado	41
3.3.2 Polimerização de anidrido maleico	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 CARACTERÍSTICAS DO REATOR.....	46
4.2 MATERIAIS	47
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO	47
4.4 DEPOSIÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO	50
4.4.1 Perfilometria	50
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.4.3 Ângulo de Contato Estático	53
4.4.4 Microscopia por força atômica (AFM).....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 CARACTERIZACÃO DO PLASMA	56
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ANIDRIDO MALEICO.....	61
5.2.1 Perfilometria	61
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	63
5.2.3 Ângulo de contato estático	73
5.2.4 Microscopia de força atômica	77
6 CONCLUSÕES	79
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80

REFERÊNCIAS	81
ANEXO	89
ANEXO A - INFORMAÇÕES DO FABRICANTE (ANIDRIDO MALEICO).....	89

1 INTRODUÇÃO

Polimerização por plasma significa que um monômero orgânico é convertido em fragmentos reativos que são então depositados sobre o substrato para formar um filme polimérico (DESMET, et al., 2009). Esta técnica tem sido utilizada em diferentes áreas, como biosensores (MUGURAMA, 2007), como uma alternativa para melhorar propriedades adesivas de diferentes substratos (HEGEMANN; BRUNNER; OEHR, 2003; PANDIYARAJ et al., 2013), em aplicações biomédicas (YASUDA & GAZICKI, 1982), entre outras áreas. É um método que resulta na formação e deposição de filmes poliméricos finos com diferentes características e aplicações que dependem do monômero utilizado.

Na polimerização por plasma podem ser empregados vários tipos de monômeros tais como, vinílicos, acrílicos, grupos alil e dienos. No presente trabalho o monômero utilizado foi o anidrido maleico (AM) que pode atuar como reagente orgânico utilizado na agricultura e também pode participar de uma série de reações, tal como, reações de esterificação. O que o torna interessante para a síntese de filmes poliméricos finos é a dupla ligação entre os carbonos que pode ser quebrada dando início à reação de polimerização e o grupo anidrido que é reativo e pode ser utilizado em reações de captura de metal pesado de solução aquosa (WOOD, & BADYAL, 2013) ou para funcionalização de nanotubos de carbono (TSENG; WANG; CHEN, 2007). Este monômero pode ser polimerizado por métodos convencionais, no entanto, isto requer equipamentos caros, tempos de reação longos e utilização de solventes.

Neste contexto, a polimerização por plasma de AM tem sido usada como uma técnica alternativa de revestimento de superfície, com as vantagens de ser um processo rápido e isento de solvente. As propriedades químicas e físicas dos filmes produzidos estão diretamente relacionadas com o grau

de fragmentação da molécula que pode ocorrer durante a deposição. Como motivação, a manutenção de espécies reativas ou funcionais a partir do monômero pode ser um desafio devido à natureza complexa do processo de deposição por plasma, uma vez que o grupo funcional (O=C-O-C=O) pode ser perdido durante a deposição.

Para valores relativamente baixos de potência, em torno de 10W, é possível ocorrer a abertura do anel do monômero de AM e os filmes depositados podem conter produtos diferentes (derivados da dissociação da molécula), em vez dos grupos anidrido desejados (RYAN, HYNES, BADYAL, 1996). Em alguns casos os processos de fragmentação podem ser controlados através dos parâmetros de deposição, tais como a potência e pressão. Desta forma, o uso de plasma pulsado é uma alternativa no que se refere à redução de potência, uma vez que a taxa de ionização do plasma depende da frequência do pulso e do ciclo de trabalho. A variação da tensão num intervalo de tempo pequeno aumenta a energia média dos elétrons, bem como da população de espécies criadas (íons) a partir dos elétrons mais energéticos (RICHARD, 1999). Por outro lado, a potência do sistema de plasma pulsado pode ser menor, dependendo da frequência, do que a potência em modo contínuo, produzindo assim menos danos na estrutura do grupo funcional. Na literatura há diversos estudos sobre a estrutura química e as propriedades dos filmes de AM polimerizados por plasma pulsado (RYAN; HYNES; BADYAL, 1996; JENKINS et al., 2000; SCHILLER et al., 2002; SIFFER et al., 2005, DREWS et al., 2008; MISHRA & MCARTHUR, 2010; AIROUDJ et al., 2011).

As reações que acontecem durante o tratamento por plasma são sensíveis às mudanças nas configurações do sistema. Alterações na geometria do cátodo podem modificar as características do filme polimérico depositado como, por exemplo, a estrutura química. Uma configuração utilizada neste trabalho consiste em envolver a amostra com uma tela ou

gaiola catódica (*active screen*), onde se aplica o potencial catódico de forma que a região luminescente não atue diretamente na superfície da amostra. Esta técnica é utilizada com sucesso em processos de nitretação à plasma onde altas temperaturas são obtidas (GALLO & DONG, 2009; SOUZA et al., 2013).

Foram realizadas buscas com as palavras chaves: *plasma polymerization*, *plasma deposition*, *active screen*, *cathodic cage*, *maleic anhydride* e não foram encontrados trabalhos envolvendo a deposição de AM por plasma com a utilização de gaiola catódica. Considerando este fato, e que a manutenção do grupo anidrido é essencial para o crescimento de filmes de AM, este trabalho investiga a manutenção do grupo anidrido durante a polimerização sob diferentes parâmetros de deposição: plasma contínuo e pulsado, com a amostra em potencial flutuante colocada em gaiola catódica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da utilização de gaiola catódica na estrutura do filme de AM obtido por plasma.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da utilização dos modos de descarga contínua e pulsada na estrutura do filme depositado;
- Estudar o efeito de descarga com gaiola catódica e com amostra sob potencial flutuante na estrutura do filme depositado, utilizando técnicas de espectroscopia no infravermelho, medida de ângulo de contato, microscopia de força atômica e perfilometria;
- Verificar a relação entre os parâmetros de plasma aplicados e as mudanças na morfologia do filme depositado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PLASMA

Frequentemente chamado de quarto estado da matéria, o plasma é composto de uma mistura de íons, elétrons e partículas neutras e constitui a maior parte da matéria do universo. Em 1879, William Crookes foi o primeiro a definir este estado de gás ionizado como quarto estado da matéria, entretanto, o termo “plasma” foi empregado pela primeira vez por Langmuir em 1923. Em nosso planeta, existem plasmas naturais limitados à camada superior da atmosfera, mas pode haver eventos temporários abaixo deste limite, como os relâmpagos (ANDRÉ & CULLY, 2012). Durante as colisões entre as partículas que compõem o plasma pode ocorrer transferência de energia conduzindo-as a um estado energético excitado, e ao retornar ao estado fundamental de energia emitem fótons, este processo é responsável pelo brilho típico de um plasma. Como a densidade eletrônica e iônica no plasma são aproximadamente iguais, pode-se dizer que o plasma, como um todo, é eletricamente neutro (THOMPSON, 1964).

Átomos e moléculas podem ser ionizados através de colisões com elétrons, acelerados em campos elétricos. Quando isto acontece o movimento dos íons é afetado pelo campo elétrico, o que torna, sob este ponto de vista, o plasma diferente de um gás não ionizado. O que diferencia o plasma de um gás normal é a capacidade de sustentar uma corrente elétrica (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005).

De acordo com Bogaerts e colaboradores (2002), equilíbrio térmico significa que íons, elétrons, átomos e moléculas neutras estão, em média, com a mesma temperatura. Por outro lado, quando a temperatura dos elétrons (T_e) é muito maior que a de íons, átomos e moléculas neutras ($T_g = T_i$), o plasma encontra-se fora do equilíbrio térmico como ilustrado na Tabela 1. A evolução da temperatura dos elétrons e das

partículas pesadas está relacionada com alguns fatores como, por exemplo, distância entre os eletrodos e a pressão. Quanto maior a pressão, maior também o número de colisões entre as espécies que compõe o plasma, o que torna a transferência de energia mais eficiente conduzindo a valores iguais de temperatura como ilustra a Figura 1. Plasmas no equilíbrio térmico não podem ser empregados no tratamento de superfície de materiais sensíveis ao calor como os materiais poliméricos, pois o material polimérico poderia sofrer degradação, no entanto, o tratamento e modificação destas superfícies podem ser realizados com plasma frio e fora do equilíbrio térmico (MORENT et al., 2011).

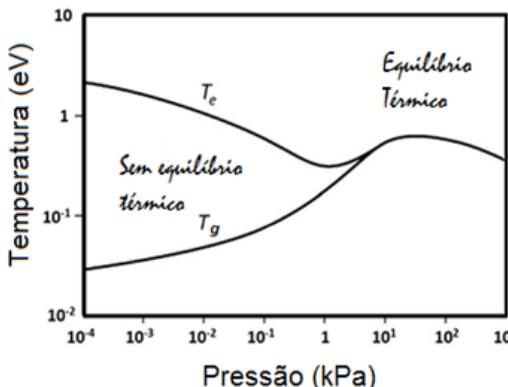
Tabela 1– Diferenças entre temperaturas de elétrons e íons em plasma frio e quente.

Plasma frio no equilíbrio térmico	Plasma frio sem equilíbrio térmico	Plasma quente
$T_i \approx T_e \approx T$ $< 2 \cdot 10^4 K$	$T_i \approx T \approx 300 K$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 K$	$T_i \approx T_e > 10^6 K$

Fonte: adaptado de (Harry, 2010).

Plasmas em alta pressão podem ser empregados no aquecimento do substrato para fundir, soldar ou cortar materiais, possuem densidade de elétrons da ordem de aproximadamente $n = 10^{14} - 10^{19}$ elétrons/cm³, $Te \approx (0.1 - 2)eV$, no qual a temperatura dos elétrons é aproximadamente igual a dos íons ($Te \approx Ti$) (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005). Por outro lado, plasmas de baixa pressão e fora do equilíbrio térmico tem densidade de elétrons da ordem de $n = 10^8 - 10^{13}$ elétrons/cm³, $Te \approx (1 - 10)eV$, e a temperatura eletrônica muito maior que a dos íons ($Te \gg Ti$), este tipo de plasma é utilizado em aplicações no qual o calor não é desejável tal como na deposição de filmes poliméricos (BOGAERTS et al., 2002).

Figura 1- Relação entre as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas com a pressão.



T_e significa temperatura de elétrons e T_g temperatura das partículas pesadas (íons, átomos e moléculas neutras).

Fonte: Adaptado de (Merche; Vandencasteele; Reniers, 2012).

Os elétrons são considerados os vetores das transferências de energia ocorridas no plasma devido à influência que sofrem do campo elétrico e/ou magnético, podendo sofrer colisões elásticas e inelásticas, sendo que, as inelásticas produzem as espécies reativas do plasma, enquanto que as elásticas são responsáveis pelo aquecimento dos íons e espécies neutras (MERCHE, VANDENCASTEELE e RENIERS, 2012). Quando as partículas que compõe o plasma colidem, o momento e a energia são conservados, conforme ilustra a Tabela 2. Durante as colisões elásticas a energia interna não é alterada e a soma das energias cinéticas das espécies que compõem o plasma antes e depois da colisão permanece constante (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005). Durante as colisões inelásticas, uma parte da energia cinética inicial é transferida na forma de energia interna provocando ionização ou mudança de nível de energia (BRAITHWAITE, 2000). Processos que envolvem colisões inelásticas, tais como, excitação e ionização ocorrem devido à

mudança de energia dos elétrons entre os níveis de energia de átomos ou moléculas (HARRY, 2010).

Tabela 2 - Tipos de colisões existentes entre as partículas no plasma.

Tipo de colisão	Antes da colisão	Depois da colisão
elástica	e^- rápido + A _{lento}	e^- menos rápido + A _{menos lento}
inelástica	e^- rápido + A	e^- menos rápido + A [*]
inelástica	e^- rápido + A	e^- menos rápido + A [*] + e ⁻

O símbolo * significa mudança de nível de energia

e^- - elétrons

A – átomos e moléculas neutras

A⁺ - íons positivos

Fonte: Adaptado de (Braithwaite, 2000).

A excitação de átomos ou moléculas, que ocorre no plasma, é a transição de um elétron de um determinado nível de energia para outro de energia mais elevada, geralmente por colisão com um elétron livre, por foto-excitação ou excitação térmica (CHAPMAN 1980). O fenômeno de ionização ocorre principalmente quando um elétron livre remove outro elétron de um átomo ou molécula, produzindo um íon positivo e dois elétrons livres. Os dois elétrons são acelerados pelo campo elétrico do plasma, colidem com outros átomos ou moléculas produzindo novos elétrons e íons. Este processo de formação de elétrons através das colisões inelásticas mantém o plasma, mas não é o único, em descargas do tipo DC, os elétrons emitidos das superfícies são essenciais. Para que este processo ocorra é necessário uma quantidade mínima de energia, que é igual à energia necessária para remover o elétron mais fracaamente ligado ao núcleo do átomo. Essa energia mínima é chamada de energia de ligação do elétron ao átomo. Além de excitação e ionização, podem ocorrer outros fenômenos envolvendo elétrons e partículas pesadas conforme ilustrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de reações envolvendo elétrons.

Reações	Descrição
$e^- + A \rightarrow A + e^-$	espalhamento elástico
$e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$	ionização
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	excitação
$e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$	desexcitação
$e^- + A^* \rightarrow A^+ + e^- + e^-$	ionização
$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	fragmentação
$A^+ + e^- + B + e^-$	ionização dissociativa
$A^- + B$	captura dissociativa

Fonte: adaptado de (Braithwaite, 2000).

