

PETER LUBOMIR POLAK

PROCESSAMENTO POR PLASMA DE POLÍMEROS PARA
APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS.

São Paulo

2010

PETER LUBOMIR POLAK

**PROCESSAMENTO POR PLASMA DE POLÍMEROS PARA
APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS.**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.**

**São Paulo
2010**

PETER LUBOMIR POLAK

**PROCESSAMENTO POR PLASMA DE POLÍMEROS PARA
APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS.**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração: Engenharia
Elétrica**

**Orientador: Prof. Dr. Ronaldo
Domingues Mansano**

**São Paulo
2010**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de dezembro de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Polak, Peter Lubomir

Processamento por plasma de polímeros para aplicações eletroquímicas / P.L. Polak. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.

139 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Corrosão (Proteção) 2. Polímeros (Materiais) 3. Parafina 4. Dutos 5. Petróleo 6. Eletroquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano pela confiança, incentivo e pela incansável dedicação na orientação deste trabalho.

À Dr^a. Marly Grinapel Lachtermacher pela orientação e supervisão, e ao CENPES/Petrobras pela colaboração ao desenvolvimento do trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Duclerc Fernandes Parra e à Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui pelos preciosos conselhos dados na apresentação do Exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Rui Silva do Instituto Superior de Engenharia do Porto e Universidade do Porto, pela amizade, carinho e acolhimento em sua cidade, além de toda disposição em ajudar no trabalho científico e em mostrar as belezas de Portugal.

Aos técnicos do LSI/EPUSP: Adir José Moreira pela caracterização em SEM e Nelson Ordonez pela ajuda no desenvolvimento de aparatos para auxílio da deposição da resina epóxi por rotação do substrato e caracterização eletroquímica.

A Marcel Dupret Lopes Barbosa, técnico do LAMFI/IFUPS pelas análises RBS.

À amiga Juliana Lopes Cardoso pela ajuda nas análises voltamétricas.

Ao Prof. Dr. Luis da Silva Zambom pela ajuda geral na utilização da sala limpa e nas análises voltamétricas.

À Prof^a. Dr^a. Nicole Raymonde Demarquette pela utilização do equipamento de medição do ângulo de contato.

Ao Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes da PUC-RJ pelas ajudas no projeto e pelas análises de aderência de parafina, perda de carga e ângulos de contato.

Ao Prof. Dr. Victor Sonnenberg e ao Prof. Dr. Mauricio Massazumi Oka pelos benquistos conselhos de professores e amigos.

Ao meu pai e minha mãe pelos carinhosos conselhos, amor incondicional, apoio financeiro e incentivo que tornou possível a conclusão deste trabalho e o início de muitos outros no futuro.

À minha esposa e companheira, Cibele Fernandes Polak por toda compreensão, amizade, incentivo, carinho e amor, que fez com que eu me tornasse quem eu sou hoje.

Aos grandes amigos Alexander Tressino, Bruno Rodrigues e Samir Rajab pela amizade de irmãos e pela grande força em não deixar eu desistir no meio do caminho.

Aos amigos Acácio, Alex, Ana Carolina, Antônio, Bruno, Carolina, Dirceu, Janaína, Juliana, Marina, Ralfo, Renata, Roberto, Rodrigo, Sérgio e Tiago pela amizade, apoio, companheirismo e pelas discussões e conselhos que guardarei por toda vida.

Ao meu primo Patrick Christian Polak e meu irmão Yuri Polak, amigos e cúmplices, pelas constantes conversas e risadas, e pelo companheirismo nas horas difíceis.

À minha querida amiga Larissa Rodrigues Damiani, um agradecimento especial, por sua amizade, paciência e por todas as conversas sinceras e carinhosas, pelos conselhos e pelas risadas, pelo apoio e ajuda no trabalho e nas tarefas do dia-a-dia.

À Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A. pela oportunidade de pesquisa e pelo suporte financeiro parcial concedido a este projeto.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Aos colegas de laboratório que diretamente ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho e que involuntariamente foram omitidos.

A DEUS que torna tudo isto possível.

Não há assunto tão velho que não
possa ser dito algo de novo sobre ele.

(Fiódor Dostoiévski)

RESUMO

Este estudo tem como objetivo a modificação da superfície de revestimentos poliméricos utilizando plasma, com o intuito de se criar materiais com superfícies resistentes a corrosão química e com baixa energia de superfície. Além disso, durante o trabalho foram estudadas diferentes maneiras de se viabilizar a aplicação em compartimentos de armazenamento e dutos de transporte de petróleo de modo a evitar a corrosão e diminuir a criação de depósitos de parafina e outras substâncias nas paredes dessas estruturas metálicas. Durante o projeto foi constatada a possibilidade de utilização dos processos estudados também em outras aplicações eletroquímicas, como por exemplo, a modificação da superfície de membranas seletivas. Portanto, a ideia geral do trabalho é a criação e modificação de materiais com características específicas para aplicações eletroquímicas, tendo como foco principal a proteção contra a corrosão e geração de filmes poliméricos com funções especiais. Para isso, foram estudadas a fluoração das superfícies de camadas poliméricas utilizando-se de um ambiente reativo de plasma, a deposição de filmes nanoestruturados sobre filmes poliméricos, e a avaliação de aplicações para os filmes desenvolvidos para redução da adsorção química. A partir dos resultados obtidos foi possível criar um revestimento que combina alta aderência à superfície do aço e baixa tensão superficial, devido à criação de uma camada com alta concentração de flúor. Os resultados mostraram-se promissores na modificação de revestimentos comerciais, pois apenas a superfície do revestimento anticorrosivo é alterada, utilizando-se uma quantidade pequena de reagentes e criando uma superfície antiaderente, e conseqüentemente, diminuindo a taxa de deposição da parafina no revestimento tratado.

Palavras-chave: Corrosão. Proteção. Revestimento. Antiaderência. Parafina.

ABSTRACT

The objective of this study is to modify the surface of polymeric coatings using plasma, with the aim of creating materials able to form low energy surface and chemical corrosion resistance. Moreover, in this work, was studied the application of the materials in storage compartments and pipelines transporting oil to check corrosion prevention and the reduction of paraffin deposits and other substances in the walls of these structures. Over the project it was found the possibility to use the studied processes in other electrochemical applications, such as the surface modification of selective membranes. So the general idea of this work is to create and/or modify materials with specific properties for electrochemical applications, focusing mainly on the corrosion protection and in the deposition of polymeric films with special functions. Thus, the fluorination of the polymeric layer surface using a reactive plasma environment, the deposition of nanostructured films on polymer films, and the performance evaluation for the films developed to reduce the chemical adsorption were studied. The results have shown that it is possible to develop a coating that combines high adhesion to steel surfaces and low surface tension, due to the creation of a layer with high concentration of fluorine. The processes were promising for modification of commercially available coatings, as only the surface is changed, only small amounts of reagents are used and an anti-adherent surface is created, which decreases the rate of paraffin deposition on the treated surface.

Keywords: Corrosion. Protection. Coating. Anti-adherence. Paraffin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema de processos dentro do reator de plasma. | 24 |
| Figura 2 – Mecanismos de corrosão por plasma. | 28 |
| Figura 3 – Diagrama esquemático ilustrando as variações dos caminhos químicos disponíveis para um plasma de CF_4 | 34 |
| Figura 4 – O problema da deposição de parafina na parede interna de dutos de transporte de petróleo cru. (a) Vista de corte de um duto obstruído; (b) parafina retirada de tubulações. | 44 |
| Figura 5 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido. | 46 |
| Figura 6 – Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material. | 47 |
| Figura 7 – Reator de plasma utilizado na fluoração de revestimentos anticorrosivos. | 49 |
| Figura 8 – Reator de plasma de placas paralelas (a); plasma formado no interior do reator sobre as amostras (b). | 50 |
| Figura 9 – Equipamento de deposição pela técnica <i>sputtering</i> | 51 |
| Figura 10 – Amostra de aço carbono sem tratamento (a), e logo após o tratamento por jateamento abrasivo (b). | 55 |
| Figura 11 – Estrutura química do HMDS. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 12 – Amostra de aço carbono revestida com Interzone 954 (a) e amostras revestidas posicionadas sobre o eletrodo dentro do reator de plasma (b). | 57 |
| Figura 13 – Fotografia com vista frontal/superior do equipamento de deposição de revestimentos por rotação de substrato (<i>spin coating</i>) (a); Fotografia com detalhamento do equipamento de deposição de revestimentos por rotação de substrato (<i>spin coating</i>) e o suporte para amostras com 40 mm x 40 mm (b). | 62 |
| Figura 14 – Aparato experimental desenvolvido para medição de ângulo de contato entre a gota de um reagente qualquer e uma superfície sólida. | 66 |
| Figura 15 – Vista inferior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma..... | 67 |
| Figura 16 – Vista superior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma..... | 67 |
| Figura 17 – Vista lateral do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma..... | 68 |
| Figura 18 – Fotografia com vista inferior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma. | 69 |
| Figura 19 – Fotografia com vista lateral/superior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma. | 69 |
| Figura 20 – Representação esquemática de uma célula voltamétrica de três eletrodos (a), sendo que no caso estudado, o eletrodo de trabalho foi substituído pelo suporte de amostra de teflon, onde apenas a superfície recoberta com filme é exposta ao eletrólito. | 70 |
| Figura 21 – Equipamento de ICP-CVD utilizado nos experimentos..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Esquema do posicionamento das amostras (em vermelho) dentro do reator LPCVD adaptado para trabalhar como ICP-CVD. (1) Tubo de quartzo. (2) Resistências de aquecimento. (3) Bobina helicoidal. (4) Escudo eletrostático de alumínio. (5) Entrada de gases..... | 73 |
| Figura 23 – Relação entre a granulometria da lixa utilizada na preparação do revestimento e o ângulo de contato médio medido com água DI. | 77 |
| Figura 24 – Espectro FTIR de uma amostra de silício com o revestimento Interzone 954..... | 79 |
| Figura 25 – Espectro RBS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 90% de CF ₄ e 10% de H ₂ | 81 |
| Figura 26 – Ângulo de contato formado entre gotas d'água e a superfície de diferentes filmes finos fluorados depositados por PECVD sobre lâminas de silício. | 82 |
| Figura 27 – Amostras de aço carbono revestidas por Interzone 954 após processamento por plasma em ambiente com composição de (a) 80% CF ₄ + 20% H ₂ e (b) 60% CF ₄ + 40% H ₂ .. | 83 |
| Figura 28 – Micrografia óptica (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954. | 84 |
| Figura 29 – Micrografias ópticas (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954 após exposição em ambiente de plasma com composição de 80% de CF ₄ + 20% de H ₂ , por (a) 2 minutos e (b) por 5 minutos..... | 84 |
| Figura 30 – Micrografias ópticas (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954 após exposição em ambiente de plasma com composição de 60% de CF ₄ + 40% de H ₂ , por (a) 2 minutos e (b) por 5 minutos..... | 85 |
| Figura 31 – Micrografias em SEM do revestimento anticorrosivo Interzone 954 (a) sem nenhum tratamento; (b) após processamento em plasma de composição 80% de CF ₄ + 20% de H ₂ ; e (c) após processamento em plasma de composição 60% de CF ₄ + 40% de H ₂ | 86 |

| | |
|--|----|
| Figura 32 – Ângulo de contato formado entre gotas d'água e a superfície de diferentes amostras de revestimentos fluorados (porcentagem de CF_4) depositados sobre lâminas de silício. | 87 |
| Figura 33 – Ângulo de contato formado entre gotas d'água e a superfície de diferentes amostras de revestimentos fluorados (porcentagem de CF_4) depositados sobre uma camada de revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicada por diferentes técnicas. | 88 |
| Figura 34 – Micrografia em SEM do filme depositado por PECVD mostrando um defeito. ... | 90 |
| Figura 35 – Espectro de ESCA-XPS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 50% de CH_4 e 50% de SF_6 | 91 |
| Figura 36 – Espectro RBS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 50% de CH_4 e 50% de SF_6 | 91 |
| Figura 37 – Taxa de deposição em função da porcentagem de SF_6 na composição do plasma. | 92 |
| Figura 38 – Curva de polarização anódica de uma chapa de Cobre em solução de NaOH. | 94 |
| Figura 39 – Curva de polarização anódica da amostra 11. | 95 |
| Figura 40 – Curva de polarização anódica da amostra 12. | 95 |
| Figura 41 – Voltamograma de um eletrodo de platina em solução de H_2SO_4 | 96 |
| Figura 42 – Voltamograma dos diferentes filmes depositados sobre cobre em comparação com o cobre puro. | 97 |
| Figura 43 – Fotografia de amostra de cobre recoberta com filme sulfonado após o ensaio de voltametria cíclica ilustrando a existência de falhas pontuais. | 97 |
| Figura 44 – Voltamograma dos diferentes filmes depositados sobre silício. | 98 |

| | |
|---|-----|
| Figura 45 – Voltamograma do filme da amostra 16 depositado sobre silício. | 99 |
| Figura 46 – Microscopia ótica (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) do revestimento polimérico Interzone 954. | 101 |
| Figura 47 – Microscopia ótica (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) do revestimento polimérico Interzone 954 fluorado por processo de plasma. | 101 |
| Figura 48 – Superfície do revestimento Interzone 954 tratado com (a) plasma de argônio e superfície do mesmo revestimento tratado com (b) plasma de oxigênio. | 102 |
| Figura 49 – Espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% CF_4 | 103 |
| Figura 50 – Espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% SF_6 | 104 |
| Figura 51 – Medidas de ângulo de contato de revestimentos comerciais: (a) Araldite GY 260 da Huntsman; (b) Interzone 954 da International; (c) Oxibond DHS 907 da Renner. | 104 |
| Figura 52 – Gotas d'água sobre diferentes superfícies: (a) aço carbono AISI 1020 jateado; (b) revestimento Interzone 954; e o mesmo revestimento tratado por plasma de (c) oxigênio; (d) argônio; (e) CF_4 ; (f) $CF_4 + H_2$; (g) SF_6 e (h) $SF_6 + CH_4$ | 105 |
| Figura 53 – Valores médios de ângulo de contato (água DI) para diferentes amostras. | 106 |
| Figura 54 – Valores médios de ângulo de contato (petróleo cru) para diferentes amostras. ... | 107 |
| Figura 55 – Gotas de petróleo Marlim sobre diferentes superfícies: (a) aço carbono AISI 1020 jateado; (b) revestimento Interzone 954; e o mesmo revestimento tratado por plasma de (c) CF_4 ; (d) $CF_4 + H_2$; (e) SF_6 e (f) $SF_6 + CH_4$ | 107 |

| | |
|--|-----|
| Figura 56 – Micrografia obtida em SEM do filme de (a) DLC depositado sobre uma lâmina de silício com a técnica de <i>sputtering</i> e (b) do filme de DLC depositado sobre o revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicado sobre uma lâmina de silício. | 109 |
| Figura 57 – Detalhes da superfície do filme de DLC depositado sobre o revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicado sobre uma lâmina de silício. | 109 |
| Figura 58 – Amostras com substrato de aço carbono AISI 1020 (dimensões 100x150x5 mm) revestidas por Interzone 954 (a) antes e (b) depois da deposição de carbono..... | 110 |
| Figura 59 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre lâminas de silício..... | 110 |
| Figura 60 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre amostras de aço de 20 mm x 20 mm..... | 111 |
| Figura 61 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre amostras de aço de 150 mm x 100 mm..... | 111 |
| Figura 62 – Comparação de voltamogramas obtidos para a superfície da lâmina de silício e de um revestimento de DLC expostos a uma solução de H ₂ SO ₄ | 113 |
| Figura 63 – Diferentes amostras após 2 minutos de processo de deposição de parafina. | 115 |
| Figura 64 – Taxa de deposição de parafina em diferentes amostras. | 116 |
| Figura 65 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada na região do plasma de SF ₆ no ICP-CVD. | 118 |

Figura 66 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada no limite da região do plasma de SF₆ no ICP-CVD..... 118

Figura 67 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada fora da região do plasma de SF₆ no ICP-CVD..... 119

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Possíveis Híbridações do Carbono nos filmes de DLC. | 35 |
| Tabela 2 – Composição química (% em peso) das amostras de aço carbono. | 52 |
| Tabela 3 – Composição química (% em peso) das amostras de aço inoxidável. | 53 |
| Tabela 4 – Processo de fabricação dos filmes poliméricos fluorados. | 58 |
| Tabela 5 – Processo de fabricação dos filmes de carbono sulfonados. | 59 |
| Tabela 6 – Condições otimizadas para os diferentes processos por plasma. | 61 |
| Tabela 7 – Condições do processo de polarização anódica. | 72 |
| Tabela 8 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros. | 75 |
| Tabela 9 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros. | 75 |
| Tabela 10 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros. | 75 |
| Tabela 11 – Valores médios para o ângulo de contato de diferentes superfícies de polímeros. | 76 |
| Tabela 12 – Valores médios de Ra (média aritmética dos desvios em altura do valor médio) para as diferentes condições analisadas para 10 amostras em cada condição. | 77 |
| Tabela 13 – Valores de ângulos de contato e energia livre de superfície para os filmes depositados sob diferentes composições de plasma. | 93 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 14 – Resultados da caracterização eletroquímica. | 94 |
| Tabela 15 – Valores médios para o ângulo de contato entre água e diferentes superfícies.... | 112 |
| Tabela 16 – Resumos dos resultados obtidos para diferentes tipos de processos. | 116 |
| Tabela 17 – Valores médios para o ângulo de contato (água) de diferentes superfícies. | 117 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| API | <i>American Petroleum Institute</i> |
| CVD | <i>Chemical vapor deposition</i> |
| DC | <i>Direct Current</i> |
| DI | deionizada |
| DLC | <i>Diamond-like carbon</i> |
| EDS | <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> |
| ESCA | <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> |
| HMDS | hexametildisilazana |
| ICP | <i>Inductively Coupled Plasma</i> |
| LSI | Laboratório de Sistemas Integráveis |
| PE | polietileno |
| PECVD | <i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> |
| PMMA | poli(metacrilato de metila) |
| PTFE | politetrafluoretileno |
| Ra | <i>Roughness Average</i> |
| RBS | <i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> |
| RF | <i>Radio Frequency</i> |
| RIE | <i>Reactive Ion Etching</i> |
| SEM | <i>Scanning Electron Microscope</i> |
| TIAC | Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais |
| UV | ultravioleta |
| VOC | <i>Volatile Organic Compound</i> |
| XPS | <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> |

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 22 |
| 2.1 Plasma..... | 22 |
| 2.2 Deposição por plasma de filmes finos poliméricos..... | 24 |
| 2.3 Corrosão por plasma | 26 |
| 2.4 Polímeros fluorados | 31 |
| 2.5 Fluoração por plasma | 32 |
| 2.6 Filmes de carbono amorfo | 34 |
| 2.6.1 Deposição por plasma de filmes de carbono amorfo..... | 37 |
| 2.6.2 Propriedades do Filme de Carbono Amorfo | 41 |
| 2.7 Revestimentos de baixa aderência | 43 |
| 2.8 Ângulo de contato e energia de superfície | 46 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 49 |
| 3.1 Especificação do Material Utilizado | 51 |
| 3.2 Preparação das amostras..... | 54 |
| 3.3 Estudos dos processos por plasma | 57 |
| 3.4 Otimização dos processos por plasma | 60 |
| 3.5 Deposição de carbono amorfo (DLC) por <i>sputtering</i> | 62 |
| 3.6 Caracterização das amostras..... | 63 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 74 |
| 4.1 Análise de polímeros susceptíveis à fluoração por plasma..... | 74 |
| 4.2 Tratamento superficial de revestimentos anticorrosivos..... | 76 |
| 4.3 Processos por plasma (PECVD) sobre revestimentos anticorrosivos | 78 |
| 4.3.1 Primeira fase: Estudo dos processos de deposição de filmes poliméricos por plasma | 78 |
| 4.3.2 Segunda fase: Otimização dos processos por plasma..... | 100 |
| 4.4 Deposição de filmes de carbono por <i>Sputtering</i>..... | 108 |

| | |
|---|-------------------|
| 4.5 Testes Finais | 113 |
| 4.5.1 Ensaio de deposição de parafina | 114 |
| 4.5.2 Ensaio de aplicação industrial | 116 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 120 |
| 6 TRABALHOS FUTUROS..... | 122 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 123 |
| <i>PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS</i> | <i>137</i> |
| <i>PRODUÇÃO CIENTÍFICA E PRÊMIOS</i> | <i>139</i> |

1 INTRODUÇÃO

A utilização de revestimentos anticorrosivos em tubulações de petróleo é de extrema importância para minimizar a corrosão e prolongar o tempo de vida útil dos dutos. Os revestimentos utilizados na indústria petrolífera para essas aplicações geralmente são à base de resina epóxi, devido a sua boa resistência química e alta aderência à superfície metálica. Entretanto, esses revestimentos possuem alta tensão superficial, o que favorece o acúmulo e a aderência de depósitos nas paredes dos compartimentos de armazenamento, dificultando a sua limpeza. Além disso, em linhas de petróleo, torna-se um problema crítico, devido à forte aderência da parafina nas paredes do duto, que causa o bloqueio da linha e parada de produção. Para tal, torna-se necessário modificar a tensão superficial desses revestimentos de modo a minimizar o acúmulo e aderência de depósitos, caso ocorram.