3.2 MODIFICAÇÃO E TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POR PLASMA

O tratamento de superfícies utilizando a tecnologia de plasma têm sido aplicados em diferentes áreas: medicina (HEINLIN, et al., 2010), aplicações ambientais e biológicas (MACHALA et al., 2007), em engenharia de materiais para nitretação de aços (IRALA et al., 2014) e desenvolvimento de superfícies super hidrofóbicas utilizando polimerização por plasma (KUZMINOVA et al., 2014), entre outros.

Um fenômeno físico importante que ocorre durante a deposição de filmes por plasma é o bombardeamento da superfície do substrato por íons energéticos. Este bombardeio pode ajudar na densificação do filme, entretanto, também pode destruir a estrutura molecular deste, se a energia dos íons for elevada. Diferentes estratégias podem ser usadas para controlar a intensidade de bombardeamento durante a deposição de filmes: 1- o substrato sendo o ânodo da descarga; 2- por polarização (positiva ou negativamente) do substrato, que neste caso trabalha como um terceiro eletrodo; 3- pela manutenção do substrato em potencial flutuante na descarga luminosa; 4- Ao colocar o substrato na região de pós-descarga. Cada configuração pode apresentar energia e intensidade do bombardeio diferente. A escolha entre uma ou outra

configuração depende da natureza dos filmes que se pretende obter.

Na tentativa de preservar o grupo funcional do monômero AM, este trabalho empregou uma estratégia diferente das que foram descritas acima. A técnica empregada utiliza uma gaiola catódica (*active screen*), que consiste em envolver o substrato por uma grade de aço inoxidável AISI 304, e nesta, é aplicado o potencial catódico. Neste sistema, a descarga luminescente envolve a gaiola enquanto que o substrato é colocado no interior da mesma sob potencial flutuante. Este sistema tem sido utilizado com sucesso em processos de nitretação por plasma (ZHAO et al., 2006; SOUZA et al., 2007; AHANGARANI, SABOUR, MAHBOUBI, 2007; GALLO & DONG, 2009).

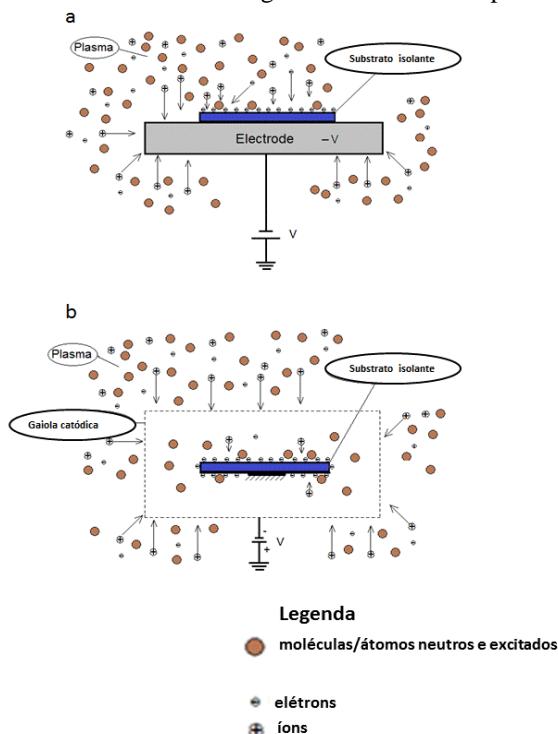
Quando um substrato isolado está imerso na região luminescente do plasma, ele torna-se carregado eletricamente com elétrons. O potencial elétrico deste corpo em relação ao Terra pode ser de dezenas de volts e é chamado de potencial flutuante. Este potencial ocorre devido à grande diferença de massa e temperatura entre elétrons e íons.

Se o corpo é construído com um material isolante, observa-se que também ocorre uma acumulação de elétrons na superfície do corpo. A Figura 2a exibe a região do cátodo, onde um substrato isolante (por exemplo, uma peça de vidro) é colocado sobre o eletrodo plano. Carga elétrica acumula-se na superfície do material isolante até que se atinja o potencial flutuante. O potencial flutuante negativo do substrato repele elétrons e íons negativos, mas atrai íons positivos. O fluxo de elétrons então diminui até que esteja em equilíbrio com o de íons (CHAPMAN, 1980). Desta forma, a superfície do substrato isolante vai ser bombardeada por íons com energias tipicamente de cerca de dezenas de elétrons-volt (eV) (KIM & ECONOMOU, 2004).

A Figura 2b exibe a configuração do plasma com gaiola catódica, em que a região luminescente envolve a grade com o

substrato no seu interior e sob potencial flutuante. Além disso, o substrato localiza-se longe da descarga luminescente, de forma que as moléculas ativadas a partir do plasma condensam sobre o substrato, o que pode preservar a estrutura do monômero. Entretanto, o valor deste potencial pode mudar com os parâmetros do plasma, tais como pressão, tensão e a natureza do gás de trabalho. Nesta configuração, a temperatura do substrato pode ser mantida a valores abaixo do que uma centena de graus Celsius, de modo que ele permite a deposição de materiais sensíveis à temperatura, tais como o AM.

Figura 2 - Representação esquemática das duas configurações de plasma utilizadas neste trabalho: a) o substrato é colocado sobre o eletrodo plano, b) o substrato é colocado dentro da gaiola catódica e sob potencial flutuante.



Fonte: autoria própria.

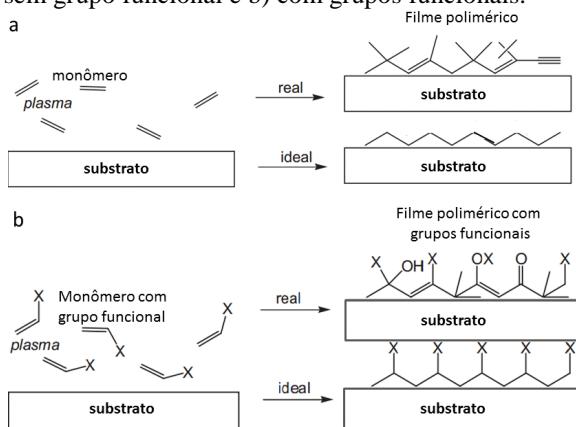
3.3 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA

A deposição de filmes poliméricos por plasma apresentam algumas vantagens quando comparada a deposição de filmes pelos meios convencionais. Vários passos são necessários para se obter um filme depositado de forma convencional: 1- síntese do monômero; 2- polimerização do monômero; 3- preparação da solução para deposição; 4- limpeza ou acondicionamento da superfície do substrato para aplicação do filme 5- aplicação do filme; 6- secagem do filme polimérico e 7- cura do filme polimérico depositado. Enquanto que, na polimerização por plasma há basicamente duas etapas: 1- limpeza ou acondicionamento da superfície do substrato para aplicação do filme; 2- o gás que é injetado dentro do reator que formará a película polimérica sobre o substrato (YASUDA, 1985).

A deposição de filmes poliméricos pode ser empregada como uma alternativa para a polimerização de monômeros que não são polimerizáveis pelos métodos convencionais (MICHELMORE, et al., 2013) e à funcionalização de superfícies sólidas (SIFFER et al., 2005). A polimerização por plasma assume papel fundamental na deposição de filmes ultrafinos, pois, muitas propriedades dos filmes poliméricos como, permeabilidade e resistividade mantém-se constantes desde que a espessura dos filmes esteja acima de um valor crítico, que é de (50 -100) nm. Para valores abaixo deste limite não se observa a constância de tais propriedades e isto ocorre provavelmente devido a falhas no filme depositado. Assim, a capacidade da polimerização por plasma para formar um filme ultrafino contendo uma quantidade mínima de falhas é única e valiosa (YASUDA, 1985). Segundo d'AGOSTINHO e colaboradores (2005), a espessura do filme polimérico depositado por plasma normalmente está no intervalo entre (5 - 50) nm.

Segundo Friedrich (2011), a polimerização por plasma procura transformar monômeros com grupos funcionais em filmes poliméricos que contenham estes grupos e que poderiam atuar como pontos de ancoragem para outras reações químicas e ou funcionalização, além de serem livre de falhas, com estrutura definida e regular. É desejável que estes filmes tenham estrutura química regular e semelhante ao monômero original, entretanto, de modo geral essas estruturas organizadas e regulares não são alcançadas, conforme demonstra a Figura 3, mesmo assim, existem várias aplicações à polimerização por plasma (HEGEMANN; BRUNNER; OEHRE, 2003; BOZACI, 2013; TORRES, 2014).

Figura 3 - Estruturas real e ideal de filmes poliméricos produzidos por plasma a) sem grupo funcional e b) com grupos funcionais.

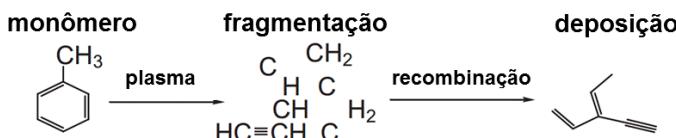


Fonte: Adaptado de (Friedrich, 2012).

A estrutura química do filme polimérico depositado é tanto mais diferente da estrutura do monômero quanto maior for o valor da razão entre potência aplicada e o produto do fluxo molar do monômero e a massa molar do mesmo (W/F.M). Em plasmas de alta potência e com densidade de elétrons elevada, as moléculas de monômeros atingidas por partículas de alta energia são fragmentadas, às vezes até em

átomos simples dependendo da potência empregada. Este processo é conhecido como polimerização atômica de Yasuda e está representado na Figura 4. Além disso, a recombinação após a fragmentação pode produzir estruturas irregulares a ponto da composição e estrutura do revestimento polimérico serem diferentes quando comparados com a composição e estrutura do monômero original (FRIEDRICH et al., 2006).

Figura 4 -Polimerização atômica de Yasuda.



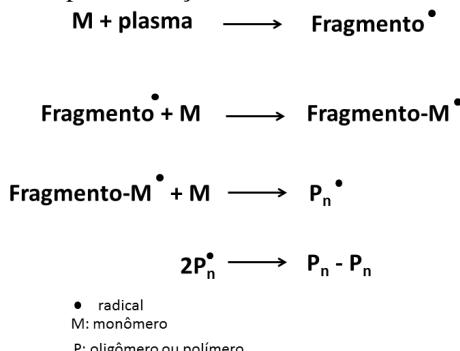
Fonte: Adaptado de (Friedrich, 2012).

Em plasmas de baixa pressão e fora do equilíbrio ($T_i \ll T_e$) existem vários mecanismos de polimerização de monômeros orgânicos como, por exemplo: 1- polimerização através do crescimento de cadeia pela formação de radicais; 2- polimerização através do crescimento de cadeia pela formação de íons; 3- reações entre íons e moléculas; 4 – fragmentação e recombinação dos monômeros com a formação de filme com estrutura irregular; 5- conversão de monômeros em filmes com estruturas parcialmente definidas (FRIEDRICH et al., 2012).

Na polimerização por plasma, as espécies que formam o filme polimérico são fragmentos reativos, principalmente radicais livres da molécula original. A formação destes radicais, pela dissociação da ligação C-C ou da ligação σ entre C-H, se deve aos processos colisionais entre íons, elétrons, partículas neutras e radiação UV existentes no plasma, e estes podem iniciar o processo de polimerização pela adição contínua de fragmentos aos monômeros, como está representado na Figura 5. Uma característica deste processo consiste no fato de que quanto maior o aporte de energia por

molécula, maior será o grau de fragmentação (YASUDA e YASUDA, 2000).

Figura 5 - Representação esquemática da polimerização através do crescimento de cadeia pela formação de radicais.



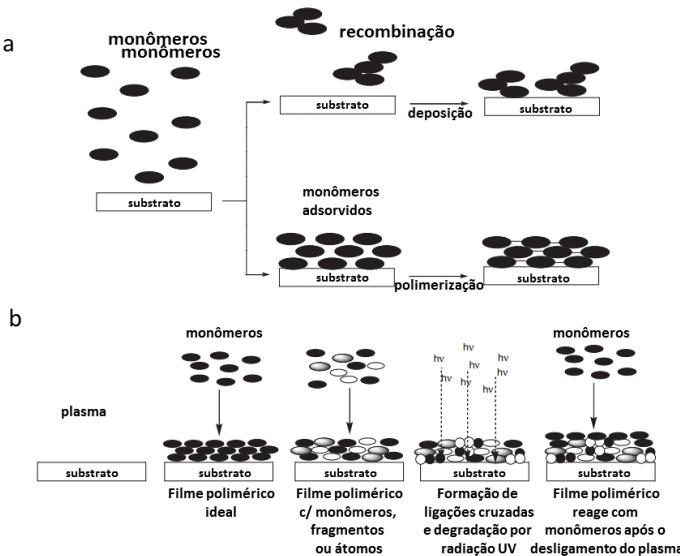
Fonte: adaptado de (Friedrich, 2011).

Na polimerização por plasma os filmes podem ser depositados sobre qualquer substrato (d'AGOSTINHO et al., 2005), basicamente de duas formas: os monômeros podem se recombinar ainda na fase gasosa e depois ocorrer deposição, ou os monômeros e/ou fragmentos ativados podem ser adsorvidos no substrato e então sofrer polimerização. Estas formas de deposição de filmes poliméricos são denominadas de modelo de fase gasosa e de camada adsorvida como mostra a Figura 6a. É inerente ao processo de plasma a produção de radiação UV, que por sua vez pode provocar nos filmes poliméricos a formação de ligações cruzadas, radicais livres e degradação (FRIEDRICH et al., 2012) como mostra a Figura 6b.

No trabalho sobre polimerização de tetrafluoretíleno, Yasuda e colaboradores (1978) encontraram um regime de competição entre a deposição do filme no substrato e a perda de flúor durante o processo de polimerização. Este processo foi denominado de princípio de concorrência entre polimerização e ablação, e o equilíbrio deste processo depende do valor de W/FM (YASUDA & YASUDA, 2000). Ablação consiste na

remoção de material do filme durante a deposição, é, portanto um processo oposto à formação do filme polimérico e pode ocorrer através da remoção física de átomos ou fragmentos do filme depositado (*sputtering*) ou através de ataque químico (YASUDA, 1985). A Figura 7 é uma representação esquemática do processo de competição entre polimerização e ablação.

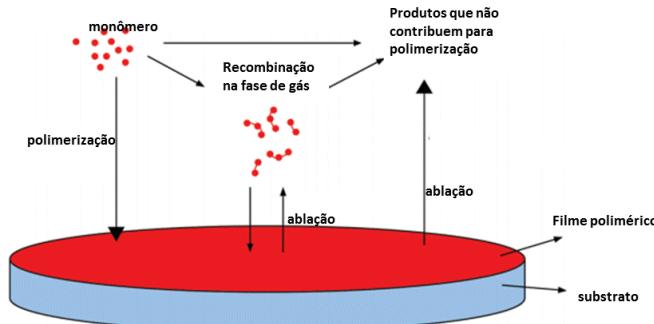
Figura 6 - a) Modelos de camada adsorvida e de fase de gás para polimerização, b) formação de ligações cruzadas e degradação do filme por radiação UV.



Fonte: Adaptado de (Friedrich, 2012).

De forma geral, para ocorrer polimerização é necessária pouca energia por molécula, porém o fluxo constante de energia do plasma é superior ao necessário. Neste contexto, a polimerização por plasma pulsado apresenta-se com uma alternativa ao plasma contínuo (d'AGOSTINHO et al., 2005).

Figura 7 - Mecanismo de competição entre polimerização e ablação.



Fonte: adaptado de (Desmet et al., 2009).

3.3.1 Polimerização por plasma pulsado

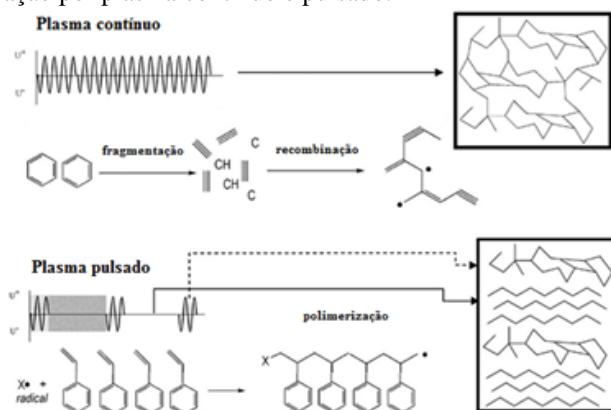
Quando um sistema é pulsado ocorre a modulação da descarga elétrica, ou seja, há a manutenção da tensão elétrica no plasma durante certo intervalo de tempo, denominado de tempo de plasma ligado (t_{on}). Transcorrido o tempo t_{on} , a tensão elétrica é diminuída para valores próximos de zero e permanece durante determinado tempo, chamado de tempo de plasma desligado (t_{off}). Uma característica de plasma pulsado é denominada de ciclo de trabalho (CT) (do inglês *duty cycle*), que é a razão entre o tempo que a descarga permanece ligada e o período, ou seja, $t_{on}/(t_{on} + t_{off})$.

Em plasma pulsado, a reação de polimerização é iniciada a partir da produção de radicais durante os tempos de plasma ligado, e durante os tempos de plasma desligado ocorre a propagação da polimerização (FRIEDRICH, 2011). Quanto maior o tempo disponível para a propagação da polimerização, ou seja, quanto menor o CT espera-se que o polímero por plasma pulsado exiba estrutura química mais regular e maior quantidade de grupos funcionais quando comparado com o plasma contínuo (MANAKHOV et al., 2012; SIFFER et al., 2005; RYAN, HYNES, BADYAL, 1996).

Entretanto, se o CT for menor que 10%, a regularidade das estruturas dos filmes depositados diminui, em contraste com o esperado. Uma razão para isso pode ser a maior tensão de reignerção do plasma quando submetido a longos períodos sem descarga, o que pode produzir condições severas no plasma e, com isso, produzir mais defeitos nos filmes (FRIEDRICH et al., 2003). A Figura 8, mostra uma comparação entre as estruturas alcançadas pelos filmes depositados nos modos de descarga contínua e pulsada.

Durante a deposição no modo contínuo, parte superior da Figura 8, o monômero absorve energia através das colisões com elétrons e ou íons podendo ocorrer a fragmentação do mesmo, como a descarga é contínua não há tempo para os fragmentos reativos se recombinarem de forma regular, produzindo uma estrutura com muitas falhas. Entretanto, no modo pulsado são formados os fragmentos reativos durante a descarga (t_{on}) e durante o tempo (t_{off}) estes fragmento podem se recombinar, formando uma estrutura maior regular, como mostra a parte inferior da Figura 8.

Figura 8 - Estruturas químicas alcançadas pelos filmes poliméricos na polimerização por plasma contínuo e pulsado.



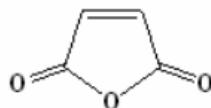
O termo contínuo, parte superior, se refere a manutenção da tensão no tempo e não a um determinado valor constante de tensão.

Fonte: Adaptado de (Friedrich, 2011).

3.3.2 Polimerização de anidrido maleico

Na polimerização por plasma podem ser empregados vários tipos de monômeros tais como, vinílicos, acrílicos, grupos alil, dienos (d'AGOSTINHO et al., 2005) e AM (DREWS et al., 2008; SCHILLER et al., 2002; RYAN, HYNES, BADYAL, 1996). O monômero AM é utilizado como reagente orgânico (TRIVEDI & CULBERTSON, 1982), e o que faz com que seja interessante para a síntese de filmes finos por plasma é a dupla ligação entre carbonos e ao grupo anidrido que é reativo (RYAN, HYNES, BADYAL, 1996; SCHILLER et al., 2002). A Figura 9 mostra uma representação da molécula de AM.

Figura 9 - Estrutura química do monômero AM.



Fonte: Adaptado de (Rzayev, 2011).

Algumas técnicas podem ser utilizadas para polimerizar AM por métodos convencionais (ISMAILOV et al., 1973; SPADARO et al., 2000), no entanto, requerem equipamentos caros, os tempos de reação são muito longos e também utilizam solventes. Neste contexto, a polimerização por plasma de AM tem sido usada como uma técnica de deposição de filmes alternativa, com a vantagem de ser isenta de solvente.

Existem na literatura alguns trabalhos com polimerização de AM por plasma. Nos estudos de Ryan, Hynes e Badyal (1996), a deposição de AM foi realizada utilizando tanto plasma com descarga contínua quanto pulsada, esta última com os tempos t_{on} e t_{off} variando de 20 – 800 μ s e 20 - 1200 μ s respectivamente e potência entre 5 - 90 W. Os resultados mostraram que ocorre aumento na concentração de grupos anidrido no filme depositado para pequenos tempos t_{on} e valores mais altos de tempo t_{off} , ou seja, valores pequenos do

CT, quando comparado a descarga contínua, porém, em plasma de baixa potência.

As propriedades e a estrutura química de filmes de AM foram estudadas no trabalho de Schiller e colaboradores (2002). Os autores compararam filmes depositados sobre substrato de silício com plasma pulsado e contínuo utilizando espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS), espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato e espectroscopia de impedância. Os resultados mostraram que com a diminuição do CT ou da potência, o filme polimérico formado tem maior quantidade de grupos anidrido e assim maior reatividade.

Análises de XPS e FTIR foram utilizadas para avaliar os efeitos das variáveis experimentais sobre os filmes de AM depositados sobre substrato de silício. Os resultados indicam a perda de funcionalidade do monômero e a possível abertura do anel com o aumento da potência (MISHRA & MCARTHUR, 2010). Deposição de AM realizada em plasma atmosférico e fora do equilíbrio mostrou que a manutenção do monômero durante a polimerização foi alcançada com sucesso (YAN, HOSOI & KURODA, 2014).

Jenkins e colaboradores (2000) apontam que variando o ciclo de trabalho e, assim, o aporte de energia durante a polimerização de AM, as propriedades químicas do filme resultante podem variar de forma significativa. Quanto menor a potência do sistema durante a deposição, maior é a abundância de grupos anidrido disponíveis para serem hidrolisados.

Deposições de AM sob descarga pulsada mostraram que o elevado nível de incorporação de grupos anidrido, no modo pulsado, decorre da polimerização através da ligação dupla entre carbonos C=C contidos no monômero durante um tempo (t_{off}) prolongado em contraste com os danos estruturais normalmente associados com plasmas sob descarga contínua (WOOD, SCHOFIELDAB, & BADYAL, 2012). Estes filmes

de AM podem ser utilizados para a captura de metal pesado em solução aquosa (WOOD, & BADYAL, 2013).

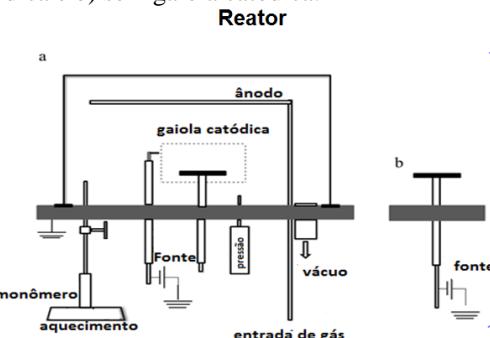
De forma geral, os trabalhos com polimerização de AM por plasma relatam a dificuldade na manutenção do grupo funcional do monômero. Mesmo para valores baixos de potência, em torno de 10W, ocorrem tanto a manutenção do grupo funcional como a abertura da molécula (RYAN, HYNES, BADYAL, 1996). No trabalho de Ryan e colaboradores (1996) foi encontrada uma porcentagem de 28% do grupo funcional na molécula de AM. Neste contexto, a utilização de descarga gerada em gaiola catódica para a polimerização de AM pode ser empregada como uma alternativa as polimerizações que utilizam outras arquiteturas de descarga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DO REATOR

O reator, com campânula de vidro, mede aproximadamente 30 cm de diâmetro e 25 cm de altura, a Figura 10 exibe uma representação do sistema utilizado com e sem gaiola catódica. O ânodo do reator, de forma circular e com aproximadamente 20 cm de diâmetro, também funciona como difusor de gás argônio e o cátodo do sistema de descarga é o porta amostra na configuração sem gaiola catódica. A medida de temperatura do porta amostra foi realizada com termopar com liga de chromel alumel e este também funcionou como a ligação entre a fonte de tensão e o porta amostra. O Sensor de pressão, do tipo capacitivo, utilizado foi o ASD 2001 da empresa Adixen, cuja medida é independente do tipo de gás. O sistema de vácuo com bomba mecânica Adixen Pascal SD 2010 e a fonte de tensão utilizada foi a Pinnacle Plus 325 VDC – 800. Na configuração sem a gaiola catódica o porta amostra tem 2,1cm de largura, 7cm de comprimento e 8mm de espessura e a gaiola catódica tem dimensões de 7cm de largura por 11cm de comprimento e 4,5cm de altura com o porta amostra aproximadamente no centro da grade, e esta a cerca de 5cm de distância do ânodo. O controle de fluxo do monômero foi realizado por meio do emprego de uma válvula agulha.

Figura 10 - Representação do reator utilizado para o tratamento à plasma. a) com gaiola catódica e b) sem gaiola catódica.



Fonte: autoria própria.

4.2 MATERIAIS

- ✓ O monômero utilizado para deposição dos filmes foi anidrido maleico com pureza maior que 98,5%, na forma de briquetes da empresa Sigma-Aldrich;
- ✓ Como substrato foi utilizado lâminas de vidro com dimensões de aproximadamente (6x6x1)mm;
- ✓ O gás utilizado nas descargas foi argônio com pureza de 99,999%;
- ✓ Álcool etílico com pureza de 96% (Biotec), utilizado para a limpeza das amostras e do reator.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO

No sentido de aperfeiçoar o trabalho e determinar as possíveis condições de polimerização foi realizado trabalho prévio de caracterização do plasma. As caracterizações foram realizadas com e sem gaiola catódica com descarga contínua e pulsada. Foram avaliadas as tensões de 310V, 350V, 400V e 450V para a condição no modo contínuo e sem gaiola

(DC_SG), tensões de 280V, 290V, 300V e 320V para a condição no modo contínuo e com gaiola (DC(CG) e 160V, 170V, 200V e 220V para a condição no modo pulsado e com gaiola (PUL(CG)).

Para cada uma das tensões (acima), alimentava-se o sistema com AM variando a abertura da válvula agulha (os valores, em fração, acima de cada ponto nos gráficos das Figuras 17, 18 e 19 indicam a porcentagem de abertura da válvula agulha) anotando-se os valores de pressão da mistura Ar+AM, corrente elétrica e temperatura do porta amostra.

4.4 DEPOSIÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO

Primeiramente, os substratos de vidro foram lavados com álcool e secos com papel toalha para remoção de impurezas. Depois de lavadas foram secas em temperatura ambiente e colocadas no reator. A bomba de vácuo foi ligada em conjunto com gás nitrogênio e mantida por uma hora. Logo após este tempo, interrompeu-se o fornecimento de gás nitrogênio, foi feito vácuo até a pressão base de aproximadamente 7.10^{-3} Torr. Depois disso, iniciou-se o fornecimento de gás argônio com fluxo de 48 sccm até a pressão de aproximadamente $5.4. 10^{-1}$ Torr. Ligou-se a fonte de tensão e a descarga permaneceu apenas com argônio até o tempo de 1 minuto. Depois desse tempo abriu-se a válvula agulha até a posição de meia volta para o fornecimento de AM durante todo o tempo de deposição. Antes das deposições, o AM é aquecido até a temperatura de aproximadamente 100°C para evitar condensação nas paredes do tubo de aço inox, que também é aquecido.