O objetivo geral desse trabalho compreende a obtenção de revestimentos com baixa tensão superficial, através da modificação por plasma da superfície do revestimento anticorrosivo, utilizando diferentes gases. Tais características são alcançadas através da combinação adequada do perfil de rugosidade e baixa energia livre de superfície do revestimento. Esses processos diminuem a energia livre de superfície, conferindo à superfície uma característica auto-limpante ou de limpeza facilitada, importantes para aplicações em compartimentos de armazenamento e transporte, visto que facilitam a limpeza e evitam a contaminação de produtos. A baixa tensão superficial desses revestimentos minimiza a aderência da parafina nas paredes dos dutos de transporte do petróleo, evitando problemas de entupimento nas linhas.

Os processos por plasma abordados neste trabalho constituem uma importante tecnologia para a criação e modificação de revestimentos anticorrosivos, pois envolvem o chamado plasma frio, ou plasma não-térmico, visto que as reações envolvidas ocorrem em

baixas temperaturas, ou até mesmo à temperatura ambiente, o que evita a degradação térmica do material tratado. Além disso, são processos de baixa toxicidade e mínima contaminação ambiental, já existindo empresas nacionais capacitadas a aplicar esse tipo de tecnologia em escala industrial.

As propostas atuais empregam diversos tipos de revestimentos, que geralmente utilizam diferentes aditivos, dentre os quais encontram-se elementos contendo chumbo ou cromo hexavalente (VI), que além de envolver questões ambientais, são prejudiciais à saúde. As resinas fluoradas além do custo elevado, geralmente não possuem boa aderência ao substrato, e resinas modificadas com silicone têm custo elevado e se limitam a aplicações visando melhoria de resistência à temperatura e oxidação.

Durante todo o trabalho, foram estudadas maneiras de se aplicar o conhecimento e os processos envolvidos na área da microeletrônica para criação de materiais com propriedades importantes na eletroquímica, como por exemplo, a corrosão, adsorção e a permeabilidade. Também foram avaliadas algumas técnicas eletroquímicas de caracterização para se obter informações a respeito do desempenho desses novos materiais e assim, permitir uma possível melhoria nas características de polímeros comercialmente disponíveis, bem como a elaboração de novos materiais utilizados principalmente como revestimentos e membranas. Dentre os polímeros estudados, os filmes finos poliméricos formados por processos de deposição por plasma fazem parte do foco principal do projeto. Foram estudadas também outras características dos materiais formados ou tratados em processos que utilizam um ambiente reativo formado por um plasma, sendo que o desempenho como material anticorrosivo foi um dos principais focos abordados. Plasmas formados por gases fluorados, sulfonados e com alto teor de carbono foram estudados. Filmes de carbono amorfo (DLC) também foram estudados como materiais de superfície em revestimentos anticorrosivos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Os processos por plasma constituem uma importante tecnologia para a criação e modificação de polímeros, pois são processos de baixa toxicidade e mínima contaminação ambiental. Discussões sobre a estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão de polímeros modificados por plasma são pouco abordadas e não são diretamente aplicáveis à tecnologia industrial nacional. Portanto, o estudo destes materiais aplicados diretamente à área de revestimentos possibilitaria a melhoria de plantas industriais que se utilizam desta área tecnológica, além disso, outras aplicações eletroquímicas onde características especiais da superfície do material ou de suas habilidades em controlar a permissividade através de suas estruturas são de grande importância para diversas áreas tecnológicas.

Dentre os materiais estudados, os filmes finos formados por processos de deposição por plasma fazem parte do foco principal deste projeto, sendo que a teoria relacionada aos processos por plasma é abordada de maneira ampla neste trabalho. As propriedades de filmes finos fluorados, sulfonados, e dos filmes de carbono amorfo (DLC) também foram estudadas, para que os mesmos fossem utilizados como materiais de superfície; sendo assim, segue também uma breve introdução teórica a respeito destes tipos de materiais.

2.1 Plasma

Um plasma pode ser amplamente definido como um gás contendo espécies neutras e carregadas, tais como: elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. Os íons e radicais são formados pelo impacto de elétrons e íons. As cargas no plasma se moverão em resposta a um campo elétrico e ganharão energia cinética. Para formar e sustentar um plasma é necessária energia para produzir a ionização das espécies. Os plasmas utilizados em modificação de superfície e polimerização são iniciados e sustentados por um campo

elétrico, o qual é produzido tanto por fontes AC ou DC. As frequências de excitação AC tipicamente utilizadas são 100 kHz no fim de seu espectro, 13,56 MHz na faixa de radiofrequência (a faixa de 10-20 MHz foram alocadas pela Comissão Federal de Comunicação para aplicações industriais) e de 2,45 GHz na região de microondas.

Um plasma em descarga luminescente (“glow discharge”) é um gás em baixa temperatura, e relativamente baixa pressão, o qual um grau de ionização é mantido por elétrons energéticos. Uma descarga luminescente pode ser estabelecida passando-se uma corrente através de um gás sob baixa pressão entre dois eletrodos; e é mantida pela ionização dos átomos de gás causada por elétrons secundários emitidos da superfície do catodo. Elétrons são emitidos do catodo como um resultado do bombardeamento de íons positivos e da radiação incidente. Os elétrons ganham energia suficiente para ionizar os átomos de gás devido à aceleração das regiões de campo elétrico alto.

Em uma descarga luminescente existem inúmeros processos de colisão importantes, incluindo a ionização, excitação, dissociação e recombinação. O mais importante para a sustentação da descarga luminescente é a ionização por elétrons. Existem também inúmeros processos em uma descarga luminescente onde íons e radicais são perdidos, sendo o processo mais importante o da recombinação. Um processo importante de recombinação acontece na superfície, onde elétrons são capturados na superfície, tornando a superfície negativamente carregada. A energia liberada pela recombinação superficial é absorvida pela superfície como energia térmica, resultando no aumento da temperatura da superfície. A Figura 1 mostra um esquema simplificado do processo de formação do plasma, bem como sua atuação em um substrato genérico.

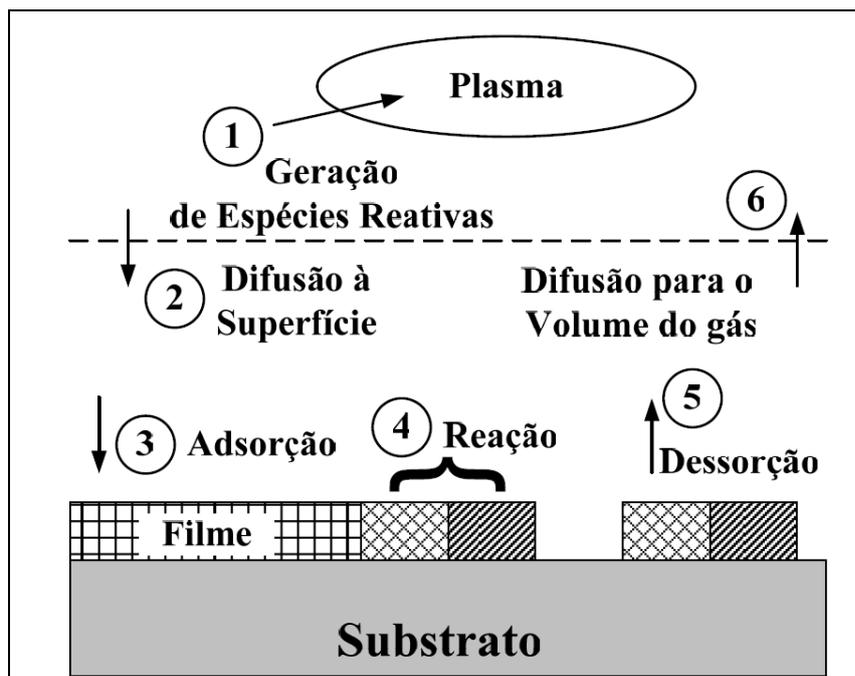


Figura 1 – Esquema de processos dentro do reator de plasma.

2.2 Deposição por plasma de filmes finos poliméricos

Dentre os diversos processos de síntese de filmes finos, a deposição através de precursores na fase gasosa ativados por descarga luminescente, (PECVD, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition*) destaca-se devido a algumas de suas particularidades. O processo é seco, limpo, rápido, relativamente barato e de fácil execução. Proporcionam materiais uniformes, homogêneos, livres de defeitos e com propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.^{1,2}

Plasmas são gerados pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados a um gás a baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa). Elétrons livres do gás adquirem energia do campo elétrico e são acelerados. Colisões inelásticas entre elétrons energéticos e moléculas dão origem a uma série de espécies tais como, outros elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em estados excitados. De uma forma geral, espécies orgânicas ativadas pela descarga são muito reativas e tendem a interagir com as superfícies, formando um filme.³

Materiais depositados por PECVD podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química do plasma. Entretanto, partindo-se de um mesmo composto, pode-se obter, por exemplo, filmes poliméricos (amorfo de baixa dureza), carbono-amorfo hidrogenados (moderadamente densos e tão duros quanto 40 GPa) e carbono grafítico (com estrutura altamente ordenada, elevada proporção de estados sp^2 e baixas durezas).

A possibilidade de se obter diferentes filmes a partir do mesmo composto ocorre devido aos vários níveis de interação entre o plasma e a superfície. Esses níveis dependem diretamente dos parâmetros experimentais (como potência, pressão e fluxo de gases, frequência de excitação e temperatura do substrato durante o processo). Variações nestes parâmetros afetam diretamente as características “intrínsecas” do plasma, como a densidade eletrônica e iônica, a função da distribuição de energia dos elétrons (*Electron Energy Distribution Function*), o potencial de plasma (ou potencial espacial), entre outros.⁴

Portanto, a técnica de PECVD permite a obtenção de filmes com uma ampla gama de propriedades através do controle dos parâmetros do processo. Diversos exemplos são encontrados na literatura, como a deposição de camadas isolantes ou condutoras com espessuras controladas utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes apropriados para aplicações ópticas como janelas ópticas, camadas anti-reflexivas para lentes e óculos esportivos, filmes biocompatíveis, materiais hidrofóbicos para aplicações em embalagens alimentícias e filmes hidrofílicos utilizados na confecção de sensores.

O sistema utilizado em PECVD é geralmente compatível com outras técnicas de plasma, como corrosão química e física, e com técnicas de tratamento de superfícies. Outra grande vantagem deste processo é que o sólido é completamente envolto pelo plasma. Assim, todas as faces de peças com formatos complexos e mesmo de perfurações recebem uma camada de filme com boa uniformidade.

Ainda que as técnicas que utilizam plasmas sejam a base da tecnologia de semicondutores há várias décadas, suas possibilidades ainda são pouco exploradas por outros segmentos industriais. Isso ocorre devido à técnica ser relativamente recente, e principalmente devido à ausência de um modelamento para o processo. De modo a garantir alta qualidade e reprodutibilidade, os efeitos dos parâmetros experimentais nas características intrínsecas do plasma devem ser precisamente conhecidos e controlados.

2.3 Corrosão por plasma

A corrosão por plasma, também conhecida como corrosão seca, pode ser separada em duas diferentes classes: corrosão por íons reativos (RIE – *Reactive Ion Etching*) e corrosão por bombardeamento iônico. No RIE, a amostra é colocada dentro de um reator onde diversos gases são introduzidos. As reações químicas que ocorrem no plasma, principalmente quando se utilizam gases reativos, são bastante complexas. Geralmente, as reações são iniciadas pelas colisões de elétrons energéticos com as moléculas do gás, formando várias espécies reativas, que são importantes para os processos de corrosão de materiais por plasma.

A formação dessas espécies reativas se dá pela aplicação de um potencial RF na mistura de gases, quebrando as suas moléculas em íons. Os íons são acelerados e então reagem com a superfície do material a ser corroído, formando outros materiais gasosos. Esse processo é conhecido como corrosão química por plasma reativo. Há também a parte física que é basicamente o processo de corrosão por plasma devido ao bombardeamento iônico. Se os íons têm energia suficientemente alta, a colisão pode arrancar átomos do material a ser corroído sem a ocorrência de reações químicas. Desenvolver um processo balanceado é uma tarefa muito complexa, pois há diversos parâmetros relacionados à corrosão física e química a serem ajustados.

Há muitas maneiras de se gerar um plasma. A aplicação de uma tensão alternada de alta frequência é utilizada para a corrosão por plasma de polímeros ou filmes de carbono por permitir que o plasma se forme mesmo quando existe um material dielétrico sobre os eletrodos.

Na corrosão por plasma são usados um ou mais gases ionizados para a remoção de material na superfície da amostra. O processo é controlado pelo ajuste de parâmetros como a composição, pressão e fluxo dos gases, temperatura da amostra, potência de operação, densidade do plasma, número de amostras e tempo de corrosão.

Como já foi citado, um processo de corrosão seca está baseado tanto em mecanismos físicos como químicos para a remoção de material. O mecanismo de corrosão químico pode ser descrito por seis etapas: (1) as espécies reativas são geradas no plasma; (2) as espécies geradas difundem na direção da superfície do material que está sendo corroído; (3) as espécies são adsorvidas na superfície; (4) acontece uma reação química, formando um produto volátil; (5) o produto volátil é desorvido da superfície; (6) as espécies desorvidas se difundem no volume e são retiradas pelo fluxo de gás.

As etapas (1), (2) e (6), ocorrem na fase gasosa enquanto as etapas (3), (4) e (5) ocorrem na superfície do material que está sendo corroído. As espécies formadas na etapa (1) difundem até a superfície onde reagem com o filme, formando um produto volátil. O produto volátil é desorvido da superfície, difunde na fase gasosa e finalmente é removido do sistema.⁵

No mecanismo físico de corrosão, a remoção do material ocorre pelo bombardeamento da superfície por íons acelerados e direcionados por campo elétrico, que retiram partículas por transferência de momento. Dependendo do mecanismo predominante, são considerados três tipos de processos de corrosão seca. Como é mostrado na Figura 2, o mecanismo de corrosão em cada tipo de processo pode ter uma base física, que ocorre por exemplo nos processos de

sputtering, uma base química, que ocorre no processo de corrosão química por plasma, ou uma combinação das duas, que ocorre nos processos de corrosão iônica reativa ou RIE (Reactive Ion Etching).⁶

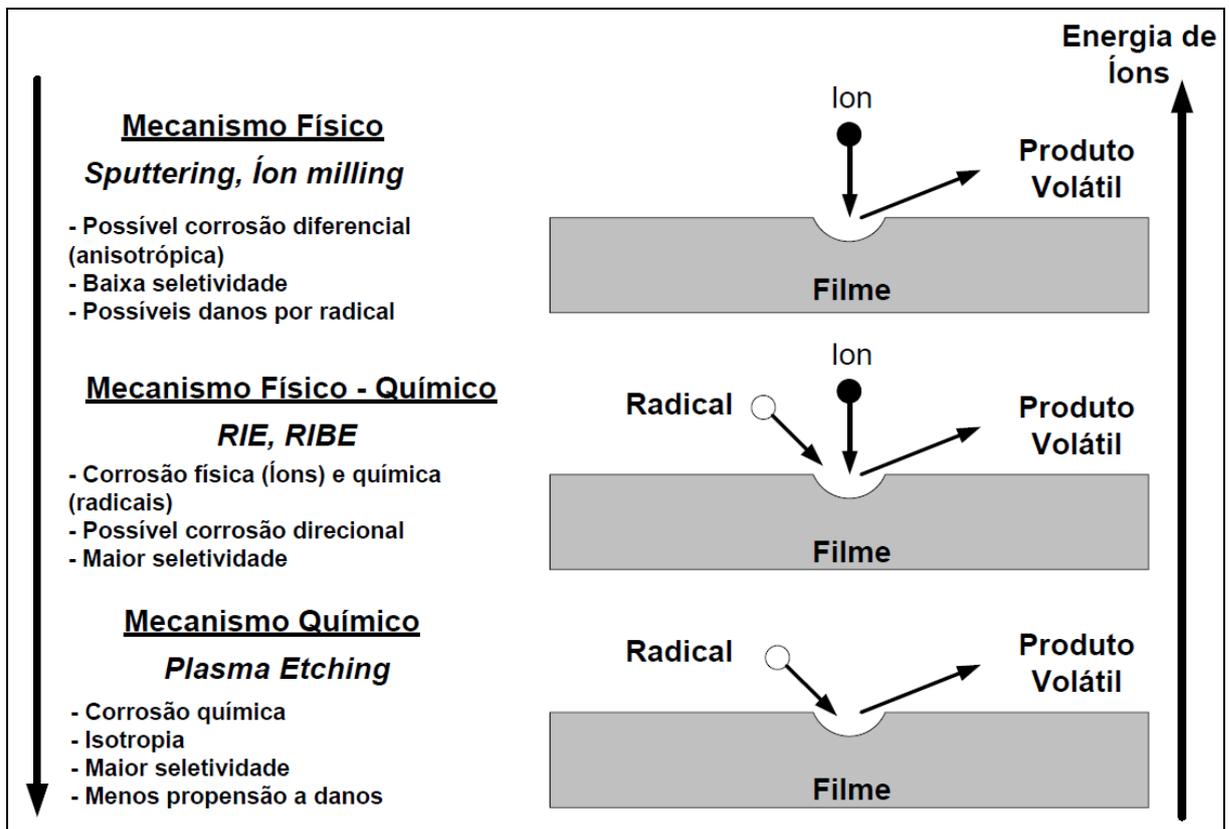


Figura 2 – Mecanismos de corrosão por plasma.

A pressão é um parâmetro importante no controle do mecanismo da corrosão devido à sua relação direta com a energia dos íons que atingem a superfície. Nos processos em que existe um mecanismo de corrosão predominantemente físico, tipicamente em pressões menores que 100 mTorr, as espécies iônicas incidentes são direcionadas e atingem uma alta energia ao serem acelerados pelos campos elétricos presentes, devido ao grande livre caminho médio ou distância percorrida pela partícula entre choques, promovendo uma corrosão fortemente direcional. Devido à direcionalidade causada pelo campo elétrico, os íons atingem a superfície da amostra quase que perpendicularmente, permitindo que o material do filme seja

removido de maneira altamente anisotrópica. São produzidos perfis mais verticais de corrosão. Porém, um mecanismo puramente físico de corrosão é também pouco seletivo, corroendo tanto o filme como a máscara usada para protegê-lo seletivamente, e os materiais subjacentes ao filme. Outro problema que ocorre durante a corrosão física é a redeposição das espécies removidas. Como consequência, os processos de corrosão que usam basicamente mecanismos físicos não têm uma grande aplicação na fabricação de dispositivos.⁷

Por outro lado, nos processos que utilizam basicamente mecanismos químicos de corrosão, com pressões típicas muito maiores que 100 mTorr, não existe praticamente nenhuma contribuição de bombardeamento iônico.

Processos de corrosão baseados em uma combinação de mecanismos físicos e químicos, com pressões típicas da ordem de 100 mTorr, oferecem uma corrosão controlada pela energia dos íons incidentes. A corrosão ocorre pela reação química das espécies neutras reativas, ou radicais, assistida pelas espécies iônicas incidentes, aceleradas por um campo elétrico, ou pela passivação e corrosão concomitante das superfícies. Entende-se como passivação a formação de um filme protetor sobre as superfícies, por reação química de espécies neutras, que inibe sua corrosão; a corrosão do filme formado se dá pelo bombardeamento das espécies iônicas incidentes.

Ao se colocar uma amostra em contato com um plasma, as espécies energéticas interagem com a superfície. Se os produtos da interação forem voláteis, ocorrerá remoção do material da superfície, ou seja, uma corrosão seca.

Íons, elétrons, moléculas, radicais e fótons interagem com a superfície. No processo a amostra fica com um potencial negativo em relação ao plasma, criando um campo que acelera os íons positivos do plasma em sua direção. Os íons transferem energia à superfície da amostra, podendo reagir quimicamente com dessorção de produtos voláteis ou não, ou ainda remover fisicamente o filme, processo denominado de erosão catódica ou *sputtering*.

O efeito da corrosão por bombardeio físico é governado pelo campo elétrico formado e pelos íons que participam do processo, variáveis que são controláveis pela pressão, potência e fluxo dos gases. A corrosão química depende da natureza das espécies ou radicais do plasma que alcançam a superfície do filme. O comportamento dos reagentes é governado não somente pela energia e pela densidade, mas também pelo tempo de residência na superfície e do número de colisões que induzem uma reação.

Uma corrosão requer a formação de produtos voláteis que devem se afastar da superfície e serem expulsos da câmara. A volatilidade dos produtos dependerá dos reagentes, pressão e temperatura do ambiente de processo. Em muitos plasmas também são formados resíduos que, ao se depositarem na superfície da amostra, podem causar a interrupção do processo de corrosão. Por outro lado, a formação desses resíduos sobre a superfície da amostra pode criar condições para se modificar a superfície de uma amostra através da obtenção de perfis de rugosidade controlada através da microfabricação.

O processo de corrosão por plasma pode passar a ser um processo anisotrópico, como ocorre na passivação. Por exemplo, adicionando-se oxigênio a um plasma de cloro, um filme pode crescer sobre a superfície da amostra, e competir com o bombardeio iônico em estruturas horizontais, enquanto que o seu crescimento é livre em estruturas verticais, onde o bombardeio iônico ocorre em menor escala. A corrosão continua, então, somente na base da estrutura, resulta na formação de paredes verticais.⁸

O bloqueio da parede lateral pode ser alcançado na ausência de oxigênio, utilizando gases contendo carbono, que polimeriza formando um filme protetor. A taxa de corrosão de espécies contendo carbono é fortemente enriquecida pelo bombardeamento energético dos íons. O bombardeio iônico sobre a base da superfície inibe a formação do filme de polímero, e a corrosão vertical ocorre, enquanto que a corrosão lateral é interrompida. Para estes processos, é necessário um controle afinado entre os processos de deposição e corrosão.

A passivação das paredes é principalmente utilizada em plasmas que tem o flúor como fonte para corrosão que, devido à sua alta reatividade, tem característica altamente isotrópica. Por isto, gases contendo carbono são misturados ao flúor para a passivação das paredes. Em plasmas que contém o SF₆ como fonte de flúor pode-se utilizar carbono como fonte de passivação, e CHF₃ como fonte de carbono, o hidrogênio produzido pela dissociação de CHF₃ reduz a superfície de silício exposta para plasma de flúor e inicia a polimerização de radicais de CF₃.⁹

Não é possível prever com precisão o que acontece realmente em um processo de corrosão por plasma. Em geral os processos de plasma necessitam ser caracterizados não somente para cada processo, mas para cada tipo de reator.

2.4 Polímeros fluorados

Muitos revestimentos orgânicos são utilizados para proteger estruturas metálicas contra ambientes corrosivos. Os revestimentos baseados em polímeros fluorados são considerados um dos revestimentos orgânicos de alta performance mais populares, pois devido a grande força da ligação química entre o carbono e o flúor, os polímeros fluorados possuem algumas propriedades especiais, como baixo índice de refração, energia livre de superfície muito baixa, alta resistência química, alta estabilidade térmica e baixo coeficiente de fricção que os tornam muito úteis como revestimentos para diversas indústrias.¹⁰

Atualmente, os polímeros de engenharia fluorados, como por exemplo o politetrafluoretileno (PTFE), são sintetizados quimicamente em soluções líquidas através da polimerização de moléculas de monômeros fluorados.¹¹ Esta técnica de síntese é bastante sofisticada. Como uma alternativa à síntese a partir de monômeros fluorados, pode-se aplicar a fluoração em fase gasosa, que é empregada na fluoração de poli(metacrilato de metila)

(PMMA), polietileno (PE) e outros polímeros de engenharia.¹² Neste caso, a amostra polimérica é exposta a uma atmosfera rica em flúor, e assim o flúor se difunde através do polímero substituindo os átomos de hidrogênio das moléculas do polímero devido a sua alta eletronegatividade.

Outro processo de fluoração de superfícies poliméricas é relatado por Ikegame e Murahara¹³ onde a amostra polimérica é inserida em um ambiente contendo um precursor gasoso contendo flúor (CF₄) e então esta é irradiada por um laser de maneira a ativar as ligações orgânicas do gás precursor na superfície do polímero, induzindo ao processo de fluoração. Uma variação dessa técnica é a fluoração assistida por laser-UV, e utiliza um precursor líquido.¹⁴ Um mecanismo similar ao da fluoração por laser ocorre na fluoração por plasma, processo utilizado neste trabalho.

Plasmas contendo flúor são capazes de substituir os átomos de hidrogênio do polímero por átomos de flúor. Além disso, camadas poliméricas contendo flúor podem ser formadas. Todos esses processos afetam a energia livre de superfície, reduzem a difusão de moléculas de solvente e produzem uma camada de barreira.¹⁵

Supõe-se que as propriedades da superfície de filmes poliméricos podem ser aprimoradas consideravelmente pela fluoração. De fato, já foram reportados diversos estudos onde um polímero ou uma blenda polimérica contendo flúor produz uma superfície com alta repelência a óleo e a água.¹⁶

2.5 Fluoração por plasma

O tratamento por plasma se tornou um processo industrial importante na modificação de superfícies de polímeros. Tem sido utilizado para melhorar características como imprimibilidade, molhabilidade, aderência, biocompatibilidade, dureza superficial e

resistência ao calor superficial. Além disso, promove a limpeza da superfície de polímeros sem a utilização de solventes e é também um meio de se introduzir ligações cruzadas na superfície.

Os diferentes tipos de gases ou misturas de gases que podem ser utilizados para o tratamento por plasma de polímeros incluem o argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio, amônia, oxigênio, óxido nítrico, dióxido de carbono, água e tetrafluoreto de carbono. Plasmas de oxigênio ou contendo oxigênio geralmente são utilizados e são muito efetivos no aumento da energia superficial de polímeros. Plasmas de nitrogênio ou contendo nitrogênio são utilizados para produzir grupos funcionais como aminas na superfície de polímeros. Plasma de flúor ou contendo flúor são utilizados para diminuir a energia superficial e para aumentar a hidrofobicidade das superfícies de polímeros. Cada gás produz, normalmente, um tipo único de modificação superficial.

A fluoração de superfície de polímeros é um processo industrial importante, pois cria superfícies altamente fluoradas em polímeros relativamente baratos. Esses polímeros, cujo coeficiente de atrito é muito baixo, possuem ampla utilização em aplicações onde seja necessário pouco atrito. A fluoração pode produzir superfícies com baixo coeficiente de fricção sem alterar as características do substrato polimérico.¹⁷

Em um plasma contendo flúor, reações na superfície, corrosão, e polimerização podem ocorrer simultaneamente. A predominância de uma reação ou outra vai depender da fonte gasosa, dos parâmetros de operação, e da natureza química do substrato polimérico e do eletrodo. Na Figura 3 estão ilustrados os diferentes caminhos químicos disponíveis para o gás CF_4 . D'Agostino et al.¹⁸ demonstraram que a tendência para polimerização em plasmas contendo flúor depende primariamente das concentrações relativas de radicais CF_x tais como CF ou CF_2 , que são os blocos de construção para a polimerização, e os átomos de F são as espécies ativas para o processo de corrosão. Em geral baixas taxas CF_x/F favorecem reações

na superfície e a corrosão, e altas taxas CF_x/F aumentam a polimerização. A taxa CF_x/F no plasma depende fortemente da natureza dos gases de processo.

O tetrafluoreto de carbono é amplamente utilizado para a fluoração de superfícies poliméricas. Como é apresentada na Figura 3, a decomposição do CF_4 produz diversas espécies reativas, incluindo F, CF, CF_2 , e CF_3 . Em geral, as reações na superfície e a corrosão são os processos predominantes; conseqüentemente, os polímeros perdem peso em um plasma de CF_4 . Entretanto, a adição de um agente redutor tal como H_2 ou C_2F_2 ao plasma de CF_4 aumenta os radicais CF e CF_2 e diminui a quantidade de átomos de F livres.¹⁸ Esse efeito é explicado pela captação do átomo de F pelo agente redutor, o que leva à formação de HF ou C_2F_6 . Portanto, o aumento dos radicais CF e CF_2 e a diminuição nos átomos de F privilegiam a polimerização e minimizam as reações superficiais e a corrosão. Espécies reativas no plasma de CF_4 podem produzir diversos grupos funcionais na superfície de um polímero.

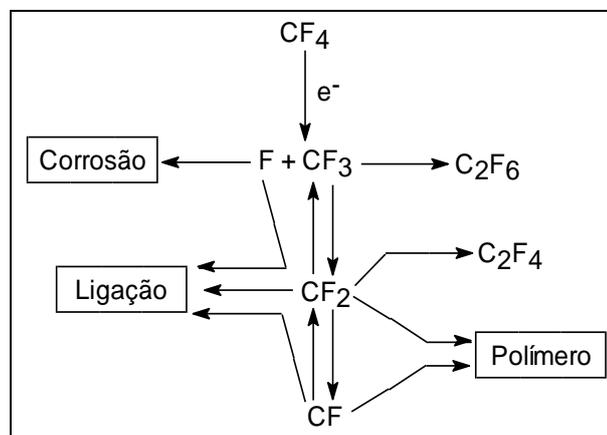


Figura 3 – Diagrama esquemático ilustrando as variações dos caminhos químicos disponíveis para um plasma de CF_4 .¹⁹

2.6 Filmes de carbono amorfo

Carbono tipo diamante (DLC – *Diamond-like Carbon*), carbono amorfo tipo diamante (a-DLC) ou carbono amorfo (a-C) são termos utilizados na literatura que se referem ao

mesmo material. Os filmes de DLC são materiais amorfos, metaestáveis, compostos por uma fase amorfa e outra fase cristalina,^{20, 21} possuem propriedades semelhantes às do diamante (por isso, são chamados de filmes de carbono tipo diamante).^{22, 23, 24, 25} Os filmes de DLC podem ser considerados como hidrocarbonetos e são materiais que apresentam uma rede de ligações cruzadas compostas de ligações referentes a três hibridações: sp^3 , sp^2 e sp^1 . Na configuração sp^3 (diamante), nos filmes de DLC, os quatro elétrons da camada de valência de um átomo de carbono, tendem a formar ligações tetraédricas fortes, como ocorre no diamante e na configuração sp^2 (grafite), três dos quatro elétrons da camada de valência formam ligações trigonais em um plano, como ocorre na grafite²³. A razão entre as hibridações sp^3 e sp^2 é função da técnica e das condições de deposição dos filmes de DLC (pressão, potência, concentração de hidrogênio no filme, etc).^{23, 26, 27}

As possíveis hibridações do carbono que podem aparecer nos filmes de DLC são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Possíveis Hibridações do Carbono nos filmes de DLC.

| Tipo de Hibridação | Hibridação sp^3 | Hibridação sp^2 | Hibridação sp^1 |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Tipos de ligações | 4 ligações simples | 3 ligações simples 1 ligação dupla | 2 ligações duplas ou 1 ligação simples e 1 ligação tripla |
| Ângulo entre as ligações | 109°28' | 120° | 180° |
| Forma geométrica | Tetraédrica | Trigonal | Linear |

Os filmes de DLC foram produzidos pela primeira vez em 1969.²⁸ Desde 1971, os filmes de DLC têm sido produzidos por uma grande variedade de técnicas de deposição.²³ Entre essas técnicas, estão os processos de deposição química a vapor assistido por plasma DC ou RF (PECVD),^{29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36} os processos de deposição física (*sputtering*)^{32, 36, 37, 38, 39} e processos de deposição por feixe de íons,^{32, 40, 41, 42} além de outras técnicas de deposição.^{32, 43, 44, 45, 46, 47} Além da variedade de técnicas de deposição de filmes de DLC,

pode-se variar também os parâmetros de processos e utilizar diferentes tipos de fontes (carbono sólido ou na forma gasosa) para se realizar os processos de deposição.^{23, 48}

Os filmes de DLC podem ser considerados como uma forma intermediária entre o diamante e a grafite. Dependendo da quantidade de hibridações sp^3 , sp^2 e sp^1 e da concentração de hidrogênio nos filmes, que pode variar aproximadamente entre 2% e 80%, as propriedades dos filmes de DLC variam.^{49, 50} Os filmes de DLC são uma forma desordenada de carbono, ou seja, os filmes de DLC não apresentam uma ordem de longa distância (periodicidade observada em materiais mono ou policristalinos), mas podem apresentar uma estrutura ordenada a uma distância média ou curta, principalmente devido às várias possibilidades de ligação observadas em átomos de carbono.

Devido a esta estrutura, o DLC pode ser considerado não mais como um material amorfo (próximo aos polímeros não hidrogenados de cadeias longas), mas sim como um material nanoestruturado, recebendo outras denominações como nanodiamante, carbono tetrahédrico e outras, dando origem a novos estudos em materiais nanoestruturados. Essa estrutura ordenada em dimensões nanométricas, a uma curta ou média distância, promovem o aumento da similaridade das propriedades dos filmes de DLC com o diamante.^{23, 26, 27}

Comparando-se os filmes de DLC com os filmes de diamante, nota-se que os filmes de DLC apresentam também alta dureza Vickers²¹ e são quimicamente inertes, tanto em ambientes alcalinos quanto em ambientes ácidos. A alta dureza e a resistência química dos filmes de DLC promovem o interesse por esses filmes para utilizações como camadas de revestimentos, para aumentar a resistência de materiais metálicos,^{23, 51, 52, 53} para utilização em óptica^{23, 54, 55, 56} e em componentes eletrônicos.^{23, 56}

Através da aplicação de filmes de DLC é possível obter camadas protetoras com uma espessura menor que 50 nm, com alta eficiência, como por exemplo, as utilizadas em mídias

magnéticas.⁵⁷ A utilização de camadas finas de filmes de DLC reduz o aumento da tensão total em camadas de filmes sobrepostas.

Os filmes de DLC podem ser depositados com uma rugosidade muito baixa e com uma excelente uniformidade, os filmes de DLC podem ser depositados em grandes áreas e sobre uma variedade muito grande de substratos. Isso aumenta o número de possíveis aplicações que utilizam os filmes de DLC, o que não é possível com os filmes de diamante.²³

O diamante é um material que possui propriedades bem conhecidas e determinadas. As propriedades dos filmes de DLC apresentam uma transição entre as propriedades do diamante, da grafite e de polímeros (hidrocarbonetos). As propriedades físicas básicas dos filmes de DLC dependem da estrutura atômica do material.²³

Os filmes de DLC possuem, em geral, uma alta tensão mecânica interna (estresse),²³ porém com os avanços obtidos no estudo de novas técnicas de deposição de filmes de DLC, levando-se em conta, principalmente, os parâmetros de deposição, é possível obter filmes de DLC com baixa tensão mecânica interna.⁵⁸

Quando são estudadas as possíveis aplicações dos filmes de DLC em plantas químicas, e em especial na indústria petroquímica, as principais características a serem observadas são, sua grande inércia química, sua baixa rugosidade, alta lubrificação sólida, alta dureza mecânica, baixo estresse (quando obtido por processos de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e por *sputtering* reativo) e a possibilidade de cobrir grandes áreas.

2.6.1 Deposição por plasma de filmes de carbono amorfo

Os filmes de DLC apresentam uma grande vantagem em relação aos filmes de diamante: a facilidade de poderem ser depositados por várias técnicas de deposição. Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas: o PECVD e o *sputtering*.

2.5.1.1 Deposição de carbono amorfo por PECVD

Com a utilização de processos de PECVD, é possível a obtenção de um maior bombardeamento iônico durante os processos de deposição de filmes de DLC e, desta forma, tem-se a geração de cristalitos nos filmes de DLC. Essa formação de cristalitos nos filmes de DLC é chamada de nanocristalinidade, porém os filmes de DLC são essencialmente amorfos.^{23, 59, 60, 61}

Os filmes de DLC podem ser depositados em substratos de silício em temperaturas abaixo de 200°C. Com o aumento do bombardeamento iônico no processo de deposição de filmes de DLC, os filmes crescidos podem obter propriedades cada vez mais próximas do diamante.^{23, 26, 27}

As propriedades dos filmes de DLC estão diretamente relacionadas com a energia dos íons durante o processo de deposição. Os filmes de DLC podem ser depositados com diferentes fontes gasosas, tais como, metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄) e benzeno (C₆H₆). A variação da densidade do filme de DLC depende do ataque iônico no plasma durante o processo de deposição.²³ Outros parâmetros, como a taxa de deposição, dependem também das fontes de carbono, da potência aplicada ao sistema e da quantidade de íons, no entanto a espessura é controlada principalmente pelo tempo de processo.

Um modelo completo do mecanismo de crescimento dos filmes de DLC requer também uma descrição dos processos químicos das espécies neutras e do processo de desidrogenação (que é a remoção de um ou mais átomos de hidrogênio de uma molécula), bem como os processos físicos de sub-implantação. Existem três estágios gerais para os processos de deposição de filmes de DLC por plasma: as reações no plasma (dissociação, ionização, etc.), a interação plasma-superfície e as reações de sub-superfície no filme. As reações no plasma são descritas pelos elétrons energéticos (distribuição eletrônica de energia).

Além dessas reações, podem ocorrer reações secundárias no plasma, tal como a polimerização dos filmes, porém essas reações tendem a serem menos importantes em processos de deposição de filmes de DLC com baixa pressão, exceto no caso de processos de deposição de filmes de DLC com plasmas de alta densidade.

As espécies incidentes no plasma durante o processo de crescimento dos filmes de DLC consistem de íons, partículas neutras e radicais. Os íons e os radicais podem formar moléculas, tais como um precursor gasoso não dissociado, monoradicais (como por exemplo, CH_3), di-*radicais* e outras espécies insaturadas (C_2H_4 ou C_2H_2). O plasma também contém uma quantidade significativa de átomos de hidrogênio.

As partículas neutras contribuem para o crescimento do filme, pois a taxa de massa depositada é maior com elas, do que somente com os íons. A contribuição de espécies no mecanismo de crescimento dos filmes de DLC depende da quantidade e da energia que cada espécie apresenta durante o processo de deposição. Desta forma, o mecanismo de deposição dos filmes de DLC depende do controle das reações na superfície com hidrocarbonetos ou espécies de hidrogênio.