Todas as deposições foram realizadas com corrente contínua e os tempos de deposição foram definidos, em 10, 20 e 30 minutos para as descargas no modo contínuo sem gaiola catódica (DC_SG) e com gaiola catódica (DC(CG)). Para as descargas pulsadas sem gaiola catódica (PUL_SG) e com

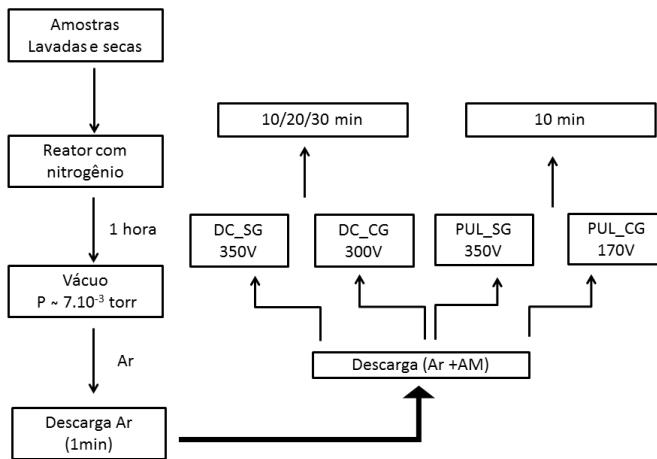
gaiola catódica (PUL_CG) o tempo de deposição foi de 10 minutos com frequência de 100 kHz, tempo de descarga ligada (t_{on}) de 6 μ s e desligada (t_{off}) igual a 4 μ s. Após a deposição as amostras foram mantidas por mais 2 minutos com fluxo de argônio e AM e depois mais dez minutos somente com argônio, quando o fornecimento é interrompido e o reator é ventilado. A Tabela 4 exibe as condições de deposição com a nomenclatura utilizada e a Figura 11 exibe um diagrama com etapas realizadas antes das deposições.

Tabela 4- Parâmetros de deposição e nomenclatura utilizados.

<i>Configurações elétricas</i>	Tempo de deposição (min)	Tensão (V)	Ciclo de trabalho (%)	Pressão de trabalho (Torr)
<i>Modo contínuo com gaiola catódica (DC_CG)</i>	10-20-30	-300	100	$6.0.10^{-1}$
<i>Modo pulsado com gaiola catódica (PUL_CG)</i>	10	-170	60	$6.0.10^{-1}$
<i>Modo contínuo sem gaiola catódica (DC_SG)</i>	10-20-30	-350	100	$6.0.10^{-1}$
<i>Modo pulsado sem gaiola catódica (PUL_SG)</i>	10	-350	60	$6.0.10^{-1}$

Fonte: autoria própria.

Figura 11 - Diagrama com as condições de deposição.



Fonte: autoria própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Perfilometria

As medições de espessura dos filmes depositados foram feitas com o perfilômetro Bruker Dektak XT Profiler. O raio da ponta de 12,5 μm , força igual a 3 mg e resolução de 0,666 mm/pt. A fim de realizar a medição da espessura do filme, foi sobreposta uma pequena máscara de vidro medindo entre 1-2 mm de largura sobre o substrato antes da deposição. A medição de espessura foi feita entre a parte superior do filme e o vale produzido no substrato devido à ausência do filme na região onde a máscara tinha sido colocada.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

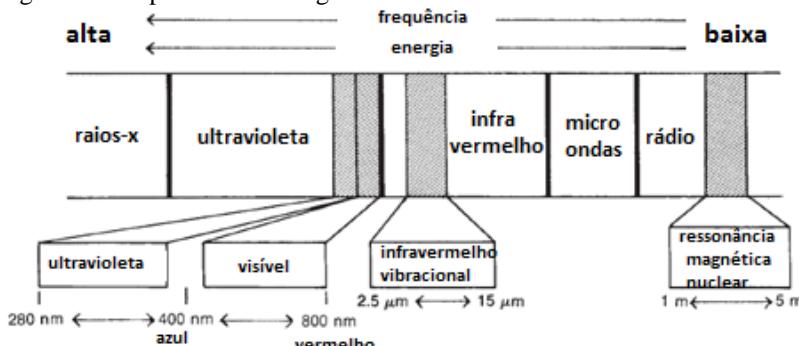
As análises de infravermelho dos filmes depositados sobre os substratos foram realizadas com o espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum One, com 16 varreduras na região

espectral de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} utilizando o modo de transmitância. Antes de cada análise foi realizado uma varredura com amostra de vidro sem deposição para descontar o espectro formado pela estrutura do vidro. No entanto, para análise do monômero AM, a técnica utilizada foi a confecção de pastilhas de KBr com os mesmos parâmetros citados acima.

Os compostos orgânicos podem absorver radiação eletromagnética na faixa do infravermelho, essa absorção pode mudar o momento de dipolo magnético da molécula e esta mudança pode ser detectada pelo espectrômetro, este é o princípio de funcionamento desta técnica. A Figura 12 exibe uma representação do espectro eletromagnético e da faixa utilizada pela técnica denominada de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma característica importante de uma onda eletromagnética é chamada de comprimento de onda (λ), entretanto, os gráficos de FTIR normalmente se apresentam em número de onda (ν), que é igual ao inverso do comprimento de onda ($\nu = 1/\lambda$), esta estratégia é utilizada para que a grandeza número de onda seja proporcional à energia da onda (PAVIA et al.; 2013).

A principal função da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é determinar a estrutura molecular de compostos orgânicos. Cada tipo de ligação (C – H, C =O, C – O, OH) tem uma assinatura característica no espectro infravermelho absorvendo radiação infravermelha em um pequeno intervalo de número de onda.

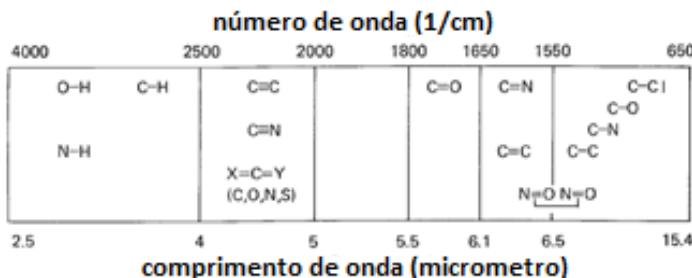
Figura 12 - Espectro eletromagnético.



Fonte: adaptado de (Pavia et al., 2013).

A Figura 13 exibe os intervalos de absorção de alguns tipos de ligação. Os tipos mais simples, ou modos de vibracional de uma molécula que é ativa no infravermelho, ou seja, que absorve nesta região, são os modos de alongamento e flexão. Em um grupo de três ou mais átomos, onde pelo menos dois são iguais, existem dois modos de alongamento: simétrico e assimétrico. São exemplos de tais grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ e anidridos (PAVIA et al.; 2013). A frequência natural de vibração, ou seja, o número de onda depende do tipo de ligação entre os átomos, bem como, da massa desses átomos através da equação $\nu = 1/2\pi c(K/\mu)^{1/2}$ onde o termo K está relacionado com o tipo de ligação entre os átomos e μ com a massa reduzida. De forma geral, ligações triplas são mais fortes que duplas, que são mais fortes que ligações simples e tendem a ter número de onda maior. À medida que a massa reduzida aumenta, ou seja, ligação entre átomos mais pesados diminui a energia de vibração, ou seja, diminui o número de onda. A Figura 14 exibe números de onda para certos tipos de ligação.

Figura 13 - Intervalos de número de onda típicos de alguns tipos de ligação entre compostos orgânicos.



Fonte: adaptado de (Pavia et al., 2013).

Figura 14 - Números de onda para determinados tipos de ligação entre átomos de compostos orgânicos.

$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$
2150 cm^{-1}	1650 cm^{-1}	1200 cm^{-1}
$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$
3000 cm^{-1}	1200 cm^{-1}	1100 cm^{-1}
		$\text{C}-\text{Cl}$
		750 cm^{-1}
		$\text{C}-\text{Br}$
		600 cm^{-1}
		$\text{C}-\text{I}$
		500 cm^{-1}

Fonte: adaptado de (Pavia et al., 2013).

4.4.3 Ângulo de Contato Estático

O equipamento utilizado para medição do ângulo de contato foi o equipamento modelo 590 da empresa Ramé-hart Instrument no modo estático, com a utilização de água e volume de gota de $1\mu\text{l}$. Foram realizadas 30 medidas em dois pontos diferentes da amostra: logo após a deposição, 24 horas após a deposição e em aproximadamente de 4 a 5 dias após a deposição.

A molhabilidade de substratos sólidos por líquidos é um fenômeno importante e está relacionado a muitas aplicações: lubrificação, revestimento, impressão, impermeabilização. Compreender e caracterizar a molhabilidade, que é caracterizada pela medição do ângulo de contato formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida, tem importância científica e tecnológica significativa. Esta medida é

considerada uma ferramenta relativamente simples, útil para avaliar energias superficiais de sólidos (MEIRON; MARMUR; SAGUY, 2004).

Ângulos de contato podem ser medidos em um nível macroscópico para determinar a molhabilidade de vários tipos de materiais e permite prever não apenas se uma gota de líquido irá subir ou se espalhar sobre uma superfície sólida, mas também a forma do corpo de fluido. Em nível microscópico, os ângulos de contato sondam a física e a química da região microscópica próxima da linha de contato. Este ângulo é definido como o ângulo entre as interfaces líquido-vapor e sólido-líquido de um sistema sólido-líquido-vapor (DECKER et al., 1999). A Figura 15 exibe o formato de uma gota de água sobre a superfície de um filme de anidrido maleico (sobre substrato de vidro) polimerizado por plasma.

Figura 15 - Gota de água sobre filme de anidrido maleico.



Fonte: autoria própria.

4.4.4 Microscopia por força atômica (AFM)

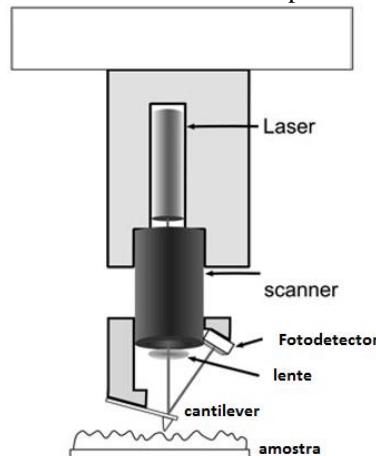
A análise de microscopia por força atômica pôde revelar a morfologia da superfície das amostras nas condições DC_SG_30min e PUL(CG)_10min, indicando o grau de rugosidade relacionado com as condições experimentais aplicadas. As varreduras foram feitas no modo não contato com o microscópio Nanite B.

Microscopia de força atômica (AFM) é um método para ver a forma de uma superfície em até três dimensões. Esta técnica pode representar todos os materiais (duros ou suaves, sintéticos ou naturais, incluindo estruturas biológicas, tais como células e biomoléculas), independentemente

condutividade elétrica da amostra. A morfologia superficial não é percebida da maneira usual, em vez disso, em cada ponto ou pixel dentro de um arranjo 2D sobre a superfície, uma medida da altura da superfície é feita usando uma sonda que pode mover-se sobre uma amostra estacionária ou permanecer estacionária à medida que a amostra é movida sob a sonda (HAUGSTAD, 2012).

O microscópio de força atômica (AFM) difere de outros tipos de microscópios, porque ele não forma uma imagem através de luz ou elétrons, como um microscópio óptico ou eletrônico. O AFM percebe fisicamente a superfície da amostra com uma sonda aguda construindo um mapa da altura da superfície da amostra. Esta técnica pode operar em diferentes modos: 1) modo não contato: nesta configuração o cantilever não toca a amostra; 2) modo contato: nesta configuração o cantilever entra em contato com a amostra. A Figura 16 exibe uma representação da arquitetura do equipamento (EATON & WEST, 2010).

Figura 16 - Arquitetura básica de um microscópio de força atômica.



Fonte: adaptado de (Eaton & West, 2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

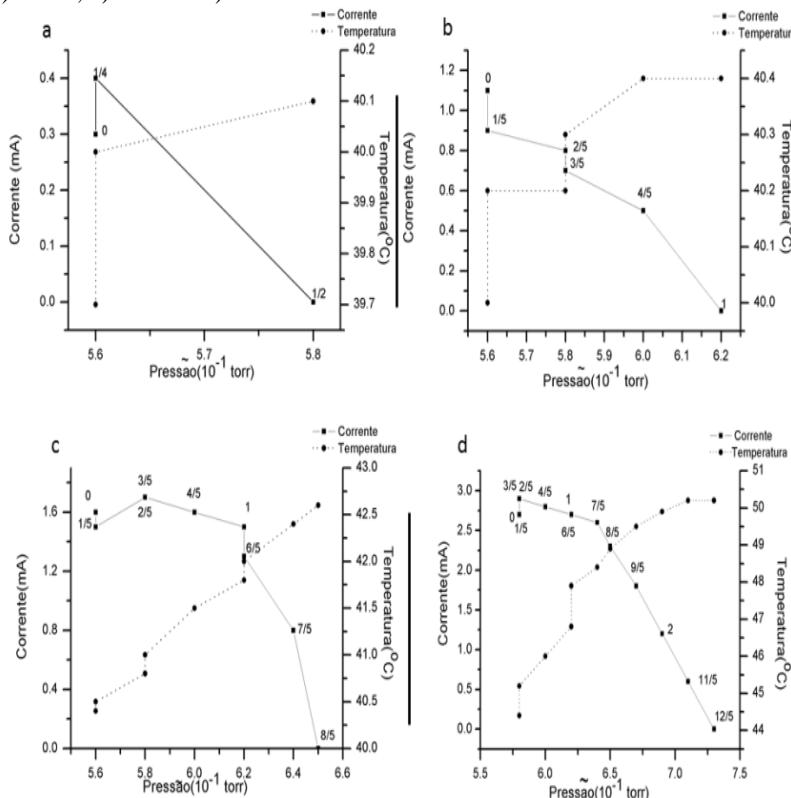
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA

A tomada de decisão sobre quais condições do plasma para cada deposição utilizada baseou-se: i) no fato de que para a maior manutenção de grupos anidrido é necessário baixa potência (RYAN, HYNES, BADYAL, 1996, MISHRA & MCARTHUR, 2010) e ao mesmo tempo diminuir os efeitos de degradação por radiação UV, já que com maior potência, aumenta os níveis de radiação UV, o que pode levar a degradação do filme (FRIEDRICH et al., 2012); ii) manutenção da temperatura, pois temperaturas altas também podem produzir efeitos de degradação no filme polimérico (SPERLING, 2006); iii) manutenção da descarga durante todo o tempo de deposição, pois, dependendo dos valores de pressão, ou seja, da quantidade de anidrido no reator, em determinadas condições a descarga não se sustenta.