Para baixas espessuras (até aproximadamente 2 nm), o processo de deposição ocorre inicialmente por reações atômicas de hidrogênio com o carbono. Durante o processo de deposição outros fenômenos ocorrem, como a chegada de íons de alta energia provenientes do plasma. A energia desses íons e a intensidade das reações que ocorrem no plasma são controladas principalmente pela densidade de íons de hidrogênio.^{23, 26, 62, 63}

Durante o crescimento dos filmes tem-se a formação de ilhas ou aglomerados atômicos quimicamente adsorvidos na superfície da amostra. Com o crescimento do filme tem-se a difusão dessas espécies até pontos de ancoragem, que são gerados pelos íons de alta energia provenientes do plasma. Em paralelo, ocorre a deposição de novas camadas atômicas

e posterior *self-annealing* devido aos íons incidentes que promovem o aquecimento local e a estruturação do filme pelo controle de sua hibridação.

2.5.1.2 Deposição de carbono amorfo por *sputtering*

No processo de *sputtering*, íons de um gás ou de uma mistura de gases (plasma), bombardeiam a superfície de um alvo e fazem com que haja a retirada de partículas. Estas partículas deixam a superfície do alvo e são lançadas em direção ao substrato para que ocorra a formação do filme. É importante salientar que na técnica de *sputtering*, os átomos são retirados mecanicamente da superfície do alvo, sendo que normalmente, o alvo é resfriado evitando-se qualquer efeito térmico.

Quando ocorre a colisão do íon do gás do plasma com a superfície do alvo, podem ocorrer retroespalhamentos desses íons na superfície do alvo e até mesmo a sua implantação no mesmo. A ocorrência de cada processo pode ser função da massa do íon, da superfície do alvo e principalmente da natureza do íon.

Muitos fatores influenciam a deposição de filmes finos por *sputtering*. Dependendo da diferença de potencial que é aplicada no alvo, as partículas que sofrem tal processo de deposição possuem certa quantidade de energia (centenas de eV), e assim ao se chocarem com a superfície do substrato podem ficar na superfície, ou então penetrar algumas camadas atômicas. O choque dessas partículas no substrato proporciona a adesão do filme fino ao substrato, de modo que essa adesão é bastante alta para filmes obtidos através dessa técnica.

A pressão do gás durante a deposição influi no crescimento do filme. Se a pressão do gás é alta ocorre uma redução da energia das partículas que chegam a amostra, pois como o livre caminho médio dessas partículas é menor, ocorrem sucessivas colisões da partícula antes

de atingir o substrato. Se a pressão é baixa, as partículas colidirão com mais energia no substrato, pois terão maior livre caminho médio.

A temperatura do substrato influencia o tipo de estrutura presente no filme fino. Em altas temperaturas pode-se obter filmes com estruturas cristalinas bem definidas. Em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas, por exemplo, resfriando o substrato com nitrogênio líquido, é possível obter filmes amorfos.⁶⁴

Existem diversas configurações diferentes dos sistemas de *sputtering*, sendo que podemos citar principalmente as seguintes: *Ion Beam*, *Diode Sputtering* e *Magnetron Sputtering*.⁶⁵ Neste trabalho, o potencial aplicado ao sistema foi do tipo RF.

Em sistemas de *magnetron sputtering*, os íons presentes no plasma são confinados ao redor do alvo através de configurações de campos magnéticos, proporcionando o aumento do número de colisões entre os íons e o alvo para uma dada pressão do gás. Com o confinamento dos elétrons é possível sustentar o plasma em pressões mais baixas. A taxa de deposição dos átomos arrancados do alvo no substrato, depende, entre outros fatores, da distância do alvo ao substrato e da pressão do gás de *sputtering*.

2.6.2 Propriedades do Filme de Carbono Amorfo

Como já foi mencionado anteriormente, as propriedades do DLC dependem da quantidade de hibridações sp^3 , sp^2 e sp^1 e da concentração de hidrogênio nos filmes, o que depende também do método de deposição utilizado. Dessa forma, os filmes de DLC podem atuar em diferentes aplicações, como por exemplo, aplicações eletroquímicas onde se necessitam materiais eletrolíticos e em aplicações anticorrosivas, onde os materiais devem apresentar alta resistividade elétrica para atuarem como barreira a corrente de corrosão. As

características da superfície do filme de DLC são importantes para diversas áreas tecnológicas.

As propriedades mecânicas dos filmes de DLC são de grande importância, principalmente para a utilização desses filmes como camada protetora sobre diferentes materiais em diferentes áreas de aplicação.^{52, 53, 54, 56} Além de alta resistência, os filmes de DLC apresentam excelente cobertura de degrau, baixa rugosidade e servem como barreira contra corrosão. As desvantagens desses filmes são a alta tensão mecânica interna (estresse) e a baixa estabilidade térmica, porém com os avanços no estudo da deposição de filmes de DLC, esses problemas podem ser minimizados.²³

Um dos maiores atrativos do uso de filmes de DLC como camadas de revestimentos de materiais é a baixa rugosidade dos filmes depositados (podendo chegar a menos de 1 nm). Os filmes de DLC são chamados de “nanolisos”, ou seja, apresentam baixíssima rugosidade topográfica, principalmente quando esses filmes são obtidos por técnicas de PECVD. Além de baixa rugosidade, os filmes de DLC depositados por CVD, apresentam excelente conformidade. Outro ponto bastante interessante é que a baixa rugosidade dos filmes de DLC se mantém, mesmo quando se depositam filmes de DLC sobre grandes áreas.^{23, 48, 66, 67, 68}

A rugosidade dos filmes de DLC pode chegar a níveis de décimos de nanômetros. As características nanolisas dos filmes de DLC fazem com que eles possam ser utilizados em inúmeras aplicações (ópticas, eletrônicas e biomédicas).⁶⁷

Os filmes de DLC apresentam boa resistência ao ataque químico, essa resistência é observada tanto em soluções de ácidos fortes quanto em soluções alcalinas aquecidas. Mesmo expostos durante várias horas em soluções alcalinas a 85°C, filmes de DLC depositados por processos por PECVD não sofrem nenhum dano. Devido a essa resistência química, os filmes de DLC podem ser usados em revestimentos que necessitem de resistência à corrosão. Os filmes de DLC apresentam uma resistência à corrosão cerca de duas ordens de grandeza maior

do que as ligas de NiFe e cerca de quatro ordens de grandeza, comparadas com as ligas de MnFe.^{23, 48}

A resistência química dos filmes de DLC faz com que esses filmes possam ser empregados como camadas de proteção, em circuitos, discos de armazenamento e ferramentas. Os filmes de DLC podem ser removidos de um substrato usando um equipamento de corrosão por plasma tipo RIE (*Reactive Ion Etching*), com plasma de oxigênio ou plasma de fluorcarbonos.^{23, 48, 69}

Os filmes de DLC são geralmente caracterizados por uma alta faixa de valores de resistividade elétrica, de 10^2 até 10^{16} Ω .cm, dependendo das condições de deposição. A resistividade elétrica de um tipo específico de DLC pode ser fortemente reduzida por várias ordens de grandeza dependendo da incorporação de metais ou nitrogênio nos filmes. Portanto, a redução da resistividade dos filmes de DLC é obtida pela incorporação de dopantes ou pela grafitação do filme.⁷⁰

2.7 Revestimentos de baixa aderência

A utilização de revestimentos anticorrosivos em tubulações de petróleo é de extrema importância para minimizar a corrosão e prolongar o tempo de vida útil dos dutos. Os revestimentos utilizados pela indústria petrolífera para essas aplicações geralmente são à base de resina epóxi, devido a sua boa resistência química e alta aderência à superfície metálica. Entretanto, esses revestimentos geralmente possuem alta tensão superficial, que favorece o acúmulo e a aderência de depósitos nas paredes dos compartimentos de armazenamento, dificultando a sua limpeza. Em linhas de petróleo torna-se um problema crítico devido à forte aderência da parafina nas paredes do duto, que causa o bloqueio da linha e parada de produção.

O petróleo bruto é uma mistura complexa, composta basicamente de nafta, óleo lubrificante, parafina e asfalto. Dentre esses compostos, as parafinas de alto peso molecular causam problemas devido a sua tendência de se depositar nas paredes frias das tubulações dos oleodutos tanto na produção quanto no transporte de petróleo, pois o óleo sai do reservatório a 60 – 70°C e escoar por um oleoduto, que está a uma temperatura mais baixa, seja a exploração feita em terra ou no oceano.⁷¹

Os depósitos de parafina precipitados na parede interna do tubo formam uma camada sólida que estreita a passagem do fluxo e eventualmente a reduz drasticamente. Um exemplo da obstrução de uma linha de transporte, ocasionada pela deposição de parafinas, pode ser observada na Figura 4. Todos esses problemas podem resultar em paradas não programadas na produção e condições arriscadas de operação podendo exigir trabalhos extensivos, perdas na produção e possibilidade de danos irreparáveis requerendo o abandono ou substituição de equipamentos.⁷² Para tal, torna-se necessário modificar a tensão superficial dos revestimentos utilizados atualmente de modo a minimizar o acúmulo e aderência de depósitos, caso estes ocorram.



Figura 4 – O problema da deposição de parafina na parede interna de dutos de transporte de petróleo cru. (a) Vista de corte de um duto obstruído; (b) parafina retirada de tubulações.

Tratamentos de superfície e deposição de filmes por plasma são processos valiosos na modificação de superfícies de polímeros. Diversos estudos de processos por plasma demonstram melhorias em características como imprimibilidade, aderência, biocompatibilidade, dureza superficial e resistência ao calor superficial de polímeros.

Quando um polímero é processado em ambientes reativos, como o plasma, a sua superfície pode sofrer diferentes tipos de modificações. Ligações cruzadas podem ser introduzidas na superfície do polímero, novas ligações químicas podem ser criadas na superfície devido a sua exposição às espécies reativas, ou ainda um filme fino de outro material pode ser depositado sobre o polímero, criando uma nova superfície com as características desejáveis.

A utilização de filmes carbono amorfo (DLC) em revestimentos de dutos é uma abordagem nova, visto que este tipo de material pode ter diferentes características, dependendo do método utilizado para a sua fabricação. Sendo assim, esse tipo de material foi estudado tanto para aplicações eletroquímicas, quanto para aplicações anticorrosivas e de baixa aderência.

Outra abordagem é tratar a superfície de filmes poliméricos através da exposição a um ambiente reativo formado por plasma de oxigênio e argônio, de modo a aumentar a área superficial de interação química, sem que isso aumente a interação da superfície do filme com o reagente contaminante. Como já se sabe, a rugosidade de uma superfície amplia a sua hidrofobicidade.⁷³ Isto pode ser visto frequentemente na natureza e também tem sido demonstrado em superfícies rugosas microfabricadas. A rugosidade induz à superhidrofobicidade e é considerada uma opção viável para aplicações onde é necessária uma baixa molhabilidade da superfície e/ou diminuição de sua interação química com alguns reagentes.

Essas características são desejadas em diversos tipos de revestimentos, visto que ao se diminuir a interação química em suas superfícies, pode-se evitar a difusão de reagentes químicos através do revestimento, melhorando as suas características anticorrosivas. Além disso, a diminuição da interação de reagentes com a superfície do revestimento gera um comportamento antiaderente, característica desejável principalmente em dutos de transporte de produtos químicos.

2.8 Ângulo de contato e energia de superfície

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato θ . Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 5.

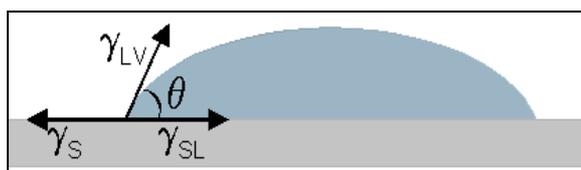


Figura 5 – Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as

partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 6). Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. Sendo que é por esta razão que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

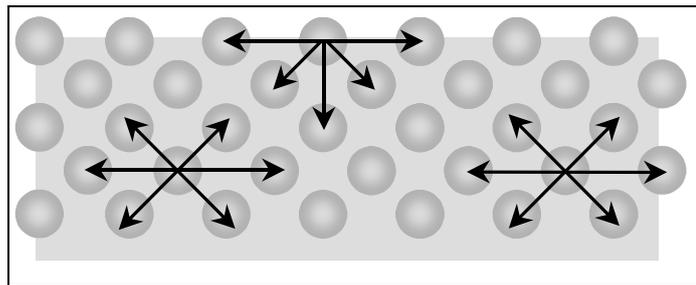


Figura 6 – Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

Rigorosamente falando, γ_s como apresentado na Figura 5 é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento π_e ($\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$, onde γ_{sv} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{sv} = \gamma_s$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer.

Considerando que a gota da Figura 5 esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

que é conhecida como equação de Young.

O trabalho de adesão, W_a , o negativo da energia de adesão Gibbs, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré:⁷⁴

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Assim, combinando-se (5) e (6) obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (7)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (8)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido.⁷⁵ Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido-sólido igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O reator de plasma utilizado na fluoração de polímeros, deposição de filmes sulfonados, e no tratamento e deposição de filmes sobre revestimentos anticorrosivos, está ilustrado na Figura 7 e na Figura 8(a). Este é um reator convencional de placas paralelas construído no Laboratório de Sistemas Integráveis, onde a pressão é mantida praticamente constante pelo controle automático de válvulas e pela ação das bombas de vácuo (Figura 7(1)). Os eletrodos do reator, sobre os quais a amostra é posicionada (Figura 7(2)), são resfriados (tipicamente de 0 °C a 5 °C) de modo a não permitir o aquecimento da superfície do substrato. Os gases são injetados (Figura 7(3)) uniformemente por todo o reator, e com a aplicação do potencial RF (Figura 7(4)) estes são ionizados formando o plasma, como pode ser visto na Figura 8(b).

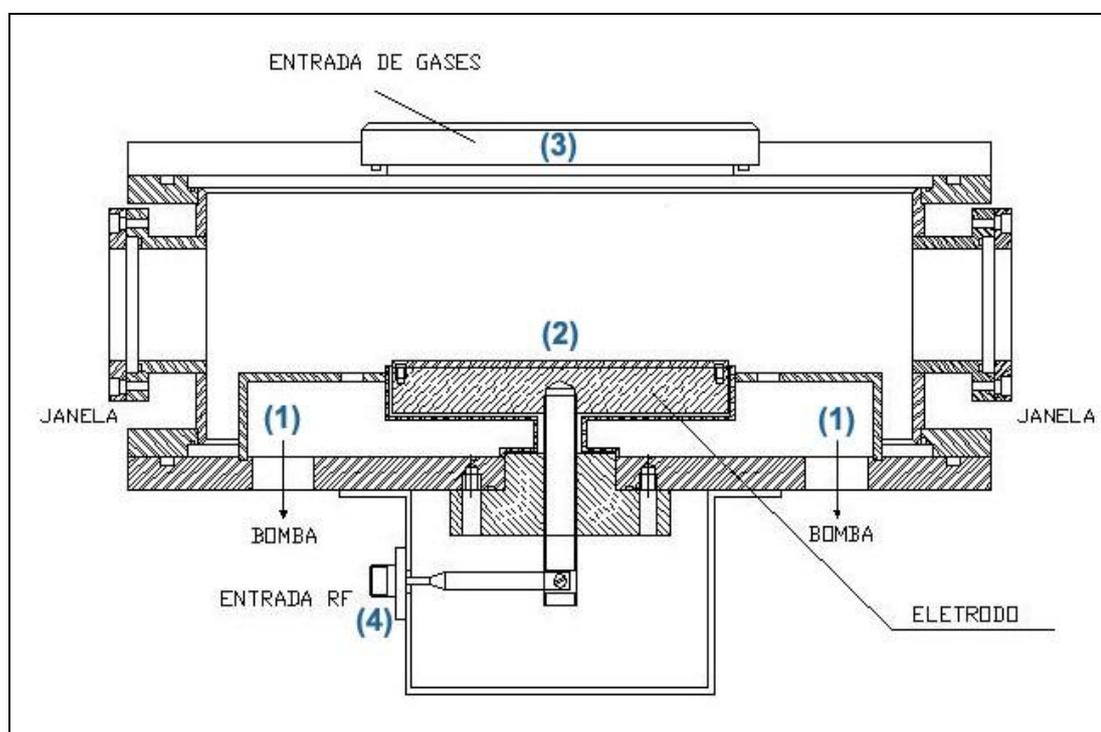


Figura 7 – Reator de plasma utilizado na fluoração de revestimentos anticorrosivos.

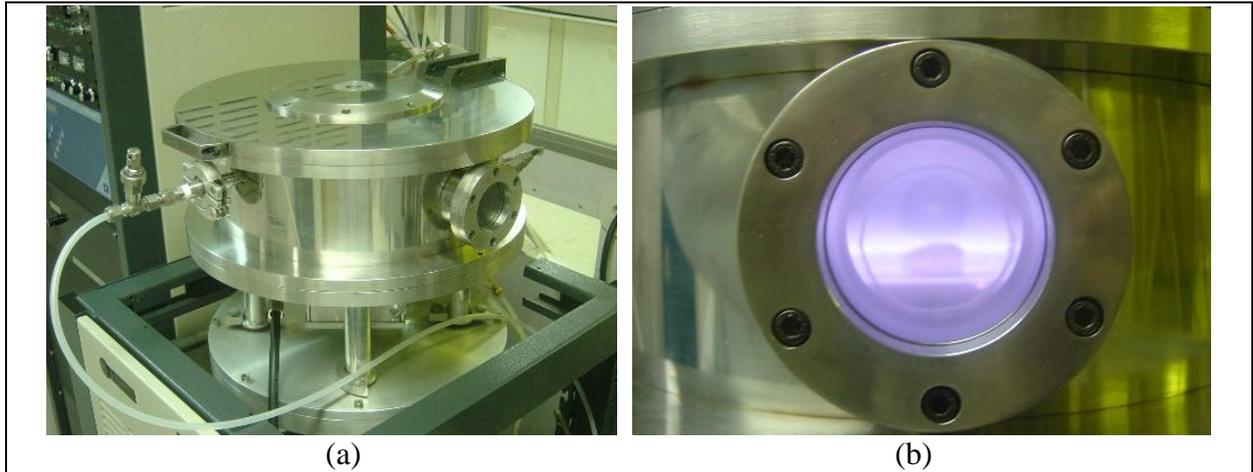


Figura 8 – Reator de plasma de placas paralelas (a); plasma formado no interior do reator sobre as amostras (b).

Além destes processos em equipamento de PECVD, filmes de carbono foram depositados sobre amostras de aço carbono revestidas de modo a se verificar a influência do carbono nas características da superfície do revestimento anticorrosivo.

Essas deposições ocorreram no equipamento de *magnetron sputtering* inteiramente fabricado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da USP. O equipamento é apresentado na Figura 9. Inicialmente a deposição foi realizada sobre lâminas de silício para se caracterizar apenas o filme de carbono e posteriormente foram realizadas deposições de filmes de carbono sobre o revestimento anticorrosivo comercial. Posteriormente o comportamento das amostras recobertas nesse sistema de deposição foi comparado com o comportamento das amostras obtidas por PECVD.



Figura 9 – Equipamento de deposição pela técnica *sputtering*.

3.1 Especificação do Material Utilizado

Diferentes tipos de substratos metálicos foram utilizados na construção dos corpos de prova de modo a simular as variações encontradas na fabricação das tubulações de petróleo. Diferentes tipos de revestimentos anticorrosivos já viabilizados comercialmente foram analisados e testados.

Para alguns ensaios e técnicas de caracterização, foram utilizadas lâminas de silício de três polegadas de diâmetro, 330 μm de espessura, orientação cristalográfica (100), tipo-p, com resistividade entre 10 e 20 $\Omega\cdot\text{cm}$. Todas as lâminas utilizadas passaram por um processo de limpeza para eliminar contaminantes orgânicos previamente existentes.