Neste sentido, optou-se pela tensão de 350V, item b na Figura 17, para a condição DC_SG com pressão de trabalho (AM+Ar) de aproximadamente 6.10^{-1} Torr, o que significa válvula agulha com meia volta aberta. Na condição DC(CG optou-se pela tensão de 300V com a válvula agulha na mesma posição (metade da primeira volta aberta) para todos os tempos de deposição, Figura 18. Enquanto que, na condição PUL(CG a escolha foi pela tensão de 170V, Figura 19, e optou-se por fazer a condição PUL_SG na mesma condição da DC_SG, ou seja, com 350V. Pode-se observar que para as três condições, à medida que aumenta a pressão, ou seja, aumenta a quantidade de anidrido maleico dentro do reator, ocorre uma diminuição da corrente elétrica possivelmente devido à absorção de energia por parte do monômero que transfere parte dessa energia ao porta amostra, aumentando a temperatura. Para a condição PUL(CG, Figura 19, a temperatura atinge um valor máximo e depois volta a diminuir. Este decréscimo na temperatura ocorre

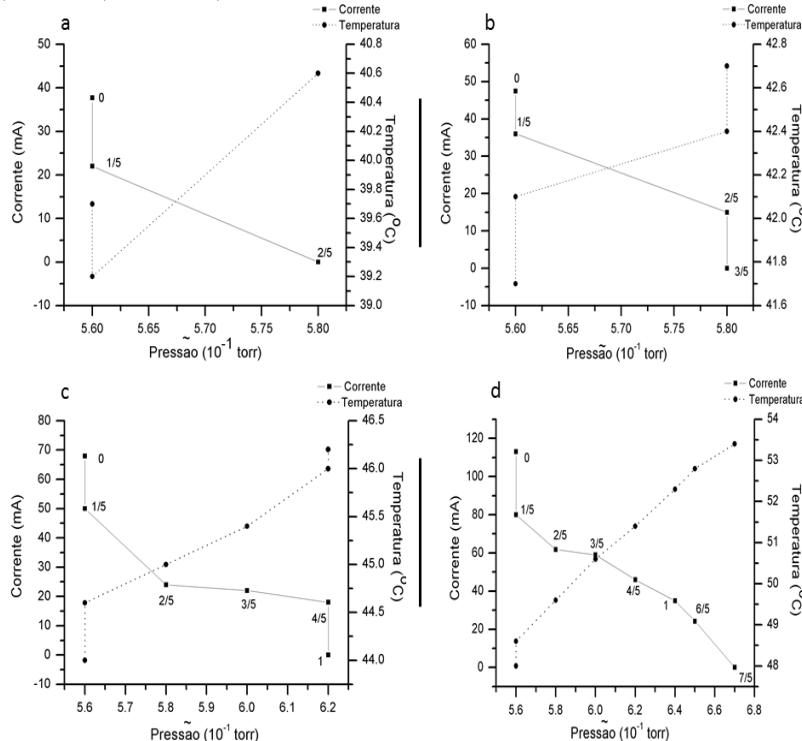
devido à diminuição de corrente do plasma, provocado pelo aumento excessivo da pressão da câmara, e devido à menor densidade de energia entre as moléculas de AM, visto que a quantidade de moléculas aumenta na câmara.

Figura 17- Caracterização do plasma na condição DC_SG: a) 310V, b) 350V, c) 400V e d) 450V.



Fonte: autoria própria.

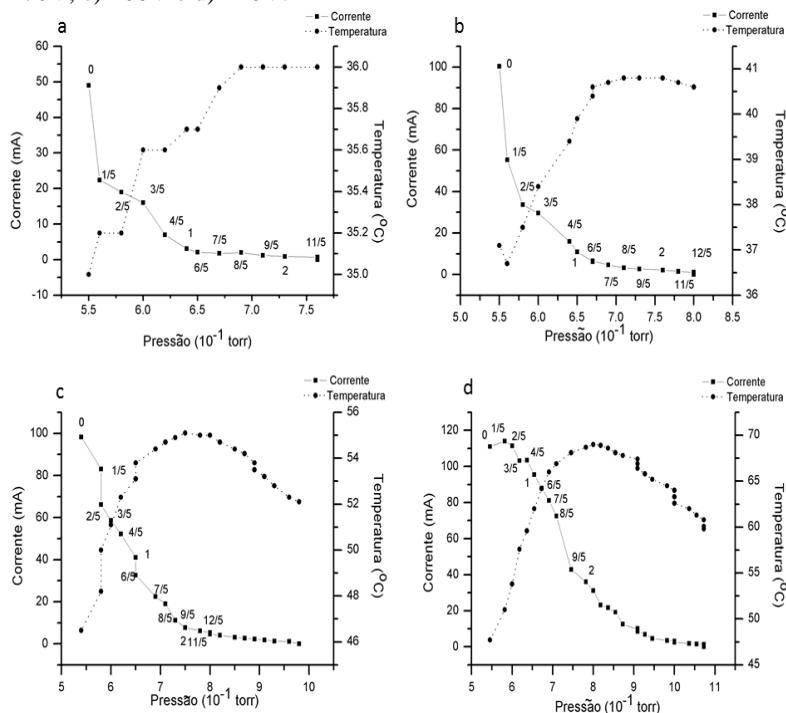
Figura 18 - Caracterização do plasma na condição DC_CG: a) 280V, b) 290V, c) 300V e d) 320V.



Fonte: autoria própria.

A Tabela 5 exibe os parâmetros de entrada e saída para a polimerização por plasma de AM estudados neste trabalho. A tensão foi ajustada para permitir manter a temperatura do substrato inferior a 50°C , portanto, tornando possível a condensação e a polimerização dos monômeros de AM ativado por plasma. Na condição DC_SG a tensão necessária para manter o plasma foi de pelo menos 350V. No entanto, para a condição PUL_SG a 350V, o substrato atinge temperaturas superiores a 100°C e, portanto, não foi possível um crescimento estável de filmes de AM nesta condição, com espessura inferior a capacidade de resolução do perfilômetro.

Figura 19 - Caracterização do plasma na condição PUL_CG: a) 160V, b) 170V, c) 200V e d) 220V.



Fonte: autoria própria.

Em relação ao potencial flutuante, observou-se que o valor de - 60V ocorre na condição DC_CG. Isso indica diminuição no fluxo de íons, na direção do substrato, e o equilíbrio entre o fluxo de elétrons e íons é deslocado para um valor de potencial flutuante mais negativo. Entretanto, no modo PUL_CG, observa-se que o potencial flutuante do substrato é menor e igual a -19V. Isto ocorre porque o fluxo dos elétrons para o substrato diminui. Isso aconteceu devido à interrupção de 40% da descarga em cada ciclo. Assim, o equilíbrio do fluxo de cargas positivas e negativas ocorre com maior potencial flutuante.

Tabela 5 - Parâmetros de entrada e saída do processo de polimerização.

Parâmetros de entrada					
	Modo	Tempo deposição (min)	Voltagem (V)	CT (%)	Pressão de trabalho (10^{-1} Torr)
Gaiola catódica	<i>Contínuo</i> _	10 20 30	-300	100	$6.0 \pm 0,1$
	<i>Pulsado</i> (100kHz)	10	-170	60	$6.0 \pm 0,1$
	<i>Contínuo</i>	10 20 30	-350	100	$6.0 \pm 0,1$
	<i>Pulsado</i> (100kHz)	10	-350	60	$6.0 \pm 0,1$
Parâmetros de saída					
	Modo	Tempo deposição (min)	Corrente I (mA)	Potencial flutuante (V)	Temperatura do substrato °C (± 2)
Gaiola catódica	<i>Contínuo</i> _	10 20 30	47 \pm 6	-60 V	42 46 52
	<i>Pulsado</i> (100kHz)	10	135 \pm 8	-19 V	45
	<i>Contínuo</i>	10 20 30	23 \pm 7	-10V	34 36 39
	<i>Pulsado</i> (100kHz)	10	143 \pm 8	-10V	120

Fonte: autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ANIDRIDO MALEICO

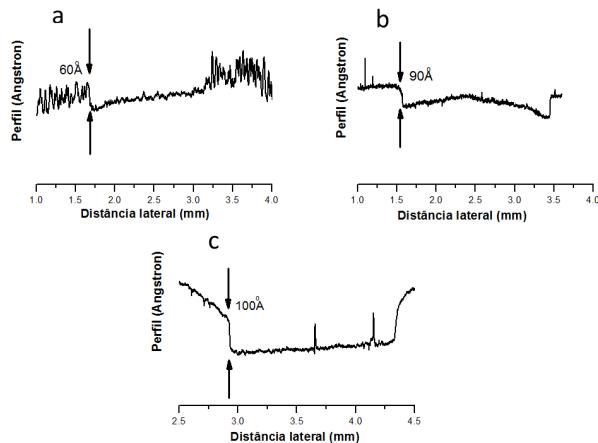
5.2.1 Perfilometria

Para verificar se ocorreu deposição do monômero AM nas condições de deposição especificadas anteriormente utilizou-se a técnica de perfilometria. A Figura 20 exibe os perfis da deposição para a condição DC_SG. O perfil da deposição com o degrau devido à utilização da máscara pode ser observado, a largura do degrau corresponde a largura da máscara utilizada. Pode-se observar que a espessura do filme depositado aumenta com o aumento do tempo de deposição. Considerando a potência para esta condição, as taxas de deposição estão próximas da encontrada no trabalho de Os (2000) com polimerização de alilamina.

Na condição DC(CG a espessura do filme, a exemplo da condição DC_SG, também aumentou com o tempo de deposição. Além disso, as espessuras são maiores que na condição DC_SG, possivelmente devido a inserção da gaiola e a consequente diminuição do bombardeamento iônico na amostra, Figura 21.

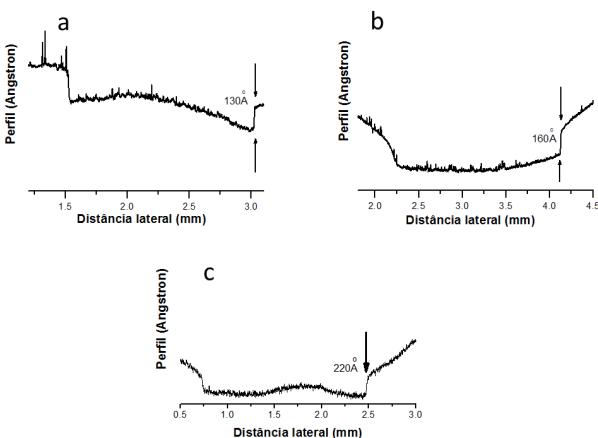
A espessura do filme na condição PUL(CG foi de aproximadamente 300 angstrons. A análise perfilométrica na condição PUL_SG_350V_10min não apresentou nenhum degrau, possivelmente devido a pouca espessura, resultado dos efeitos de ablação, devido a alta potência (YASUDA & YASUDA, 2000) e temperatura alcançadas nesta deposição em comparação com a condição PUL(CG_170V_10min. A Figura 22 exibe o perfil para esta deposição. Esta condição se mostra promissora em relação a camada depositada, apresentando a maior taxa de deposição.

Figura 20 - Análise perfilométrica para as deposições DC_SG: a) 10min, b) 20min e c) 30min.



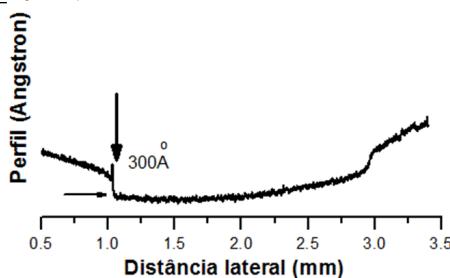
Fonte: autoria própria.

Figura 21 - Análise perfilométrica para as deposições DC(CG): a) 10min, b) 20min e c) 30min.



Fonte: autoria própria

Figura 22 – Análise perfilométrica para a deposição PUL(CG)_170V_10min.



Fonte: Autoria própria.