As lâminas foram lavadas em água DI corrente durante 5 minutos; depois foram mergulhadas em uma solução de $4\text{H}_2\text{SO}_4+1\text{H}_2\text{O}_2$, aquecida a 115 $^\circ\text{C}$, durante dez minutos; passaram novamente por lavagem em água DI corrente durante 5 minutos; e posteriormente

foram mergulhadas por completo em uma solução de $20\text{H}_2\text{O}+1\text{HF}$ em temperatura ambiente, processo feito até as lâminas saírem completamente secas da solução, pois o silício puro é hidrofóbico.

Para os ensaios eletroquímicos, algumas amostras utilizaram substrato de cobre. Esses substratos consistem em placas com 15 mm x 15 mm e foram limpos em solução aquosa de ácido acético ($10\text{H}_2\text{O}+1\text{CH}_3\text{COOH}$) e depois passaram por lavagem em água DI corrente durante 2 minutos.

Inicialmente foi escolhido como substrato metálico a ser utilizado o aço carbono API 5L X46 PSL1 com as características apresentadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 – Composição química (% em peso) das amostras de aço carbono.

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|------|------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
| Elementos | C | Si | Mn | P | S | Al | Cu | Nb | V |
| % em peso | 0,12 | 0,20 | 1,14 | 0,016 | 0,003 | 0,039 | 0,01 | 0,001 | 0,002 |
| Elementos | Ti | Cr | Ni | Mo | N | O | B | Ca | |
| % em peso | 0,002 | 0,02 | 0,02 | 0 | 0,0056 | NR | 0,0001 | 0,0029 | |

NR=não requerido

Esse tipo de aço é utilizado em dutos para transporte de fluidos como petróleo e gás, estruturas e navios. Hoje, os dutos transportam novos gases de alta acidez em exigentes condições ambientais e condições de uso, como temperatura, pressão, acidez, atrito, soldabilidade, instalação e manutenção. As condições do mercado obrigam a projetar aços para altas resistências com boa tenacidade a baixas temperaturas e melhor soldabilidade.

Esse tipo de aço é fabricado de acordo com a norma da American Petroleum Institute API 5L 2000 também conhecidos como Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL), com o objetivo de compreender as fases, microconstituintes e precipitados originados durante a decomposição da austenita na laminação controlada.

Os tubos da classificação API são designados por seu mínimo esforço de escoamento aceitável, em libras por polegada quadrada (psi). Por exemplo, um tubo de grau X46 tem um limite de escoamento mínimo de 46.000 psi (317 MPa). A composição química dos aços para dutos API é variada para fornecer propriedades específicas. Conteúdos máximos e mínimos são descritos na especificação API 5L para vários graus, principalmente para os elementos de microliga Mn, P, S, Co, V, Ti. Nem todos esses elementos estão presentes em todos os graus.

Alguns deles são adicionados a certos graus de aços para dutos para proporcionar características específicas. De forma geral, a quantidade de Mn requerido em tubos para dutos incrementa-se com o incremento de grau (ou resistência).⁷⁶

Entretanto, ocorreram problemas de fornecimento desse material para pesquisa, uma vez que a Divisão de Tubos da Tenaris-Confab não possui mais esse material em estoque, e as próximas aquisições seriam feitas em uma espessura não condizente com o padrão para esse trabalho.

Desta maneira, a utilização do aço carbono API 5L X46 PSL1 ficou condicionada a manufatura de amostras com revestimentos otimizados para a etapa final de testes de corrosão que será realizada após o término deste projeto, em instituição credenciada pela Petrobras.

A fabricação dos corpos de prova para os testes iniciais utilizaram o aço carbono AISI 1020 que mostra aproximadamente a seguinte composição: C 0,16; Mn 0,63; P 0,012; $S_{\text{máx}}$ 0,031; Si 0,012; Cu 0,01; Cr 0,03; Ni 0,01. Outro material utilizado na fabricação dos corpos de prova foi o aço inoxidável austenítico AISI 304 que tem a composição ilustrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química (% em peso) das amostras de aço inoxidável.

| Elementos | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Cu | P | S | Ca | Al |
|-----------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| % em peso | 0,02 | 0,34 | 1,79 | 18,30 | 8,24 | 0,42 | 0,52 | 0,034 | 0,024 | 0,005 | <0,005 |

As opções de revestimentos anticorrosivos comerciais já estudados pela Petrobras, e que, portanto, permitiriam uma comparação posterior de resultados de diferentes trabalhos, foram os seguintes: Interzone 954 da International Paint, Aradilte GY 260 da Huntsman e o revestimento Oxibond DHS 907 da Renner.

A maior parte dos estudos foi realizada sobre o revestimento Interzone 954 da International Paint, que se trata de um revestimento epóxi modificado com alta concentração de partículas sólidas, baixo VOC (produtos orgânicos voláteis) e composto por dois componentes, sendo uma matriz polimérica e um agente de cura. Este revestimento é projetado para fornecer proteção de longo prazo em uma única aplicação.

Também foram fabricadas algumas amostras com o revestimento Aradilte GY 260 da Huntsman, que é basicamente uma resina epóxi a base de bisfenol A e um endurecedor a base de poliamina aromática. O revestimento Oxibond DHS 907 da Renner, uma resina epóxi modificada, com baixo VOC e composta por dois componentes, também foi utilizado na etapa final deste trabalho de modo a oferecer bons padrões de comparação.

3.2 Preparação das amostras

A preparação da superfície do substrato metálico é realizada por técnicas convencionais. Neste trabalho, a técnica utilizada para a preparação da superfície das amostras simulando tubulações novas foi o jateamento abrasivo de grau SA 2½, oriundo da norma sueca SIS 05 59 00-1967.⁷⁷ Na Figura 10(a) é apresentada a aparência da superfície das amostras de aço carbono como foram recebidas, e na Figura 10(b) está ilustrada a amostra após o tratamento por jateamento abrasivo do tipo granalha de aço G-40. A rugosidade alcançada na superfície das amostras para se obter um bom perfil de ancoragem ficou em cerca de 60 µm.

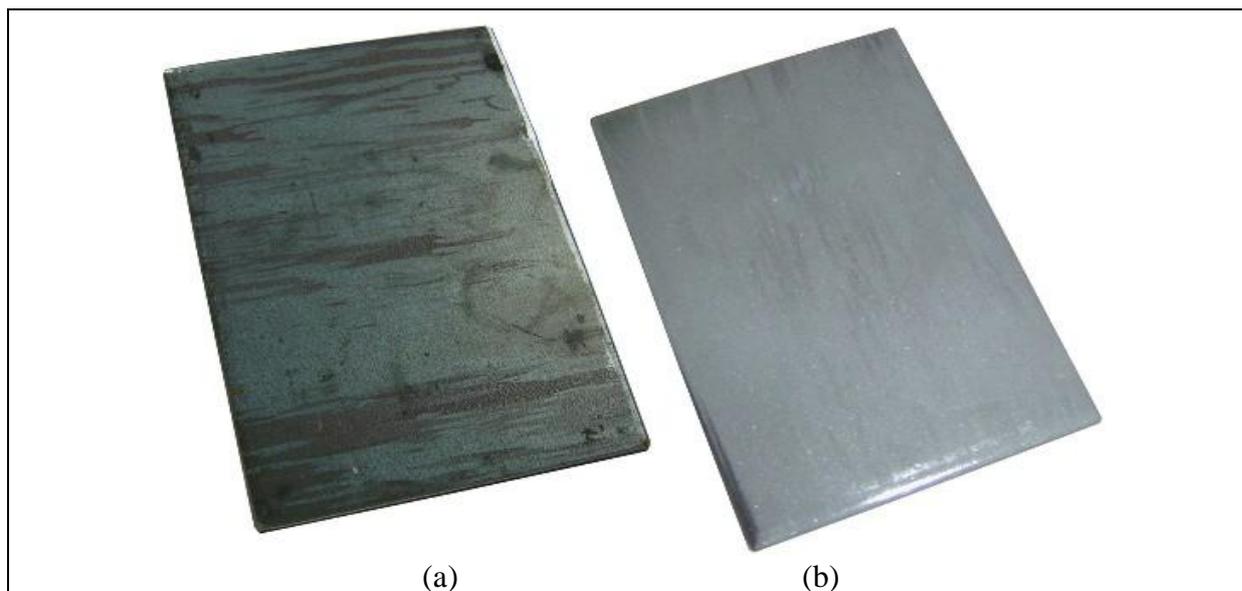


Figura 10 – Amostra de aço carbono sem tratamento (a), e logo após o tratamento por jateamento abrasivo (b).

As opções de revestimentos anticorrosivos comerciais já estudados para aplicações em tubulações e que, portanto, permitiriam uma comparação posterior de resultados de diferentes trabalhos foram os seguintes: Duraplate MT-BR da Sherwin-Williams Div. Sumaré, Interzone 954 da International Paint e Epoxy Coating da Socotherm.

O revestimento Epoxy Coating da Socotherm foi descartado por se tratar de um revestimento específico para tubulações de gás, desviando do foco deste projeto, que trata de tubulações de petróleo cru. O revestimento Duraplate MT-BR da Sherwin-Williams é fabricado sob demanda e a quantidade mínima para uma encomenda sai do âmbito da pesquisa. Sendo assim, o revestimento inicialmente escolhido foi o Interzone 954 da International Paint.

Após o processo de limpeza da superfície, as amostras foram jateadas com N_2 para retirar qualquer tipo de partícula depositada sobre a superfície, e assim os substratos estavam prontos para receber o revestimento polimérico, que foi aplicado utilizando um tanque de pressão equipado com pistola de bico de 1,0 mm. O revestimento Interzone 954 foi aplicado sob as seguintes condições: temperatura ambiente: 23 °C; ponto de orvalho: 17 °C;

temperatura de processo: 21 °C; umidade relativa do ar: 65%. A espessura média do revestimento seco aplicado sobre as amostras de aço foi de 500 µm.

Para analisar o comportamento eletroquímico e a composição química do revestimento Interzone 954 sem interferência do substrato escolhido, o revestimento foi depositado sobre lâminas de silício (planas e totalmente lisas). Como a deposição de tintas sobre lâminas de silício não é um processo usual, foi utilizado um promotor de aderência denominado hexametildisilazana (HMDS – C₆H₁₉NSi₂), um organosilano em fase líquida de baixa toxicidade e baixo custo.

Este composto, quando aplicado como interface entre a lâmina de silício e um polímero, provoca dois tipos de reações: na primeira etapa o HMDS remove a água absorvida na superfície do substrato e na segunda etapa reduz a energia superficial através de reações com ligações ativas de hidrogênio devido à presença de grupos CH₃. Essas ligações possibilitam a formação de ligações estruturais entre o substrato e o polímero depositado, devido à presença de ligações Si–C. A estrutura química do HMDS está ilustrada na Figura 11.

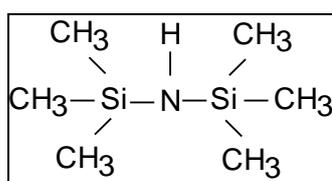


Figura 11 – Estrutura química do HMDS.

A deposição da tinta Interzone 954 sobre o substrato de silício (lâminas de silício planas e totalmente lisas, recobertas por uma fina camada de HMDS) foi efetuada utilizando a técnica de deposição por rotação do substrato (*spin coating*) com o equipamento Spincoater Modelo P6712 da série P6700 da Specialty Coating Systems Inc. (Speedline Technologies).

3.3 Estudos dos processos por plasma

A parte inicial deste trabalho consistiu em estudar diferentes composições de plasma de modo a se obter as condições ideais para a formação de um filme com alta resistência a corrosão e baixa energia superficial. Desta maneira, foram estudadas variações nos tipos de gases utilizados, além das variações nos parâmetros dos processos.

Na Figura 12(a) está ilustrada uma das amostras de aço carbono revestido com o Interzone 954, e na Figura 12(b) é apresentada a disposição das amostras no reator de plasma antes do processo de fluoração ser iniciado.

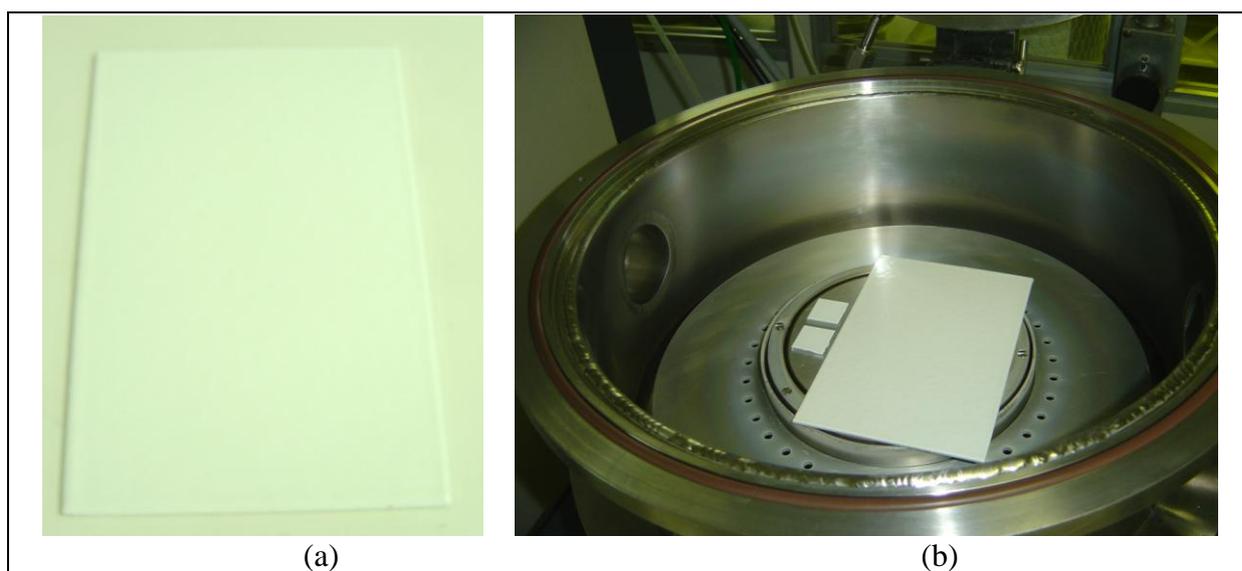


Figura 12 – Amostra de aço carbono revestida com Interzone 954 (a) e amostras revestidas posicionadas sobre o eletrodo dentro do reator de plasma (b).

Inicialmente, a fluoração das amostras foi estudada utilizando-se tetrafluoreto de carbono (CF_4) e hidrogênio (H_2) como gases de formação do plasma. A pressão de trabalho também foi variada. A variação de composição do plasma é apresentada na Tabela 4.

Os eletrodos do reator foram resfriados a temperatura de 5°C . A pressão de trabalho foi mantida em 100 mTorr e o fluxo de gases foi mantido constante em 50 sccm. A sequência

utilizada no processo de deposição foi a seguinte: 1) Plasma de O₂ (50 sccm) durante 5 min. – pressão: 100 mTorr e Potência RF: 100W; 2) Plasma Cego (plasma efetuado com os parâmetros de processamento da amostra, porém, sem a amostra dentro do reator) durante 30 s; 3) Processo de Deposição propriamente dito durante 5 min.; 4) Repouso da amostra durante 10 min em vácuo antes da abertura da câmara do reator de modo a se evitar reações com o ambiente e permitir a estabilização das novas ligações formadas na superfície da amostra.

Tabela 4 – Processo de fabricação dos filmes poliméricos fluorados.

| Tipo de Amostra | Composição do Plasma |
|------------------------|--|
| 1a | 90% CF ₄ + 10% H ₂ |
| 2a | 80% CF ₄ + 20% H ₂ |
| 3a | 70% CF ₄ + 30% H ₂ |
| 4a | 60% CF ₄ + 40% H ₂ |
| 5a | 50% CF ₄ + 50% H ₂ |

Além dos filmes poliméricos fluorados, alguns tipos diferentes de filmes sulfonados também foram depositados sobre lâminas de silício e placas de cobre utilizando-se diferentes misturas gasosas de metano (CH₄) e de hexafluoreto de enxofre (SF₆). Nestes processos foram variados, além da composição do plasma, os seguintes parâmetros: potência RF: 50 W e 100 W (13,56 MHz para ambas) e pressão do processo: 100 mTorr e 500 mTorr. Os parâmetros do processo são apresentados na Tabela 5, atentando para a potência utilizada em radiofrequência (13,56 MHz), para um reator com eletrodo de 6 polegadas, o que representa aproximadamente 550 mW/cm² para 100 W aplicados e 275 mW/cm² para 50 W aplicados.

A variação da pressão e da potência produziu filmes com diferentes espessuras, sendo que o processo com 100 mTorr de pressão e 100 W de potência RF apresentou filmes com maiores espessuras, cerca de 100 nm. Sendo assim, novas amostras (numeradas de 11 a 17) foram preparadas com os parâmetros de melhores condições para fabricação de filmes poliméricos sulfonados e fluorados. A pressão de trabalho foi mantida em 100 mTorr e a

potência RF foi estipulada em 100 W. A sequência utilizada no processo de deposição foi exatamente a mesma apresentada para os filmes fluorados.

Tabela 5 – Processo de fabricação dos filmes de carbono sulfonados.

| Amostra | Composição do Plasma (fluxo de 50 sccm) | Pressão de Trabalho (mTorr) | Potência RF (W) |
|---------|--|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 100% CH ₄ | 100 | 100 |
| 2 | 100% CH ₄ | 100 | 50 |
| 3 | 100% CH ₄ | 500 | 100 |
| 4 | 100% CH ₄ | 500 | 50 |
| 5 | 90% CH ₄ + 10% SF ₆ | 100 | 100 |
| 6 | 90% CH ₄ + 10% SF ₆ | 500 | 100 |
| 7 | 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 100 | 100 |
| 8 | 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 100 | 50 |
| 9 | 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 500 | 100 |
| 10 | 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 500 | 50 |
| 11 | 100% CH ₄ | 100 | 100 |
| 12 | 90% CH ₄ + 10% SF ₆ | 100 | 100 |
| 13 | 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 100 | 100 |
| 14 | 70% CH ₄ + 30% SF ₆ | 100 | 100 |
| 15 | 60% CH ₄ + 40% SF ₆ | 100 | 100 |
| 16 | 50% CH ₄ + 50% SF ₆ | 100 | 100 |
| 17 | 40% CH ₄ + 60% SF ₆ | 100 | 100 |

As condições apresentadas na amostra 17 não produziram um filme adequado aos testes e análises físico-químicas devido à concorrência dos processos de deposição e corrosão que ocorrem no ambiente reativo do plasma.

As lâminas de silício que passaram por processo de deposição por plasma no sistema PECVD foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), pela técnica de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e perfilometria, além de passarem por ensaios eletroquímicos através da polarização anódica das amostras e do ensaio de voltametria cíclica. As amostras fluoradas com o revestimento anticorrosivo foram analisadas com a microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Todas as amostras tiveram o ângulo de contato medido com água deionizada e petróleo cru.

Através dessas análises obtiveram-se as condições otimizadas para a fabricação de filmes com baixa rugosidade, baixa energia superficial e provável melhoria no desempenho performance anticorrosiva.

3.4 Otimização dos processos por plasma

Observando os resultados obtidos com os primeiros processos, novas condições e parâmetros de processo foram estudados, e essas condições otimizadas para o processo por plasma são apresentadas na Tabela 6. A potência utilizada para todas as condições foi 100 W em 13,56 MHz, o que para um reator com eletrodo de 6 polegadas representa aproximadamente 550 mW/cm^2 .

Os eletrodos do reator foram resfriados a temperatura de 5°C e o fluxo de gases foi mantido constante em 50 sccm. A sequência utilizada no processo de deposição foi a seguinte: 1) Plasma de O_2 (50 sccm) durante 5 min. – pressão: 100 mTorr e Potência RF: 100W para limpeza do reator; 2) Plasma cego (plasma efetuado com os parâmetros de processamento da amostra apresentados na Tabela 6, porém, sem a amostra dentro do reator) durante 30 s; 3) Processo de deposição propriamente dito seguindo as condições de processo do plasma cego; 4) Repouso da amostra durante 10 min em vácuo antes da abertura da câmara do reator.