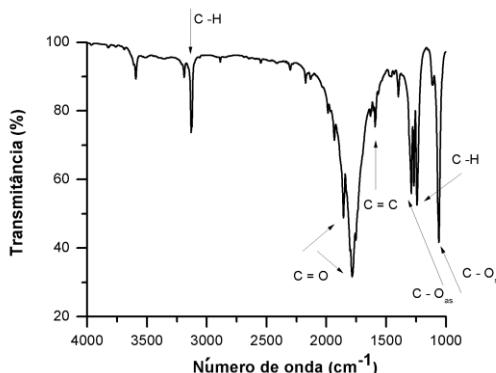
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às análises das caracterizações dos filmes depositados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 23 representa o espectro de FTIR para o monômero AM e a Tabela 6 mostra as principais bandas de absorção para o monômero. Aproximadamente em 3132 cm^{-1} e 3124 cm^{-1} , bandas de deformações axiais da ligação C-H assimétricas e simétricas respectivamente, e em 1240 cm^{-1} uma banda de deformação angular da mesma ligação. Duas bandas que caracterizam o anidrido cíclico de cinco elementos, uma em 1780 cm^{-1} de deformação axial simétrica (s), e outra em 1860 cm^{-1} de deformação axial assimétrica (as) da ligação C=O. A banda referente a deformação axial assimétrica da ligação dupla entre carbonos aparece em aproximadamente em 1600 cm^{-1} . Duas bandas, uma em 1270 cm^{-1} e outra em 1070 cm^{-1} referente as deformações assimétricas (as) e simétricas (s) da ligação C-O respectivamente (VOGT;DEMAISON;RUDOLPH, 2011).

Os espectros para as condições de deposição DC_SG e DC(CG) estão representados nas Figuras 24 e 25, respectivamente, para todos os tempos de deposição. É possível

observar bandas de baixa intensidade entre aproximadamente 2840 e 2940 cm^{-1} resultado das deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação de C – H (MANAKHOV, et al, 2012; SILVERSTEIN, 2005). Há também bandas de deformação axial assimétrica da ligação C = O em aproximadamente 1860 cm^{-1} e simétrica em 1780 cm^{-1} que são características de anidridos em anéis de cinco elementos (PAVIA et al.; 2013), deformação angular da ligação C – H em 1060 cm^{-1} , uma banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} provavelmente devido à formação de éster (DREWS, et al., 2008). Uma banda em aproximadamente 1730 cm^{-1} de deformações axiais simétricas da ligação C=O de grupos carbonílicos e em 1270 e 1150 cm^{-1} resultado do estiramento assimétrico e simétrico da ligação C – O respectivamente (MISHRA & MCARTHUR, 2010; SILVERSTEIN, 2005).

Figura 23 - – Espectro FTIR do monômero anidrido maleico.



Fonte: autoria própria.

Tabela 6 - Principais bandas de absorção da molécula de anidrido maleico.

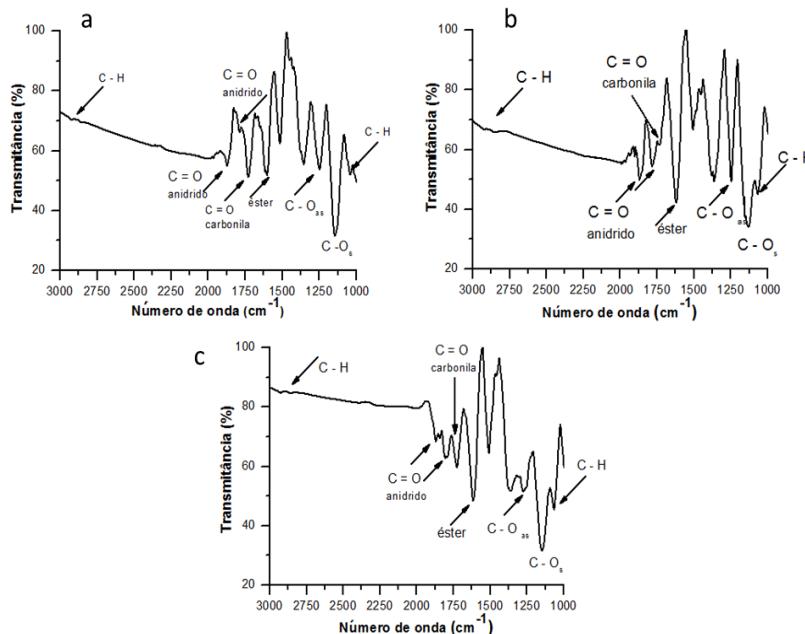
Grupo Funcional	Tipo	Número de onda(cm ⁻¹)
C - H	v(as)	~3130
	v(s)	~3120
C = O	v(as)	~1860
	v(s)	~1780
C = C	v(as)	~1600
C - O	v(as)	~1270
	v(s)	~1070
C -H	δ	1240

v – deformação axial
as – assimétrica

δ – deformação angular
s – simétrica

Fonte: Adaptado de (Vogt;Demaison;Rudolph, 2011; Parker et al., 2001).

Figura 24 - Espectros FTIR para as deposições DC_SG: a) 10min, b) 20min e c) 30min.



Fonte: autoria própria.

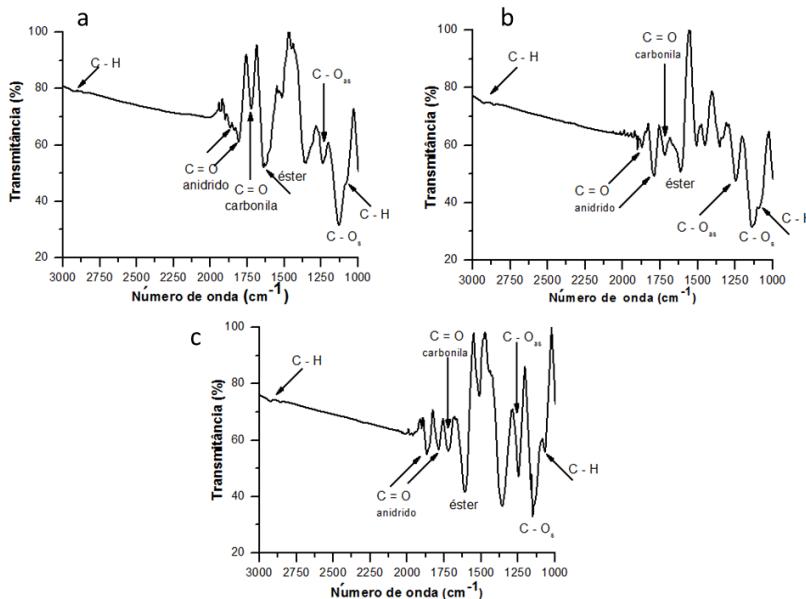
Todos os espectros apresentam as bandas características de anidrido com anel de cinco elementos (1860 e 1780 cm⁻¹), o que pode sugerir a manutenção destes grupos no filme polimerizado. No entanto, a presença da banda da ligação de C = O em aproximadamente 1730 cm⁻¹ e das bandas em torno de 2900 a 2800 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica e simétrica de C - H) e 1390 cm⁻¹ sugerem a abertura do anel da molécula de AM com formação de aldeídos, bem como, a presença das bandas da ligação de C – O podem indicar além de anidrido a formação de éster (PAVIA et al.; 2013, SILVERSTEIN, 2005), a formação de esteres também é evidenciada com a banda em aproximadamente 1630 cm⁻¹. Como estas análises foram realizadas um mês após a deposição, possivelmente a concentração de anidrido maleico no filme logo após o

tratamento por plasma fosse maior, já que este monômero pode reagir com vapor de água, abrindo o anel e formando grupos carbonílicos (SCHILLER et al., 2002). Além disso, existem relatos na literatura de que a polimerização de poli-anidrido maleico tem a banda em 1780 cm^{-1} deslocada para números de onda maiores, em torno de 1800 cm^{-1} (WOOD; SCHOFIELDAB; BADYAL, 2012) o que poderia ser uma indicação de um maior grau de polimerização, isto pode ser observado para a condição DC_CG para os tempos de deposição de 10 e 20 minutos, Figura 26a e b.

Outra informação a respeito da manutenção do grupo funcional do AM é a razão entre a absorbância do grupo anidrido ($1780\text{-}1800\text{cm}^{-1}$) e de grupos carbonílicos ($1720\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), o que, desta forma, elimina os efeitos da espessura dos filmes para as análises dos espectros. A Tabela 7 mostra a razão entre as absorbâncias dos grupos acima mencionados. Na condição DC_SG a amostra foi bombardeada por íons com energia de aproximadamente uma dezena de eletrons-Volt (eV), enquanto que na condição DC_CG onde a amostra está mais longe da região luminescente, as espécies ativas serão condensadas sobre o substrato, podendo assim, ter maior espessura e uma estrutura mais preservada como indicam os valores da Tabela 7. De forma geral, as condições com a utilização da GC apresentam os valores mais elevados para a razão entre as absorbâncias, indicando que nesta condição há maior manutenção do grupo anidrido na molécula. Estes resultados estão em concordância com as medições do ângulo de contato, Tabela 8, onde a polimerização sem GC apresenta os valores mais baixos de ângulo de contato e melhoria na hidrofilicidade, o que pode ser atribuído ao aumento de grupos COOH na superfície do filme (ZHANG et al., 2007). Entretanto, a diminuição da concentração de AM em relação à grupos carbonílicos para deposições com tempos maiores (20 e 30 min), Tabela 8, pode estar relacionada a degradação do filme por maior exposição a radiação UV produzida pelo

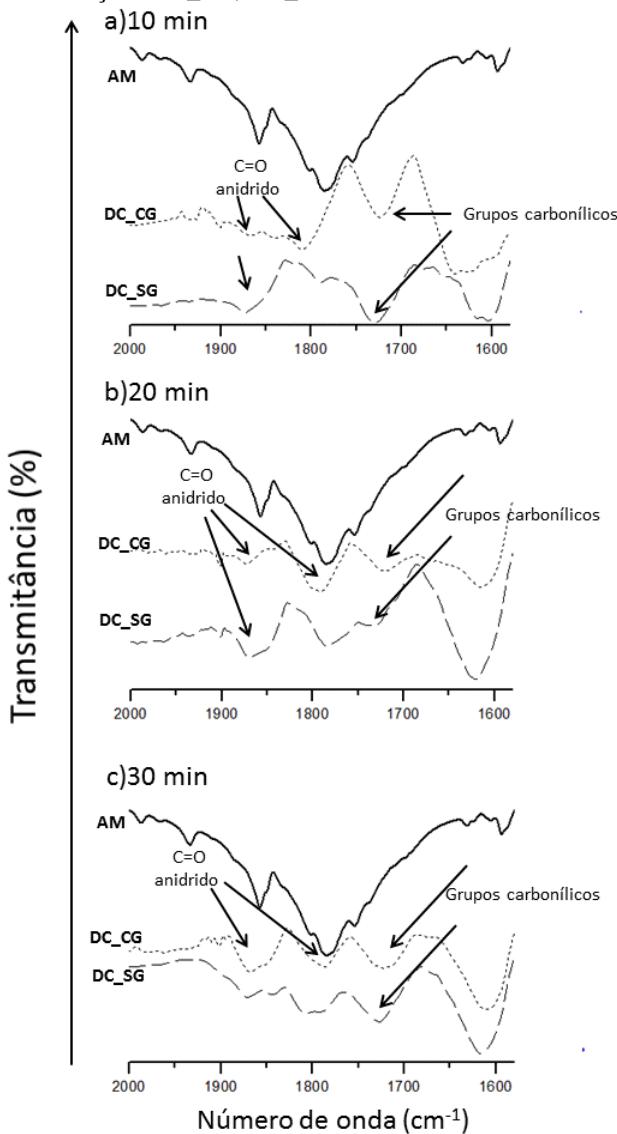
processo de plasma (DESMET, et al., 2009; FRIEDRICH, 2012). Com relação ao modo pulsado de deposição, as Figuras 27Figura 28 exibem os espectros FTIR das deposições nas condições PUL_SG e PUL(CG respectivamente. Os espectros exibem características similares aos até aqui analisados, porém, com uma diferença: praticamente não há bandas da ligação C = O de grupos anidrido em ambas as condições.

Figura 25 - Espectros FTIR para as deposições DC_CG: a) 10min, b) 20min e c) 30min.



Fonte: autoria própria.

Figura 26 – Comparação entre os espectros FTIR para polimerização de anidrido nas condições DC_SG, DC(CG) e do monômero.



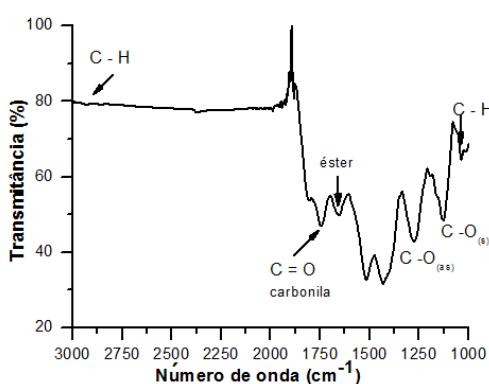
Fonte: autoria própria.

Tabela 7 - Razão entre as absorbâncias do grupo anidrido e de grupos carbonílicos e as espessuras dos filmes.

Tempo de deposição (min)	Modo	$\frac{Ab. (C = O)_{MA}}{Ab. (C = O)_{CARB.}}$	Espessura (nm)
10 min	DC_CG	1.6	13
	DC_SG	0.6	6
20 min	DC_CG	1.2	16
	DC_SG	1.2	9
30 min	DC_CG	1.0	22
	DC_SG	0.8	10
10min	PUL_SG	0.2	-
10min	PUL_CG	-	30

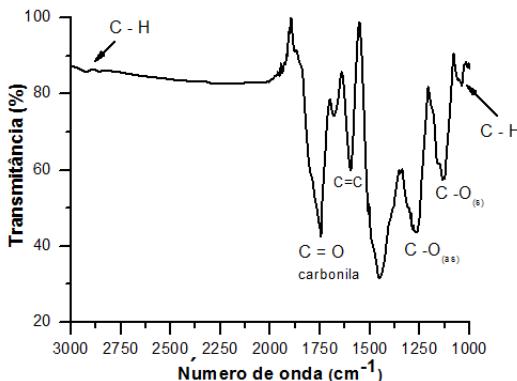
Fonte: autoria própria.