Com as condições dos processos por plasma bem ajustadas, algumas amostras menores foram preparadas para a realização de testes de deposição de parafina. Os revestimentos foram preparados conforme informações fornecidas pelo fabricante.

Após o processo de limpeza da superfície por jateamento abrasivo dos substratos de aço carbono AISI 1020, as superfícies foram jateadas com N_2 e estavam prontas para receber o revestimento polimérico. O revestimento Interzone 954 foi aplicado utilizando um tanque de pressão equipado com pistola de bico de 1,0 mm e obteve-se então, uma espessura média do

revestimento seco de 500 μm . As medidas de espessura dos revestimentos foram efetuadas com um equipamento de medição magnética da marca FISCHER, modelo DUALSCOPE. A incerteza apresentada pelo equipamento referido é menor que 10%, para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 6 – Condições otimizadas para os diferentes processos por plasma.

| Nomenclatura das amostras | Composição do Plasma (fluxo de 50 sccm) | Pressão de Trabalho (mTorr) | Tempo de Processo (minutos) |
|-----------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| O ₂ | 100% O ₂ | 250 | 2 |
| Ar | 100% Ar | 100 | 2 |
| CF ₄ | 100% CF ₄ | 100 | 5 |
| CF ₄ + H ₂ | 90% CF ₄ + 10% H ₂ | 100 | 2 |
| SF ₆ | 100% SF ₆ | 100 | 5 |
| SF ₆ + CH ₄ | 90% SF ₆ + 10% CH ₄ | 100 | 2 |

Amostras com substrato metálico de dimensões 40 mm x 40 mm, 20 mm x 20 mm, e lâminas de silício também foram recobertas pelos diferentes tipos de revestimentos estudados, mas utilizando-se a técnica de rotação do substrato (*spin coating*).

Na produção de revestimentos anticorrosivos, a manipulação de tintas não é um processo usual quando se utilizam lâminas de silício como substrato. A deposição por rotação do substrato (*spin coating*) é um processo comum na área da microeletrônica e bastante utilizado no Laboratório de Sistemas Integráveis, mas precisou ser adaptado para aplicação das tintas e revestimentos anticorrosivos sobre substratos mais limpos e planos. Para obtenção de filmes mais uniformes foi necessária a construção de um novo equipamento de deposição por rotação de substrato, apresentado na Figura 13.

Para os testes de deposição de parafina, foram testadas também diferentes condições de superfície, de modo a se verificar a influência da rugosidade das amostras nos resultados obtidos. Sendo assim, um lote de amostras de aço carbono jateado revestido com Interzone

954 foi separado e essas amostras tiveram suas superfícies lixadas com uma lixadeira manual METABO FSR 200 INTEC capaz de realizar 22000 RPM com diâmetro orbital de 1,4 mm.

Diferentes granulometrias de lixas foram utilizadas de maneira a se obter diferentes perfis de rugosidade. Uma vez verificada e quantificada a influência da rugosidade da superfície da amostra com relação à aderência da parafina, lixas com granulometria 400 foram utilizadas como forma de se uniformizar a superfície de todas as amostras produzidas antes de se executar o tratamento por plasma.

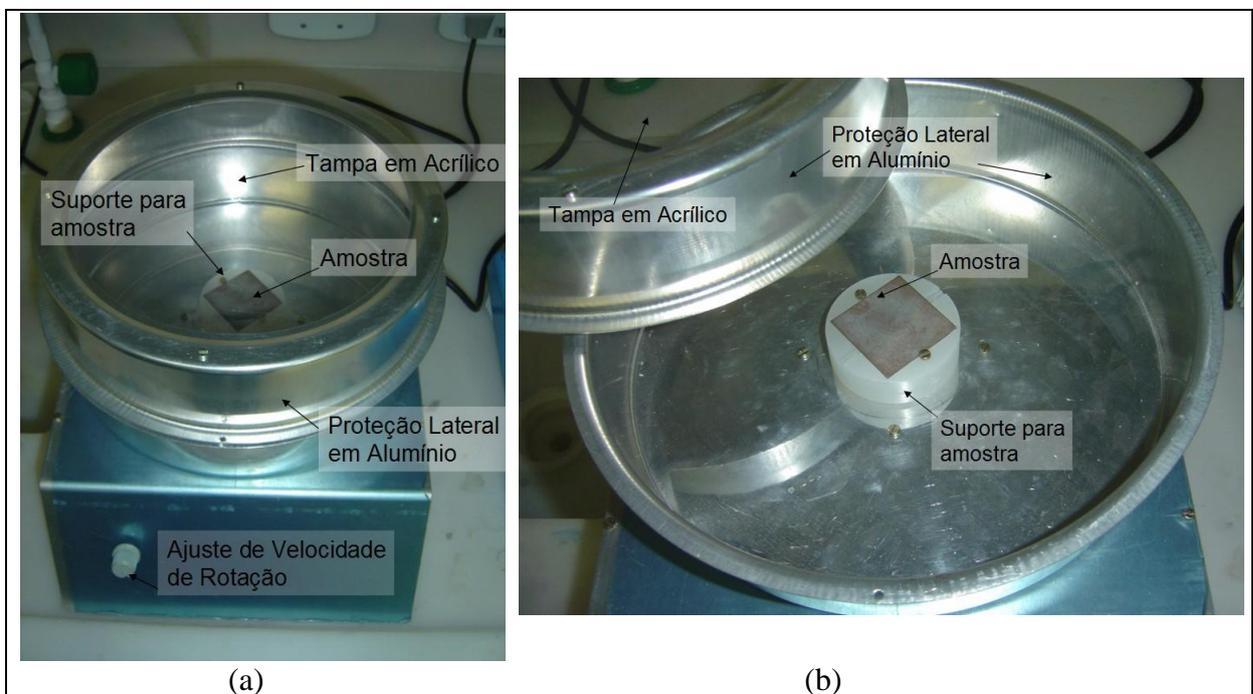


Figura 13 – Fotografia com vista frontal/superior do equipamento de deposição de revestimentos por rotação de substrato (*spin coating*) (a); Fotografia com detalhamento do equipamento de deposição de revestimentos por rotação de substrato (*spin coating*) e o suporte para amostras com 40 mm x 40 mm (b).

3.5 Deposição de carbono amorfo (DLC) por *sputtering*

Partindo de estudos previamente realizados pelo grupo de pesquisa, o processo de deposição de DLC por *sputtering* foi realizado com parâmetros de processo bem

estabelecidos. A deposição foi feita sobre lâminas de silício e placas de aço carbono revestidas com Interzone 954.

Para as amostras revestidas foi necessário um maior cuidado com o aquecimento da superfície, pois a temperatura máxima da amostra não poderia ultrapassar os 150 °C de modo a evitar a degradação térmica do revestimento polimérico. Sendo assim, a amostra foi resfriada através de um suporte especial, do qual também tornou possível o ajuste da distância entre alvo e amostra.

Os filmes de DLC foram depositados em um sistema de *sputtering* que utiliza um alvo de carbono (99,9999% de grafite), e argônio (Ar) como gás de *sputtering* com fluxo contínuo de 24 sccm. Neste sistema pode-se variar a composição gasosa, a pressão de trabalho e a potência RF, porém, para as amostras apresentadas neste trabalho, a pressão de trabalho foi mantida constante em 5,0 mTorr e a pressão de fundo mantida em $8,0 \times 10^{-7}$ Torr. A potência RF aplicada foi mantida em 100W e o tempo de deposição foi de 90 minutos.

3.6 Caracterização das amostras

Os revestimentos depositados por plasma tiveram as suas espessuras e perfis de rugosidade medidos através da técnica de perfilometria. Foi utilizado um perfilômetro DEKTAK 3030 que possui uma agulha de tungstênio de 12,5 μm da qual possibilita a medição de espessuras em torno de 10 nm com resolução de 1 nm e precisão estimada de $\pm 10\%$. Os perfis obtidos apresentaram variações na sua topografia, sendo que para a obtenção de baixas tensões superficiais, a faixa de rugosidade otimizada deve estar entre 0,25 e 0,35 μm . Para medição das espessuras, foram criados degraus com a proteção de uma pequena área do substrato, evitando a deposição dos filmes na parte protegida.

A incorporação de flúor e de enxofre nos revestimentos tratados por plasma foi estudada através da técnica de microanálise por SEM/EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva) utilizando um microscópio de varredura JEOL JSM6301F/OXFORD INCA ENERGY 350 com uma tensão de aceleração de 5 e 10 kV e uma distância de trabalho de 15 mm.

A técnica de XPS (Espectroscopia de Fotoemissão por Raios-X) foi efetuada em um espectrômetro VG Scientific ESCALAB 200A (UK), utilizando uma fonte de raios-X de Al (15 keV – 300W). Os fotoelétrons foram analisados em um ângulo de 55° formado entre a amostra e o detector. Os espectros foram coletados em uma faixa de 0 – 1150 eV com uma energia de 50 eV. Espectros de alta resolução foram coletados para C (1s), O (1s), F (1s) e S (2p) com energia de 20 eV.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o equipamento Bio-Rad (Digilab Division) QS-300 em modo de transmissão, pela falta de possibilidade em se utilizar o modo de reflexão. A espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi realizada em uma estação de análise multiuso juntamente com um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, com "stripper" gasoso (N₂) para troca de carga do feixe, construído pela National Electrostatic Corporation (NEC). O conjunto consta de uma câmara de espalhamento, com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura, que permite análises por espalhamento elástico (RBS), entre outras.

A câmara contém três detectores de barreira de superfície e um detector de raios-X tipo Si(Li). As amostras são montadas em um porta-amostras móvel, afixado num goniômetro com cinco graus de liberdade. A troca de amostras pode ser realizada sem a quebra do vácuo da câmara. A aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal, acoplado a um microcomputador. Para cálculo e simulação de espectros de RBS utilizou-se o programa RUMP e/ou SIMNRA.

Além das análises já citadas, todas as amostras tiveram o ângulo de contato medido com água destilada e petróleo Marlim (19,6° API) obtido na Bacia de Campos. O ângulo de contato é uma propriedade tipicamente medida em revestimentos não adesivos para se estimar a sua energia superficial. Quando a energia de superfície é baixa, o ângulo de contato é elevado. Uma superfície é denominada hidrofóbica quando o ângulo de contato é maior que 90° e superhidrofóbica quando o ângulo de contato é maior que 150°. O termo oleofobicidade é mais abrangente, e nenhuma definição restrita pode ser encontrada na literatura, pois os óleos tendem a se espalhar pelas superfícies, portanto, possuem um ângulo de contato bem menor que os encontrados com água.

Sabe-se também que uma superfície realmente repele uma gota se a histerese do ângulo de contato é pequena, e se a gota se move espontaneamente e de maneira fácil em superfícies horizontais. As amostras foram analisadas em diferentes equipamentos de ângulo de contato para verificação de sua energia livre de superfície. Foi utilizado o goniômetro com visualização através de lupa em ambiente não saturado localizado no Laboratório de Análise e Materiais Poliméricos (RHEOLAB) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e o equipamento de ângulo de contato da marca OCA 15 plus com captura por vídeo e câmara com ambiente controlado, utilizado com uma seringa controlada eletronicamente (Dataphysics Instruments GmbH, Germany).

Na etapa final do trabalho, um novo equipamento de medição de ângulo de contato foi montado no laboratório, ilustrado na Figura 14, obtendo assim um dispositivo para medição da energia superficial das amostras com captura de imagem por vídeo de alta definição.

Inicialmente, para efetuar uma calibração do aparato de medição, diferentes polímeros tiveram sua superfície caracterizada através da medição do ângulo de contato com uma gota de água. Essa etapa também serviu como verificação de outras possibilidades de utilização de polímeros como revestimento das tubulações.

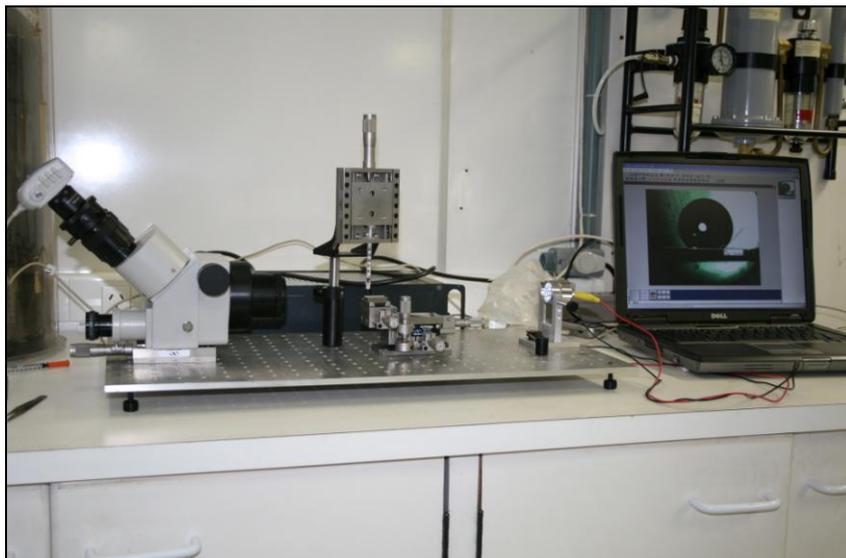


Figura 14 – Aparato experimental desenvolvido para medição de ângulo de contato entre a gota de um reagente qualquer e uma superfície sólida.

Para comprovar a influência das diferentes superfícies, criadas pelo processo de plasma, na aderência de parafina e na perda de carga, ambos fenômenos presentes durante o transporte de petróleo cru por tubulações, foi criado um aparato experimental para simulação do transporte de petróleo por uma tubulação revestida, onde é comum que o petróleo esteja aquecido (algo em torno de 50 °C) e a parede da tubulação resfriada (algo em torno de 4 °C), o que condensa a parafina presente no petróleo cru e faz com que haja aderência nas paredes da tubulação diminuindo sua seção transversal e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do transporte. O aparato montado é baseado no funcionamento de um dedo frio (*cold finger*⁷⁸) e está ilustrado na Figura 15, na Figura 16 e na Figura 17.

Para o ensaio de deposição de parafina, inicialmente pensou-se em utilizar o petróleo retirado dos campos de Tubarão, no Espírito Santo, que é um dos mais pesados do mundo, com grande quantidade de parafina em sua composição. Porém, como o petróleo cru é um material bastante complicado de trabalhar, visto que emite no ar muitos tipos de substâncias nocivas, neste ensaio, ele foi substituído por um óleo tipo “*spindle*” da Shell Vítrea 68 com 10% de parafina pura da VETEC (ponto de fusão entre 56 e 58 °C), sendo que esta solução

tem a Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC – *Wax Appearance Temperature*) em torno de 37 °C.⁷⁹

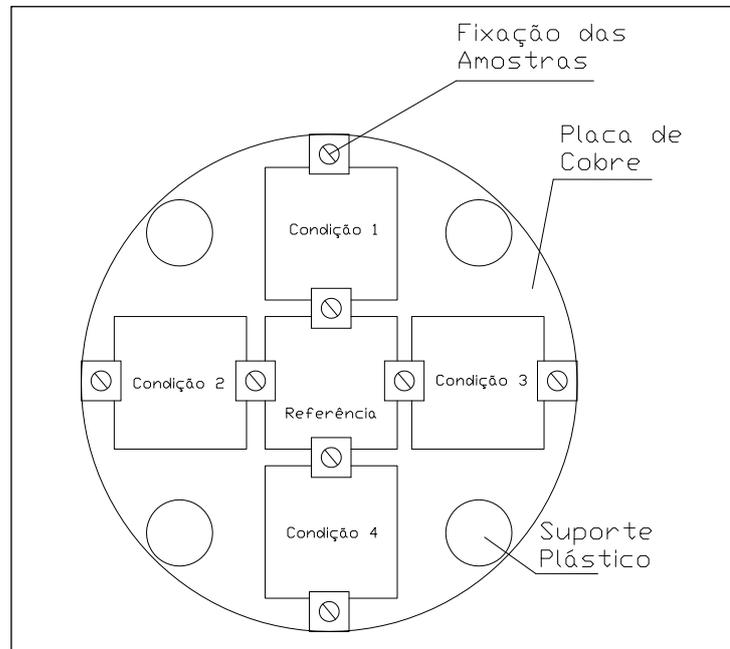


Figura 15 – Vista inferior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma.

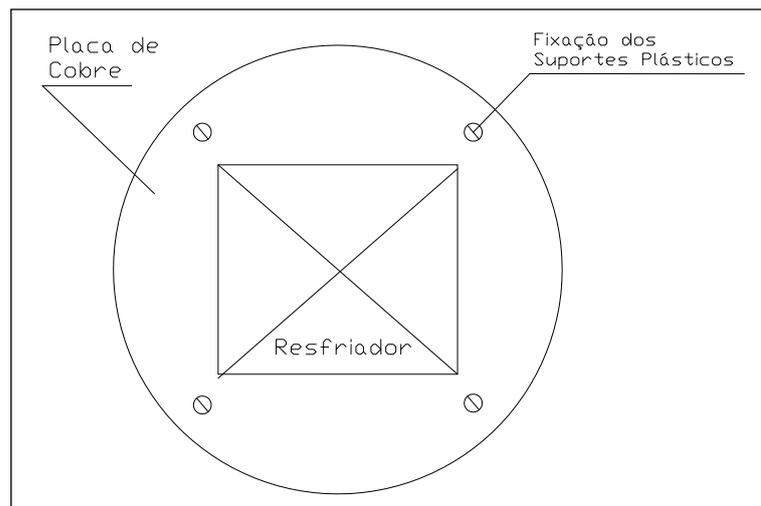


Figura 16 – Vista superior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma.

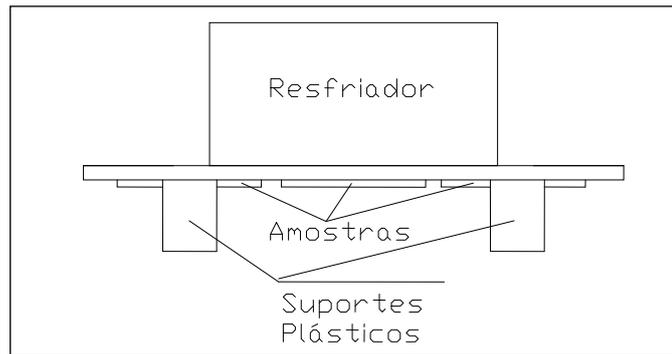


Figura 17 – Vista lateral do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma.

As estruturas fabricadas e montadas para o ensaio de deposição de parafina são apresentadas na Figura 18 e na Figura 19. Um circulador de água foi acoplado ao resfriador de maneira a ser possível o controle da temperatura da placa de cobre em que as amostras são posicionadas. Portanto a temperatura na superfície das amostras é uniforme e controlada para que fique em torno de 4 °C. Todo esse conjunto foi colocado dentro de um recipiente metálico com uma quantidade de solução de óleo tipo “*spindle*” e parafina suficiente para tocar a superfície das amostras. Esse recipiente foi aquecido de maneira que a temperatura da solução ficasse estabilizada em torno de 60 °C. A solução foi agitada por meio de um agitador eletromagnético, fazendo com que quatro amostras tivessem suas superfícies saturadas com a solução rica em parafina. Como as amostras estavam sendo resfriadas através do contato de seus substratos com o suporte de cobre, havia uma diferença de temperatura entre superfície e substrato, tendo assim a simulação de uma situação usual no transporte de petróleo em tubulações, e permitindo a observação da formação de depósitos de parafina.