Figura 27 - Espectro FTIR para deposição de anidrido na condição PUL_SG_350V.



Fonte: autoria própria.

Figura 28 - Espectro FTIR para deposição de anidrido na condição PUL(CG)_170V.



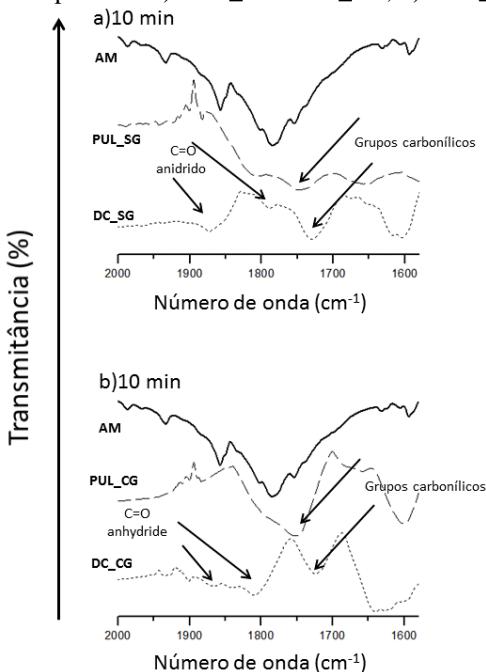
Fonte: autoria própria.

Os espectros na Figura 29 exibem uma comparação entre as deposições nos modos contínuo e pulsado com e sem gaiola catódica. É possível observar na Figura 29a, que as bandas na condição PUL(SG) são muito fracas quando comparadas as bandas na condição DC(SG), mesmo aquelas de grupos carbonílicos em 1730 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} de ésteres, o que está relacionado a pequena espessura do filme, observado no ensaio de perfilometria, Tabela 7. Uma razão para este comportamento pode ser relacionada com a alta corrente e temperatura do porta amostra, Tabela 6, ocasionando maior degradação do filme (FRIEDRICH et al., 2012) e um efeito maior de ablação (YASUDA & YASUDA, 2000). Na Figura 29b, o espectro da condição PUL(CG) produz uma banda larga em torno de $(1850-1740)\text{ cm}^{-1}$. Esta é uma região de banda típica de grupos funcionais de éster, carboxílicos e o de grupo anidrido, o que torna difícil concluir sobre a manutenção do AM. O valor do ângulo de contato para esta condição apresenta um valor intermediário (26°), Figura 32, ao observado em condições no modo DC(CG), Figura 31. Estes resultados sugerem que o anidrido pode estar presente no filme, mas não é

possível concluir a influência da gaiola catódica na manutenção do grupo anidrido para a condição PUL_CG.

Segundo os estudos de Ryan, Hynes e Badyal (1996), a manutenção de grupos anidrido está relacionada com baixos valores para t_{on} e valores maiores para t_{off} , o que não aconteceu neste trabalho, já que os tempos t_{on} e t_{off} foram respectivamente iguais a $6\mu s$ e $4\mu s$, provável motivo para pouca ou nenhuma manutenção do AM sob plasma pulsado. Além disso, o trabalho de Mishra, Mcarthur (2010) sugere que com o aumento da potência também pode provocar abertura do anel da molécula de AM e perda de sua funcionalidade, o que parece ter acontecido durante a deposição no modo pulsado comparado ao modo contínuo.

Figura 29 - Espectro FTIR de comparação entre as condições de deposição no modo contínuo e pulsado: a) PUL_SG e DC_SG, b) PUL_CG e DC_CG.



Fonte: autoria própria.

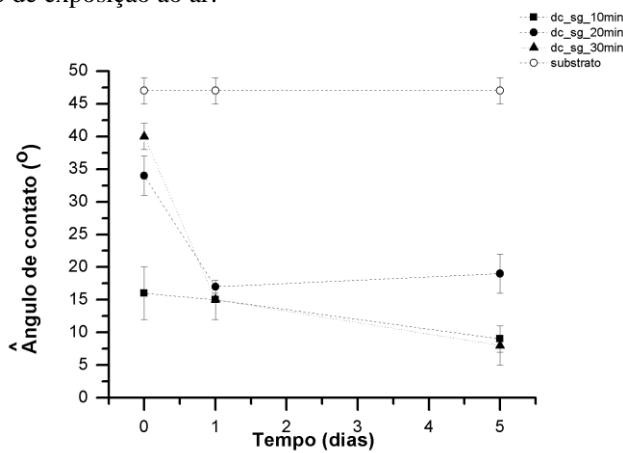
Neste sentido, a utilização de descarga pulsada sob as condições utilizadas neste trabalho parece não ter trazido os resultados esperados em relação à manutenção de grupos anidrido, quando comparada ao modo DC_CG. Entretanto, a condição PUL_CG parece promissora, tendo a maior taxa de deposição entre todas as condições, sendo possível a mudança de alguns parâmetros de deposição de forma que se busque uma condição ótima no que se refere a manutenção do grupo anidrido na molécula. Com a introdução da GC a região com espécies quimicamente ativadas se afasta da amostra, Figura 2, diminuindo o bombardeamento iônico na mesma, diminuindo os efeitos de ablação no filme depositado, o que possibilita a formação de filmes com espessuras maiores e com maiores concentrações do grupo anidrido, Tabela 7.

5.2.3 Ângulo de contato estático

Na Figura 30 são apresentadas as variações de ângulo de contato da deposição de AM na condição DC_SG em relação ao tempo de exposição da amostra ao ar, o tempo inicial significa medida realizada logo após a deposição. O tratamento por plasma conduz a uma redução de aproximadamente 60% no ângulo de contato para a deposição de 10 minutos em relação ao substrato não tratado, em torno de 21% para a deposição de 20 minutos e 15% para a deposição de 30 minutos. Possivelmente o caráter mais hidrofílico da condição DC_SG_10min logo após a deposição pode estar relacionado com a maior concentração de sítios ativos da amostra em relação aos demais tempos de deposição. Os sítios ativos e os radicais livres podem se ligar a outros átomos ou moléculas quando expostos a atmosfera, especialmente oxigênio, formando grupos C – O, C = O, O – C = O, e estes grupos são responsáveis por mudanças na hidrofilicidade (MORENT et al., 2011; LAI et al., 2006). O ângulo de contato tende a estabilizar para tempos além de 24 horas, evidenciando

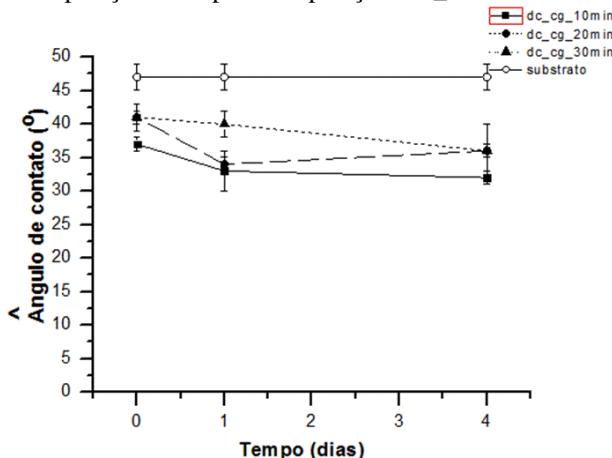
um caráter hidrofílico do filme depositado, o que concorda com os resultados de FTIR que mostram a existência de grupos carbonílicos (1730 cm^{-1} e 1630 cm^{-1}) que são hidrofílicos (LAI et al., 2006; ZHANG et al., 2007; MORENT et al., 2011). Os filmes depositados sob a condição DC_CG mostram-se mais estáveis em relação às mudanças no ângulo de contato, com aproximadamente o mesmo ângulo para os três tempos de deposição e também em relação ao tempo de exposição à atmosfera, Figura 31. Esse comportamento está, provavelmente, relacionado com a inclusão da gaiola catódica e a consequente diminuição do bombardeamento iônico na amostra devido ao afastamento da descarga em relação ao substrato, resultando possivelmente em menor ablação, o que leva a deposição de filmes com maior concentração de grupos anidrido, Tabela 8. O ângulo de contato para as condições com GC, Tabela 8, estão mais próximos do valor do ângulo de contato para o anidrido puro (38^0).

Figura 30 - Variação do ângulo de contato do filme depositado em função do tempo de exposição ao ar.



Fonte: autoria própria.

Figura 31 - Variação do ângulo de contato do filme depositado em função do tempo de exposição ao ar para a deposição DC_CG.



Fonte: autoria própria.

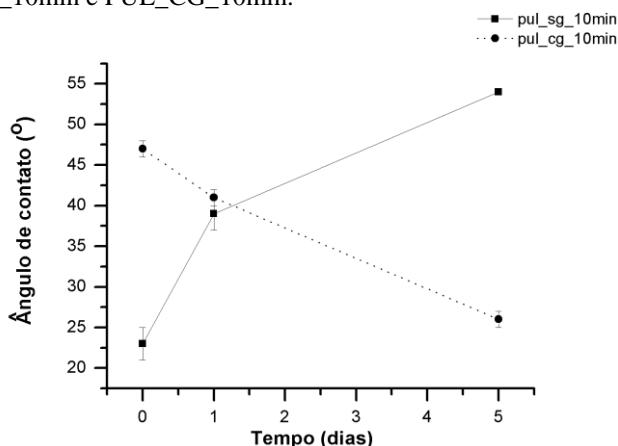
Os resultados da Tabela 5 mostram para a condição de deposição PUL_SG os maiores valores de corrente, ou seja, de potência e temperatura do porta amostra entre todas as deposições, sugerindo maior ablação e degradação do filme em relação às demais deposições, e ao mesmo tempo os resultados de perfilometria para esta condição sugerem uma espessura de filme muito pequena, inferior ao limite de resolução do perfilômetro. Enquanto para a condição PUL_CG, como mostra a Figura 32, segue um comportamento semelhante à condição DC_SG, sugerindo a formação de grupos carbonílicos (1740 cm^{-1}), o que concorda com os resultados de FTIR para esta condição, Figura 29b.

Tabela 8 - Comparação entre o ângulo de contato para os filmes depositados sob as condições DC_CG, DC_SG, PUL_SG e PUL(CG após 4 ou 5 dias e o ângulo de contato do AM.

Condição de deposição	Ângulo de contato (graus)
AM	38 ± 2
DC_CG – 10 min	32 ± 1
DC_CG – 20 min	36 ± 4
DC_CG – 30 min	36 ± 1
DC_SG – 10 min	9 ± 2
DC_SG – 20 min	19 ± 3
DC_SG – 30 min	8 ± 3
PUL_SG	54 ± 1
PUL_CG	26 ± 1

Fonte: autoria própria

Figura 32 – Comparação entre os ângulos de contato nas condições PUL_SG_10min e PUL_CG_10min.



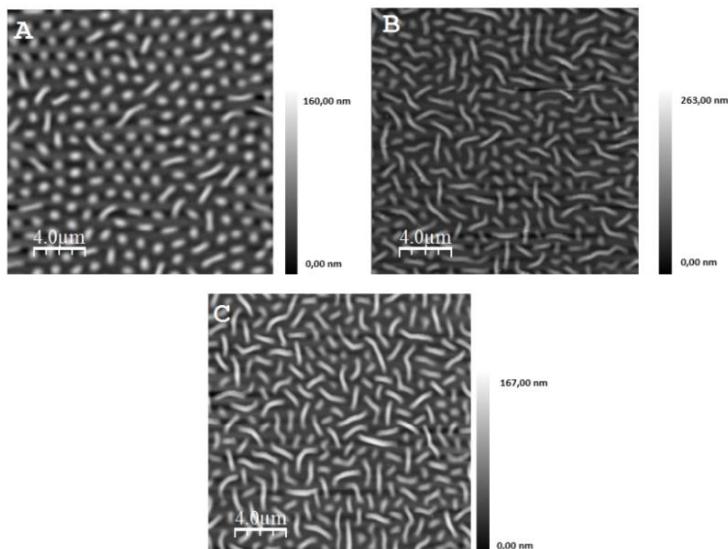
Fonte: autoria própria.

5.2.4 Microscopia de força atômica

A morfologia da superfície do filme de AM depositado foi investigada por AFM. A Figura 33Figura 33 representa a evolução da morfologia da superfície em função do tempo após a descarga na condição de deposição DC_SG_30min. A morfologia e a rugosidade mostraram-se dependentes do tempo de exposição à atmosfera. Logo após a deposição, a amostra exibe rugosidade média de $R_a = 21$ nm e $R_{rms} = 26$ nm, apresentando leve aumento após dois dias $R_a = 26$ nm e $R_{rms} = 31$ nm e voltando a diminuir levemente para a medida realizada sete dias após a deposição, $R_a = 25$ nm e $R_{rms} = 29$ nm. Inicialmente formaram-se estruturas circulares, em sua maioria, com diâmetros em média de 1 μ m, e à medida que o filme polimérico ficou exposto ao ar essas estruturas parecem coalescer formando estruturas que lembram tubos, além disso, sabendo que a molécula de AM reage com a água líquida ou com o vapor (SCHILLER et al., 2002), as mudanças na morfologia da superfície estão possivelmente relacionadas com esta reação, transformando anidrido maleico presente no filme depositado em grupos carbonílicos (MANAKHOV et al. 2012). Este resultado concorda com as medições do ângulo de contato para esta condição de deposição, Figura 30, uma vez que a medida que o filme fica exposto a atmosfera o valor do ângulo de contato diminui e aumenta a hidrofilicidade, o que pode ser atribuído ao aumento de grupos COOH na superfície do filme (ZHANG et al., 2007). Estruturas similares as apresentadas após a deposição são encontradas nos trabalhos de Os (2000) e Hu e colaboradores (2003).

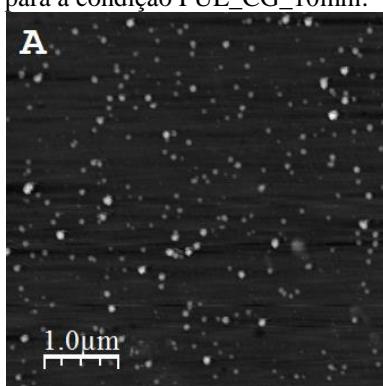
Para a condição de deposição PUL_CG, a que produziu o filme mais espesso, a morfologia está representada na Figura 34. Há ocorrência de estruturas circulares distribuídos de forma homogênea por toda a área de varredura. Uma estrutura similar a esta foi encontrada no trabalho de Brioude e colaboradores (2014).

Figura 33 – Imagens de AFM (20x20) μm da evolução da morfologia da superfície do filme de AM em função do tempo após a descarga para a condição DC_SG_30min: a) após a deposição, b) dois dias após a deposição e c) sete dias após a deposição.



Fonte: autoria própria.

Figura 34 - Imagens de MFA (5x5) μm da morfologia da superfície de filme de anidrido maleico para a condição PUL(CG)_10min.



Fonte: autoria própria.

6 CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas corroboram a existência de um filme depositado sobre o substrato. Em geral, a introdução da gaiola catódica desempenhou um papel fundamental na produção de um maior volume de plasma com uma maior diversidade de espécies ativas e, assim, a produção de filmes com espessuras maiores. Além disso, parece ser a melhor condição relativa à manutenção do grupo anidrido. No entanto, análises de XPS seriam necessárias para determinar o percentual de cada tipo de ligação no filme depositado e assim ter uma conclusão mais precisa acerca da manutenção do grupo anidrido durante as deposições.

Com relação à utilização de descarga pulsada, o modo pulsado com a utilização da gaiola catódica não produziu os resultados esperados no que diz respeito à manutenção do grupo anidrido, tendo produzido filmes com estrutura química diferente da estrutura do monômero, o que pode indicar a abertura do anel da molécula com a formação de estruturas químicas de grupos carbonílicos. Entretanto, foi a condição com a maior taxa de deposição e é também a condição que permite a maior flexibilidade em relação aos parâmetros de deposição, de forma que, estes podem ser ajustados para encontrar a melhor condição de trabalho no que se refere à manutenção do grupo anidrido.

Os parâmetros de plasma aplicados interferem de forma significativa na morfologia dos filmes de AM. Além de espessuras maiores, a condição PUL_CG produz um padrão morfológico bastante diferente da condição DC_SG, provavelmente devido ao tempo disponível para a recombinação dos fragmentos ativados (t_{off}).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como a condição PUL(CG teve a maior taxa de deposição, mas não obteve os resultados esperados em relação à manutenção dos grupos anidrido, uma alternativa é a busca por outros parâmetros de deposição como, por exemplo, valores diferentes de tempo t_{on} , t_{off} e potência para descargas no modo pulsado de forma que se procure uma condição ótima de trabalho em relação à manutenção do grupo anidrido.

Deposições com tempos mais curtos, de forma que os efeitos de degradação do filme de AM por radiação UV sejam minimizados.

Outra possibilidade é uma investigação a respeito da influência do potencial flutuante para as condições de deposição DC(CG e PUL(CG na manutenção da estrutura do monômero anidrido maleico.

REFERÊNCIAS

- AHANGARANI, S.; SABOUR, A.R.; MAHBOUBI, F. Surface modification of 30CrNiMo8 low-alloy steel by active screen setup and conventional plasma nitriding methods. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 5, p.1427-1435, dez. 2007.
- AIROUDJ, A. et al. Influence of plasma duty cycle during plasma polymerization in adhesive bonding. **International Journal of Adhesion And Adhesives**, v. 31, n. 6, p.498-506, set. 2011.
- ANDRÉ, M.; CULLY, C. M.. Low-energy ions: A previously hidden solar system particle population. **Geophys. Res. Lett.**, v. 39, n. 3, p.1-1, fev. 2012.
- BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, p.609-658, 2002.
- BOZACI E; et al. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials. **Composites: Part B**. v.45, p.565–572, 2013.
- BRAITHWAITE, N.S.J. Introduction to gas discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, n. 9, p.517-527, 2000.
- BRIOUDE, Michel M. et al. Controlling the Morphogenesis of Needle-Like and Multibranched Structures in Maleic Anhydride Plasma Polymer Thin Films. **Plasma Processes And Polymers**, v. 11, n. 10, p.943-951, 8 ago. 2014.

CHAPMAN, B. **Glow Discharges Process:** Sputtering and plasma etching. New York: John Wiley & Sons ,1980.

d'AGOSTINHO, R. et al. **Plasma Process and Polymers.** **16th International Symposium on Plasma Chemistry.** 1. ed. John Wiley & Sons, 2005.

DESMET T; et al. Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review. **Biomacromolecules.** v.10, p.2351-2378, 2009.

DREWS, J. et al. Hydrolysis and stability of thin pulsed plasma polymerised maleic anhydride coatings. **Applied Surface Science,** v.254, p. 4720-4725, 2008.

FRIEDRICH, J. Mechanisms of plasma polymerization – Reviewed from a chemical point of view. **Plasma Process and Polymers,** v.8, p.783-802, 22 sep. 2011.

FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces:** Advanced Techniques for Surface Design. 1 ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012.

FRIEDRICH, J. et al. Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 2: Pulsed plasma polymerization. **Composite Interfaces,** v. 10, n. 2-3, p.173-223, jan. 2003.

FRIEDRICH, J. et al. Tailoring of polymer surfaces with monotype functional groups of variable density using chemical and plasma chemical processes. **Characterization of Polymer Surfaces And Thin Films,** p.62-71, mar. 2006.

GALLO, S. C.; DONG, H. On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding. **Vacuum**, v. 84, n. 2, p.321-325, set. 2009.

HARRY, J E. **Introduction to plasma technology: Science, engineering and applications.** 1 ed. Weinheim: Wiley, 2010.

HEGEMANN D.; BRUNNER H.; OEHRE C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.** v. 208, p.281–286, 2003.

HEINLIN, J et al. Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. **Journal Of The European Academy Of Dermatology And Venereology**, v. 25, n. 1, p.1-11, 3 dez. 2010.

HU, J. et al. Functionalization of Poly(ethylene terephthalate) film by pulsed plasma deposition of maleic anhydride. **Adv. Funct. Mater.**, v. 13, n. 9, p.692-697, 3 set. 2003.

IRALA, D.R. et al. The effects of plasma nitriding pretreatment in steel substrates on the photocatalytic activity of TiO₂ films. **Surface And Coatings Technology**, v. 240, p.154-159, fev. 2014.

ISMAILOV, F.A; et al. Copolymer of styrene with maleic anhydride added to cellulose acetate dope as anti-static Agent. **Fibre Chemistry**. v.4, p.584-586, 1973.

JENKINS, A. T. A. et al. Pulsed plasma deposited maleic anhydride thin films as supports for lipid bilayers. **Langmuir**, n. 16, p.6381-6384, 2000.

KIM, D.; ECONOMOU, D. J. Simulation of a two-dimensional sheath over a flat insulator–conductor interface on a radio-frequency biased electrode in a high-density plasma. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p.3311-3318, 2004.

KUZMINOVA, A. et al. From super-hydrophilic to super-hydrophobic surfaces using plasma polymerization combined with gas aggregation source of nanoparticles. **Vacuum**, v. 110, p.58-61, dez. 2014.

LAI, J. et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 10, p.3375-3379, mar. 2006.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2. ed. Hoboken: Wiley, 2005.

MACHALA, Z. et al. Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications. **Journal Of Molecular Spectroscopy**, v. 243, n. 2, p.194-201, jun. 2007.

MANAKHOV, A. et al. Atmospheric pressure pulsed plasma copolymerisation of maleic anhydride and vinyltrimethoxysilane: Influence of electrical parameters on chemistry, morphology and deposition rate of the coatings. **Plasma Process and Polymers**, v.12, p.435–445, 2012.

MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, n. 520, p.4219-4236, 2012.

MISHRA, G.; MCARTHUR, S. L. Plasma polymerization of maleic anhydride: Just what are the right deposition conditions? **Langmuir**, v. 12, n. 26, p.9645-9658, 2010.

MORENT, R. et al. Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review. **Plasma Process. Polymers**, v. 8, p.171-190, jul. 2011.

MUGURAMA H. Plasma-polymerized films for biosensors II. **Trends in Analytical Chemistry**. v.5, p.433-443, 2007.

OS M. T. van. **Surface modification by plasma polymerization:Film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility**. Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2000.

PANDIYARAJ, K. N. et al. Low pressure DC glow discharge air plasma surface treatment of polyethylene (PE) film for improvement of adhesive properties. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n 1, 2013.

PARKER, S.F. et al. Structure and dynamics of maleic anhydride. **Journal of. Physical. Chemistry**, v.105, p. 3064-3070, 2001.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed.: Cengage Learning, 2013. 689 p.

RICHARD A. Power Supplies For Pulsed Plasma Technologies: State-Of-The-Art And Outlook. Disponível em: http://www.advancedenergy.com/upload/File/White_Papers/SL-WHITE9-270-01.pdf, acesso em 10/09/2016.

RYAN, M.E.; HYNES, A.M.; BADYAL J.P.S.. Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride. **Chemistry of Materials**, v.8, p. 37-42, 1996.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. **International Review of Chemical Engineering**. v.3, p. 153-215, 2011.

SCHILLER, S. et al. Chemical structure and properties of plasma-polymerized maleic anhydride films. **Chemistry of Materials**, v14, n.1, p. 235-242, 2002.

SIFFER, F. et al. A chemometric investigation of the effect of the process parameters during maleic anhydride pulsed plasma polymerization. **Analytica Chimica Acta**, v.539, p. 289–299, 2005.

SILVA, P. C. S. da et al. DLC films grown on steel using an innovator active screen system for PECVD Technique. **Mat. Res.**, v. 19, n. 4, p.882-888, ago. 2016.

SILVERSTEIN R.M.;WEBSTER F.X.;KIELMLE D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed.: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

SOUZA, R.R.M de, et al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science And Engineering: A**, v. 465, n. 1-2, p.223-227, set. 2007.

SOUZA, R.R.M, et al. Ionic nitriding in cathodic cage of AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface Engineering**, vol. 24, n.1, p.52-56, 2013.

SPADARO, G; et al. Gamma radiation induced maleation of polypropylene using supercritical CO₂: preliminary results. **Polymer**. v.41, p.3491–3494, 2000.

SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. John Wiley & Sons, 2006.

THOMPSON, W. B. **An Introduction to Plasma Physics**. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1964.

TORRES, J.G; et al. Surface modification of cellulosic substrates via atmospheric pressure plasma polymerization of acrylic acid: Structure and properties. **Applied Surface Science**. v. 305, p.292–300, 2014.

TRIVEDI B.C., CULBBERTSON B.M. **Maleic Anhydride**. Springer. 1982:871p

TSENG, C.H.; WANG, C.C.; CHEN C.Y. Functionalizing carbon nanotubes by plasma modification for the preparation of covalent-integrated epoxy composites. **Chem. Mater.**, v. 19, p.308-315, 2007.

VOGT, N.; DEMAISON, J.; RUDOLPH, H. D. Equilibrium structure and spectroscopic constants of maleic anhydride. **Structural Chemistry**, v. 22, n. 2, p.337-343, 25 dez. 2010.

WOOD, T. J.; SCHOFIELDAB, W. C. E.; BADYAL, J. P. S. Single step solventless deposition of highly proton-conducting anhydride layers. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 22, p.7831-7836, 2012.

WOOD, T.J.; BADYAL, J.P.S. Anhydride functional nanocoatings for heavy metal cadmium capture and release. **Plasma Chem Plasma Process**, v.33, p.873–879, 2013.

YAN J., HOSOI K., KURODA S., Polymerization of Maleic Anhydride Induced by Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Argon Plasma. **Applied Mechanics and Materials**, Vols. 670-671, pp. 244-248, 2014.

YASUDA H. **Plasma Polymerization**, 2.ed., Academic Press, USA, (1985).

YASUDA H.; GAZICKI M. Review: Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces. **Biomaterials**. v.3, p.68-77, 1982.

YASUDA, H. et al. Some aspects of plasma polymerization of fluorine-containing organic compounds. II. Comparison of ethylene and tetrafluoroethylene. **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, v. 16, n. 2, p.415-425, fev. 1978.

YASUDA, H.; YASUDA T. The competitive ablation and polymerization (CAP). Principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment. **Journal of**

ZHANG, W. et al. Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance. **Journal Of Membrane Science**, v. 295, n. 1-2, p.130-138, maio 2007.

ZHAO, C. et al. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism. **Surface And Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p.2320-2325, dez. 2006.

ANEXO

ANEXO A - INFORMAÇÕES DO FABRICANTE (ANIDRIDO MALEICO).

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63163, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techser@slai.com

Outside USA: eurtchser@slai.com

Product Specification

Product Name:
Maleic anhydride - briquettes, 99%

Product Number: **M188**
 CAS Number: 108-31-6
 MDL: MFCD00005518
 Formula: C4H2O3
 Formula Weight: 98.06 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Conforms to Requirements
Crystalline Briquettes	
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Maleic Acid	
by HNMR	
Specification: Report Result	
Purity (GC)	≥ 98.5 %
Impurities by GC	
Specification: Report Result	
Impurities	≤ 1.5 %
Maleic Acid and Impurities by GC	

Specification: PRD.1.ZQ5.10000029355

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.