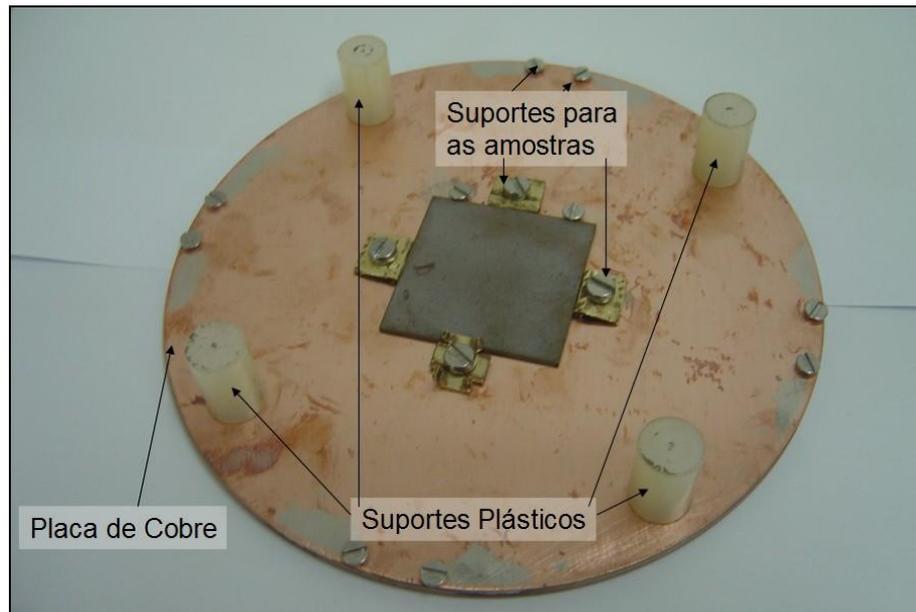


Figura 18 – Fotografia com vista inferior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma.

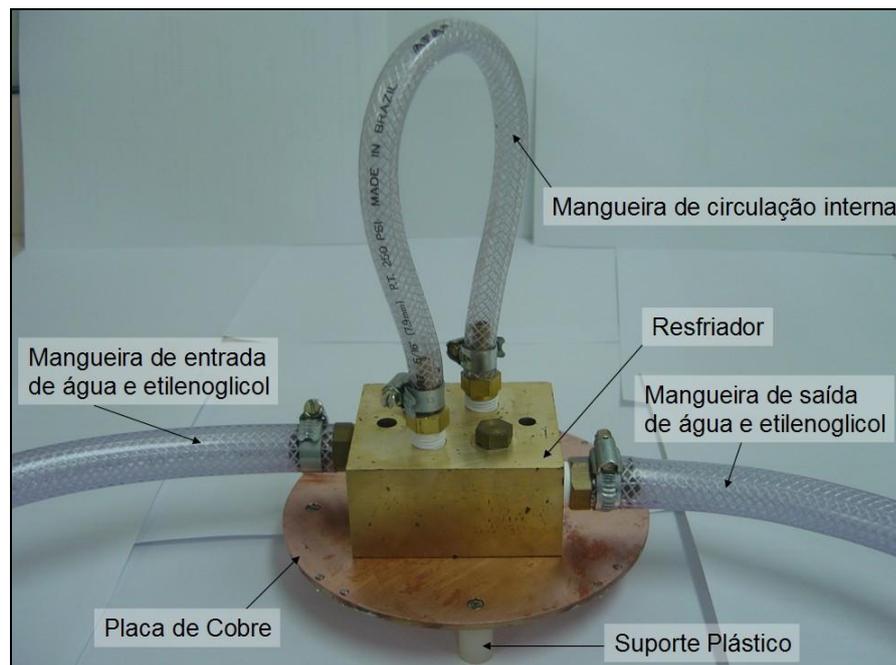


Figura 19 – Fotografia com vista lateral/superior do aparato experimental para análise da deposição de parafina na superfície de diferentes amostras tratadas por plasma.

Foram realizados, também, testes eletroquímicos com polímeros e filmes de carbono depositados por plasma. Esses testes foram feitos através de ensaios de voltametria cíclica,

sendo que para isso foram empregados dois tipos de equipamentos: um potenciostato voltamétrico BAS CV-50W Voltammetric Analyzer e um potenciostato portátil da Palmsens. Ambos os equipamentos utilizaram uma célula eletroquímica composta de um eletrodo auxiliar de platina com diâmetro de 1 mm e comprimento de 50 mm, associado a um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), como ilustrado na Figura 20(a).

Nos ensaios realizados nesse trabalho, o eletrodo de trabalho foi substituído por lâminas de silício com os filmes a serem estudados depositados sobre sua superfície. Para isso, foi criado um aparato experimental, apresentado na Figura 20(b), de modo a permitir a exposição da superfície da lâmina recoberta com o filme a uma solução eletrolítica de suporte ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4).

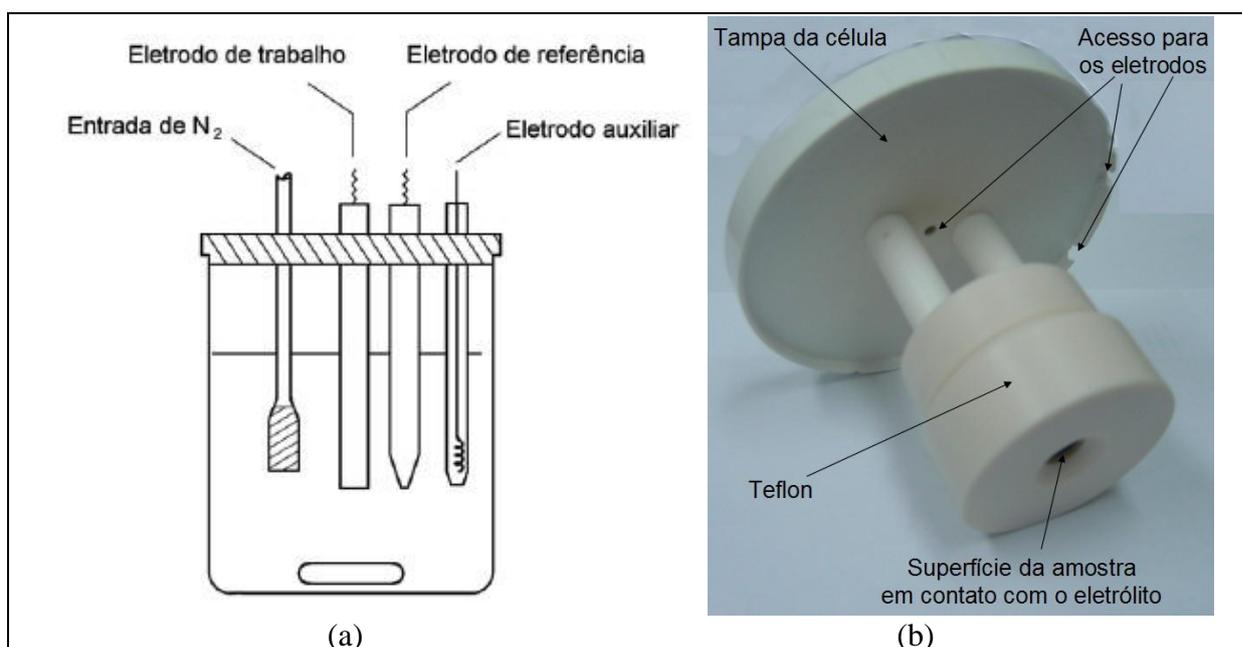


Figura 20 – Representação esquemática de uma célula voltamétrica de três eletrodos (a), sendo que no caso estudado, o eletrodo de trabalho foi substituído pelo suporte de amostra de teflon, onde apenas a superfície recoberta com filme é exposta ao eletrólito.

Os potenciais foram empregados de forma que não ocorresse a geração de hidrogênio gasoso a partir do solvente (H_2O), e com isso, fosse possível se obter a curva da reação na

superfície da amostra, e não na solução. Os ciclos de aplicação de potencial foram realizados com tensão entre -0,2V e 1,4V, com uma velocidade de varredura de 100mV/s.⁸⁰

Outros ensaios eletroquímicos consistiram na polarização anódica das amostras. A polarização anódica foi realizada através de um Potenciômetro EG&G Princeton Applied Research, que consiste em um Potenciostato/Galvanostato, Modelo 273A, utilizou-se também um Eletrometro Diferencial que permite fazer a interface entre o Modelo 273A e célula de três eletrodos.

As células e as amostras de cobre foram lavadas em água deionizada. Após a lavagem as amostras sofreram ainda um banho em ultra-som com acetona pura. Todas as amostras foram testadas em solução de NaOH 0,1 M, incluindo o cobre puro, com exceção do primeiro ensaio que foi realizado em solução 0,5 M de H₂SO₄.

As amostras foram colocadas na célula, e apertadas com uma chave dinamométrica com um binário de 3 N.cm. A montagem da célula consistiu em ligar o contra-eletrodo do Eletrometro Diferencial ao eletrodo de platina, o eletrodo de trabalho à amostra e o eletrodo de referência, ao eletrodo escolhido. Para o primeiro ensaio foi utilizado como eletrodo de referência um eletrodo de mercúrio/sulfato mercurioso cujo potencial em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio é 0,6158 V, e para os outros ensaios foi utilizado o eletrodo de referência de calomelano saturado, com potencial de 0,2415V.

Para verificar a calibração do sistema foram executados ensaios com uma célula *dummy*, que consistem na aplicação de um potencial, e verificação se a corrente obtida está de acordo com a Lei de Ohm. A célula *dummy* é uma célula que representa um circuito RLC.

O experimento foi iniciado com a medição do potencial em circuito aberto (Open Circuit Potencial) durante uma hora, realizando-se seguidamente a polarização anódica, com parâmetros distintos, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições do processo de polarização anódica.

| Amostra | Taxa de Varredura (mV/s) | Potencial Inicial (V) | Potencial Final (V) |
|---|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Cu (em H ₂ SO ₄) | 0,25 | -0,250 | 0,250 |
| Cu (em NaOH) | 0,25 | -0,500 | 1,000 |
| 11 | 0,25 | -0,500 | 1,500 |
| 12 a 16 | 1,00 | -0,400 | 1,500 |

Uma vez que o processo de tratamento por plasma se mostrasse promissor com revestimentos poliméricos do tipo epóxi, ainda haveria a necessidade de se aplicar industrialmente esse tipo de tratamento. Para isso, foi realizado um experimento em equipamento de deposição química a vapor enriquecida por plasma (ICP-CVD) utilizando-se um plasma de SF₆. Amostras de silício recobertas com o revestimento polimérico anticorrosivo Interzone 954 foram submetidas a diferentes condições de tratamentos superficiais por plasma. Como o equipamento é composto por um tubo, as amostras foram posicionadas dentro do tudo (reator) e o plasma foi gerado apenas na região de entrada dos gases. Dessa maneira foi possível verificar a possibilidade de se efetuar o tratamento dos revestimentos de dutos com o plasma gerado remotamente.



Figura 21 – Equipamento de ICP-CVD utilizado nos experimentos.

Na Figura 21 é apresentada uma fotografia do equipamento de ICP-CVD utilizado nos experimentos e na Figura 22 está ilustrado o posicionamento das amostras, onde a distância em relação à região do plasma foi gradativamente aumentada.

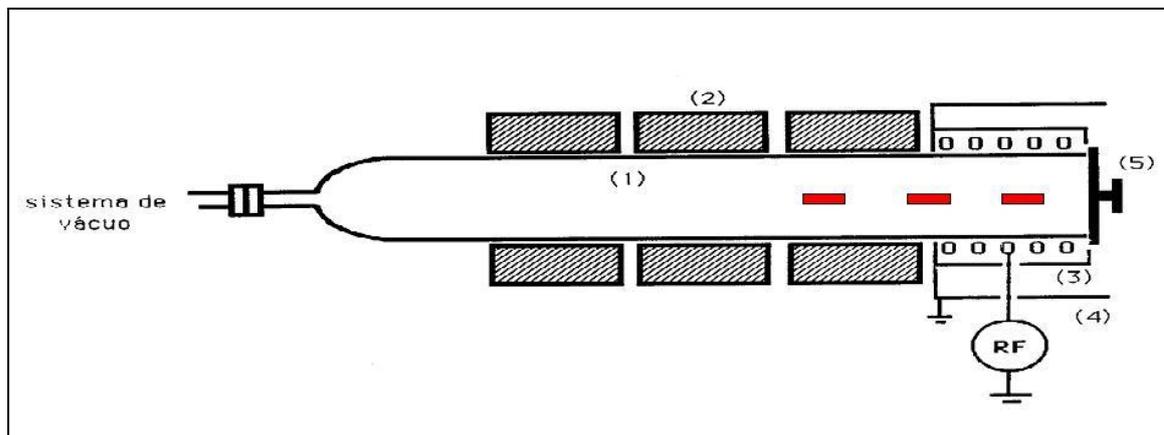


Figura 22 – Esquema do posicionamento das amostras (em vermelho) dentro do reator LPCVD adaptado para trabalhar como ICP-CVD. (1) Tubo de quartzo. (2) Resistências de aquecimento. (3) Bobina helicoidal. (4) Escudo eletrostático de alumínio. (5) Entrada de gases.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho estão organizados da seguinte maneira:

Inicialmente foi estudado o comportamento de diferentes tipos de polímeros com relação a fluoração por plasma. Nesta primeira etapa, o objetivo era estabelecer as condições (parâmetros de processo) que geravam superfícies com menor energia de superfície.

Após a verificação dos parâmetros de processo e do comportamento do reator e dos equipamentos utilizados para fluoração de polímeros, a segunda etapa do trabalho visou a diminuição da energia de superfície de revestimentos anticorrosivos comercialmente disponíveis. Portanto, inicialmente o revestimento anticorrosivo foi caracterizado química e fisicamente, e posteriormente passou por diferentes condições de tratamento por plasma.

Essas condições incluem a utilização de dois tipos de fontes gasosas de flúor, o tetrafluoreto de carbono (CF_4) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6). Utilizando-se de diferentes condições de processo, as amostras fluoradas e sulfonadas foram avaliadas quanto ao seu comportamento anticorrosivo e antiaderente.

4.1 Análise de polímeros susceptíveis à fluoração por plasma

Diversos tipos de polímeros foram tratados em ambiente reativo – reator de plasma em modo RIE (*Reactive Ion Etching*) ou ICP (*Inductively Coupled Plasma*) rico em flúor, e tiveram sua superfície caracterizada através da medição do ângulo de contato com água destilada. Através das imagens obtidas é possível verificar a interação química de cada polímero com a gota d'água e com isso, iniciar um estudo dos polímeros mais promissores para a criação de revestimentos antiaderentes. Alguns tratamentos superficiais por plasma foram realizados com o intuito de diminuir a molhabilidade de polímeros, sendo que os parâmetros dos

processos realizados em diferentes tipos de polímeros são apresentados na Tabela 8, na Tabela 9 e na Tabela 10* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor da Rugosidade média.

Tabela 10. Nestas tabelas também são apresentados os valores de rugosidade média antes e após os tratamentos por plasma.

Tabela 8 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros.

| Polímero | Policarbonato | | | | | | | Polipropileno | | | | |
|----------------------------------|----------------|-----|-----|-----|----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|-----|
| | Tipo de Plasma | - | ICP | | | RIE | | | - | ICP | | RIE |
| Tempo (minutos) | - | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | - | 5 | 5 | 20 | 20 |
| Potência RF no eletrodo (W) | - | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 150 | - | 100 | 100 | 50 | 100 |
| Potência RF na bobina planar (W) | - | 100 | 150 | 200 | - | - | - | - | 100 | 150 | - | - |
| Rugosidade média* (nm) | 8 | 62 | 118 | 536 | 25 | 42 | 75 | 67 | 239 | 890 | 353 | 131 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor da Rugosidade média.

Tabela 9 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros.

| Polímero | Poliétileno | | | | | | PVC | | | | | |
|----------------------------------|----------------|------|------|-----|-----|----|-----|------|------|-----|-----|------|
| | Tipo de Plasma | - | ICP | | RIE | | - | ICP | | RIE | | |
| Tempo (minutos) | - | 5 | 5 | 20 | 20 | - | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Potência RF no eletrodo (W) | - | 100 | 100 | 50 | 100 | - | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 150 |
| Potência RF na bobina planar (W) | - | 100 | 200 | - | - | - | 100 | 150 | 200 | - | - | - |
| Rugosidade média* (nm) | 72 | 1169 | 1747 | 188 | 167 | 35 | 853 | 1136 | 1122 | 167 | 344 | 1467 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor da Rugosidade média.

Tabela 10 – Parâmetros de processos por plasma e rugosidade média de diferentes polímeros.

| Polímero | Poliuretano | | | | | | |
|----------------------------------|----------------|-----|-----|------|----|-----|------|
| | Tipo de Plasma | - | ICP | | | RIE | |
| Tempo (minutos) | - | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Potência RF no eletrodo (W) | - | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 150 |
| Potência RF na bobina planar (W) | - | 100 | 150 | 200 | - | - | - |
| Rugosidade média* (nm) | 256 | 159 | 202 | 2834 | 66 | 229 | 2760 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor da Rugosidade média.

Os resultados da medição de ângulo de contato estão sintetizados na Tabela 11, onde se pode notar o desempenho do tratamento por plasma na alteração da superfície, fazendo com que a molhabilidade dos polímeros seja diminuída na maior parte dos casos.

Tabela 11 – Valores médios para o ângulo de contato de diferentes superfícies de polímeros.

| Polímero | Ângulo de Contato (°) com água destilada* | | |
|---------------|---|---------------------------------|-----|
| | Antes do tratamento por plasma | Depois do tratamento por plasma | |
| | | RIE | ICP |
| Policarbonato | 91 | 120 | 133 |
| Polietileno | 89 | 162 | 164 |
| Polipropileno | 104 | 157 | 117 |
| Poliuretano | 102 | - | 96 |
| PVC | 58 | 122 | 132 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor dos ângulos de contato medidos.

4.2 Tratamento superficial de revestimentos anticorrosivos

As amostras de aço carbono AISI 1020 com dimensões de 100x150x5mm recobertas com Interzone 954 tiveram suas superfícies lixadas com lixas d'água com granulometria 400 através de uma lixadeira orbital de maneira a se obter uma superfície uniforme entre as amostras, a rugosidade média (R_a) obtida pela técnica de perfilometria em uma varredura de 5mm feita em 5 pontos diferentes da amostra foi de 0,32 μm ; essas amostras sofreram tratamento e/ou deposição por plasma.

Um lote de amostras revestidas foi separado e recebeu tratamento superficial especial, de maneira a se caracterizar a influência da rugosidade da superfície do revestimento no ângulo de contato da superfície e, conseqüentemente, a interação dessa superfície com algum tipo de meio agressivo. Para isso, foram utilizadas lixas d'água com granulometria 400, 1200, 2000 e 2500, criando 4 tipos de superfícies, com diferentes rugosidades, como pode ser visualizado através dos valores de R_a (média aritmética dos desvios em altura do valor médio) para as diferentes condições analisadas apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores médios de Ra (média aritmética dos desvios em altura do valor médio) para as diferentes condições analisadas para 10 amostras em cada condição.

| Condição da Amostra | Ra (μm) | Desvio (μm) |
|---------------------|----------------------|--------------------------|
| Lixa 400 | 0,30 | 0,06 |
| Lixa 1200 | 0,17 | 0,02 |
| Lixa 2000 | 0,17 | 0,02 |
| Lixa 2500 | 0,16 | 0,02 |

A influência da rugosidade de um revestimento na sua energia superficial foi quantificada pela medição do ângulo de contato entre gotas de água destilada e a superfície do revestimento. Os resultados podem ser visualizados na Figura 23, onde se nota que a diminuição da rugosidade da superfície gera uma sutil diminuição na energia livre de superfície, ou ainda, no aumento do ângulo de contato formado com a gota d'água. Essa leve alteração pode levar à superhidrofobicidade quando efetuado um tratamento por plasma que diminua a energia superficial, como por exemplo, tratamentos ricos em flúor.

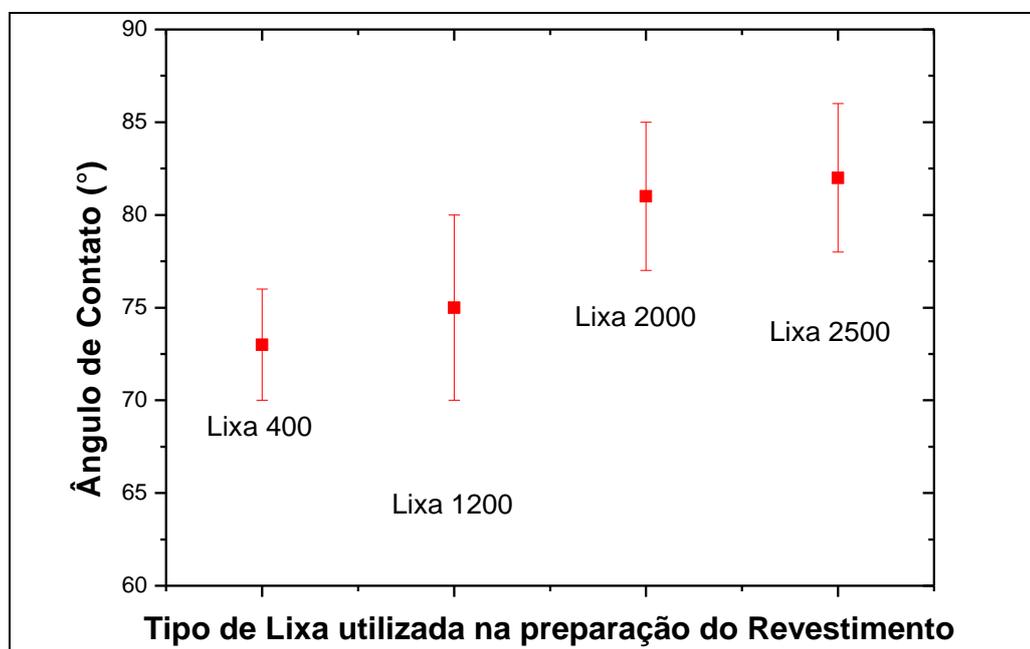


Figura 23 – Relação entre a granulometria da lixa utilizada na preparação do revestimento e o ângulo de contato médio medido com água DI.

4.3 Processos por plasma (PECVD) sobre revestimentos anticorrosivos

Num primeiro estágio, foram efetuados diferentes tipos de tratamentos superficiais por plasma sobre os revestimentos anticorrosivos de maneira a se obter um perfil de comportamento e melhoria de desempenho. Após essa primeira etapa, então os melhores tipos de tratamentos foram otimizados.

4.3.1 Primeira fase: Estudo dos processos de deposição de filmes poliméricos por plasma

Com a intenção de se estudar o processo de deposição de filmes fluorados e sulfonados sobre revestimentos anticorrosivos comercialmente disponíveis. Esta primeira etapa produziu amostras que seguem os processos estabelecidos na Tabela 4 e na Tabela 5 deste trabalho.

4.3.1.1 Deposição de filmes fluorados (CF_4)

Inicialmente, o revestimento anticorrosivo Interzone 954 foi caracterizado quimicamente quanto às ligações químicas presentes na cobertura já curada. Para isso, foi utilizado a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), e essas ligações químicas podem ser observadas na Figura 24. Dentre as bandas características, destaca-se a presença da banda de vibração em 3300 cm^{-1} , referente à ligação O–H que pode indicar a presença de umidade na superfície da amostra.

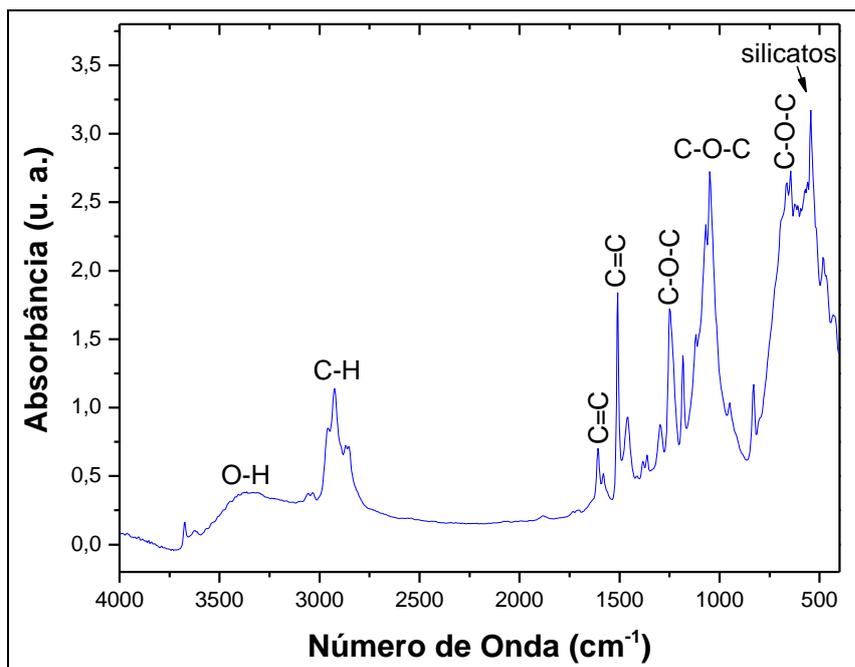


Figura 24 – Espectro FTIR de uma amostra de silício com o revestimento Interzone 954.

As bandas apresentadas no espectro da Figura 24 são referentes aos anéis aromáticos do bisfenol A, que é a base da resina epóxi que forma o revestimento comercial Interzone 954. As bandas de estiramento em torno de 1620 e 1500 cm^{-1} são relacionadas à presença de anéis aromáticos (vibração de deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ do anel de benzeno). A banda com vibração em 1250 cm^{-1} refere-se à deformação axial assimétrica da ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (éter).

Outra banda de flexão que vale ser ressaltada é a banda em 1033 cm^{-1} referente à deformação axial assimétrica de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Uma banda sempre presente na estrutura de resinas epóxi é a referente ao anel epoxídico relacionado à vibração axial assimétrica da ligação de éter cíclico, em 910 cm^{-1} . A banda presente em 840 cm^{-1} refere-se à deformação angular fora do plano da ligação $\text{C}-\text{H}$ do anel de benzeno. Já a banda presente em 540 cm^{-1} refere-se a presença de silicatos de metais presentes como aditivos na matriz polimérica, por isso é observado uma banda de alta intensidade.

A técnica de perfilometria possibilita a medição de um degrau na amostra, e dessa forma se obtém o valor médio da espessura de um filme depositado sobre um substrato. Nas amostras fluoradas através de processos utilizando-se CF_4 , o revestimento polimérico depositado por PECVD sobre as lâminas de silício é muito fino, cerca de no máximo 100 nm, quando o tempo de processo é reduzido. Com o aumento do tempo de processo é possível obter filmes mais espessos, porém, esses filmes são altamente suscetíveis ao estresse térmico, o que geralmente causa a ruptura do filme depositado sobre a lâmina de silício.

Com isso, os espectros obtidos por FTIR em modo de transmitância/absorbância não possuem a intensidade necessária para a observação das bandas características deste tipo de polímero. A utilização de espectroscopia no infravermelho com atenuação de refletância (FTIR-ATR) é a técnica mais indicada para análise desse tipo de amostra (filmes muito finos), porém não é uma técnica disponível no equipamento utilizado para análise.

Deste modo, a análise por RBS foi utilizada para verificar a quantidade de flúor presente no filme depositado. Na Figura 25 é apresentado o espectro RBS para uma lâmina de silício exposta ao ambiente de plasma com composição de 90% de CF_4 e 10% de H_2 . Como pode ser notado na Figura 25 a banda associada ao flúor aparece sobreposta pela grande banda associada ao silício (substrato), porém, através de simulações por programas de análises de espectros de RBS foi possível verificar a porcentagem aproximada de cada elemento do filme depositado. A utilização em conjunto dos programas RUMP (Genplot) e SIMNRA (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik) possibilita simular o comportamento de um determinado material sob a análise RBS, deste modo, pode-se verificar que o filme depositado nessas condições tem em sua composição 40% de flúor em um filme de aproximadamente 60 nm.

Os revestimentos fluorados tiveram suas superfícies caracterizadas através da medição do ângulo de contato com diferentes reagentes. Além disso, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a microscopia óptica para verificar alterações na superfície

do revestimento devido à fluoração ou a deposição de um filme polimérico rico em flúor na superfície do revestimento de tinta (condições que dependem dos parâmetros utilizados no processo de plasma).

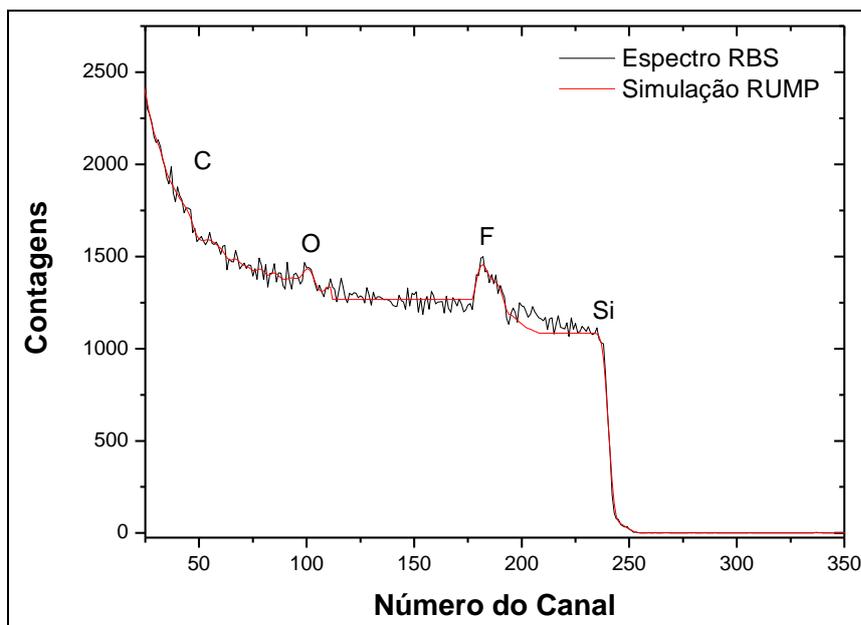


Figura 25 – Espectro RBS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 90% de CF_4 e 10% de H_2 .

4.3.1.2 Deposição de filmes fluorados (CF_4) sobre o revestimento Interzone 954

Para a fluoração do revestimento anticorrosivo Interzone 954 foram escolhidas quatro condições de processo, baseando-se na formação de filme sobre as lâminas de silício com maior ângulo de contato. Na Figura 26 são apresentados os valores médios dos ângulos de contato medidos na superfície dos filmes depositados por PECVD, com parâmetros de processos já apresentados na Tabela 4 desse trabalho, sobre lâminas de silício. O ângulo foi medido utilizando-se como reagente apenas água deionizada. Dessa maneira foram inicialmente escolhidas as condições com composição de 80% de CF_4 + 20% de H_2 e de 60% de CF_4 + 40% H_2 , e foram escolhidos dois tempos diferentes de processo, 2 e 5 minutos.

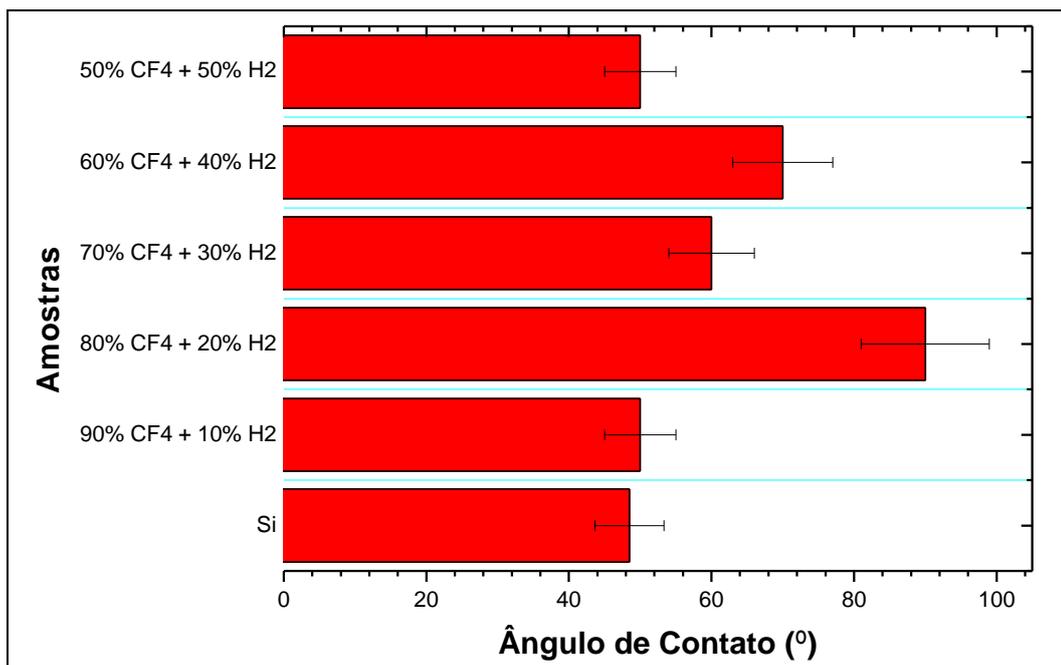


Figura 26 – Ângulo de contato formado entre gotas d'água e a superfície de diferentes filmes finos fluorados depositados por PECVD sobre lâminas de silício.

Na Figura 27 estão ilustradas as amostras de aço carbono revestidas com anticorrosivo Interzone 954 após a etapa de fluoração por plasma durante 5 minutos. O revestimento teve uma alteração de coloração na sua superfície, isso ocorreu pela formação de um filme fino polimérico na superfície do revestimento anticorrosivo. As características desse tipo de filme são importantes para a melhoria do desempenho do revestimento comercial. Na Figura 27(a) é apresentada a amostra processada em ambiente com composição de 80% de CF₄ + 20% H₂ na qual se pode notar a cor branca, original do revestimento Interzone 954, e na Figura 27(b) a amostra processada em ambiente de 60% de CF₄ + 40% de H₂ na qual a cor da amostra foi alterada para marrom, devido a formação de um filme na superfície do revestimento Interzone 954. Com o aumento de hidrogênio na composição do plasma há maior ocorrência de deposição na superfície da amostra, e com sua diminuição, há a ocorrência de fluoração da superfície do revestimento já existente.

Através da perfilometria foi possível verificar que com a adição de H₂ no plasma de CF₄ a espessura do filme depositado depende diretamente do tempo de processo. Para uma

exposição de 5 minutos ao ambiente com ambiente de 60% de CF_4 + 40% de H_2 houve a formação de um filme de aproximadamente 200 nm.

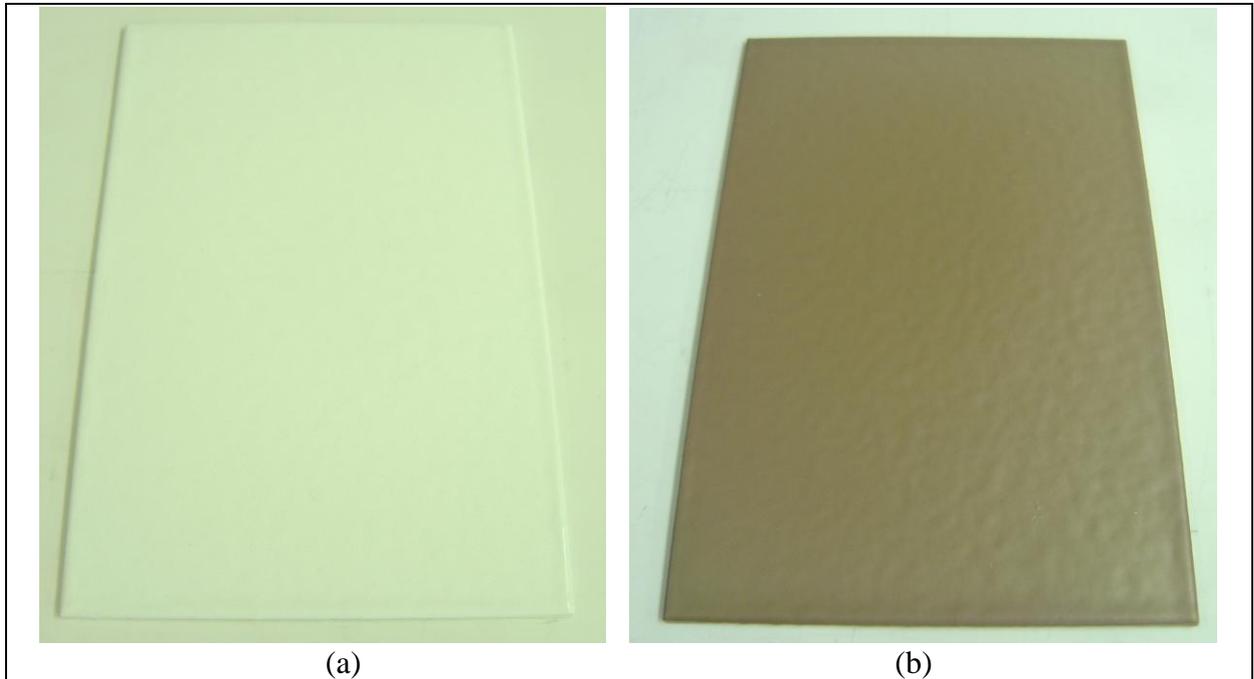


Figura 27 – Amostras de aço carbono revestidas por Interzone 954 após processamento por plasma em ambiente com composição de (a) 80% CF_4 + 20% H_2 e (b) 60% CF_4 + 40% H_2 .

Na Figura 28 é apresentada a micrografia óptica do revestimento anticorrosivo Interzone 954 depositado sobre uma lâmina de silício com aumento de 3X. Pode-se notar a grande rugosidade da superfície do revestimento. Na Figura 29 está ilustrada uma comparação entre diferentes tempos de exposição do revestimento anticorrosivo ao ambiente reativo do plasma com composição de 80% de CF_4 e 20% de H_2 . Nota-se que a rugosidade do revestimento anticorrosivo diminui conforme se aumenta o tempo de exposição. Isso ocorre devido à formação de um filme polimérico rico em flúor na superfície do revestimento, que acaba cobrindo as pequenas falhas e alisando a sua superfície.

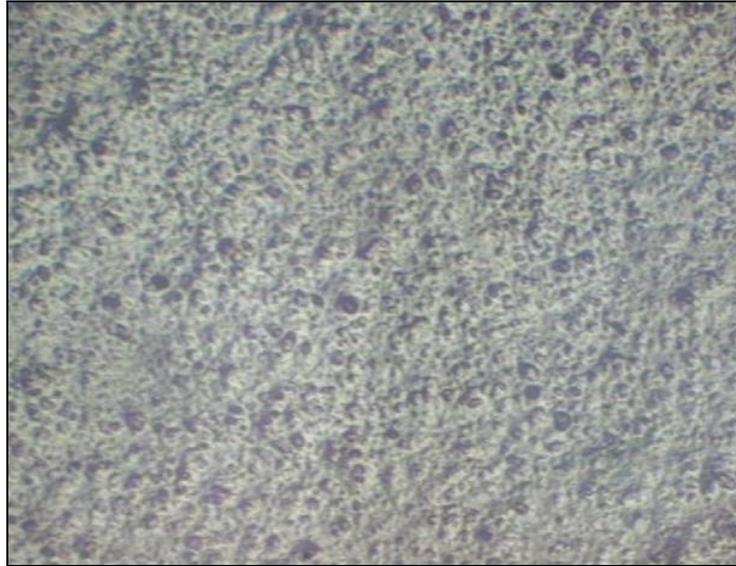


Figura 28 – Micrografia óptica (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954.

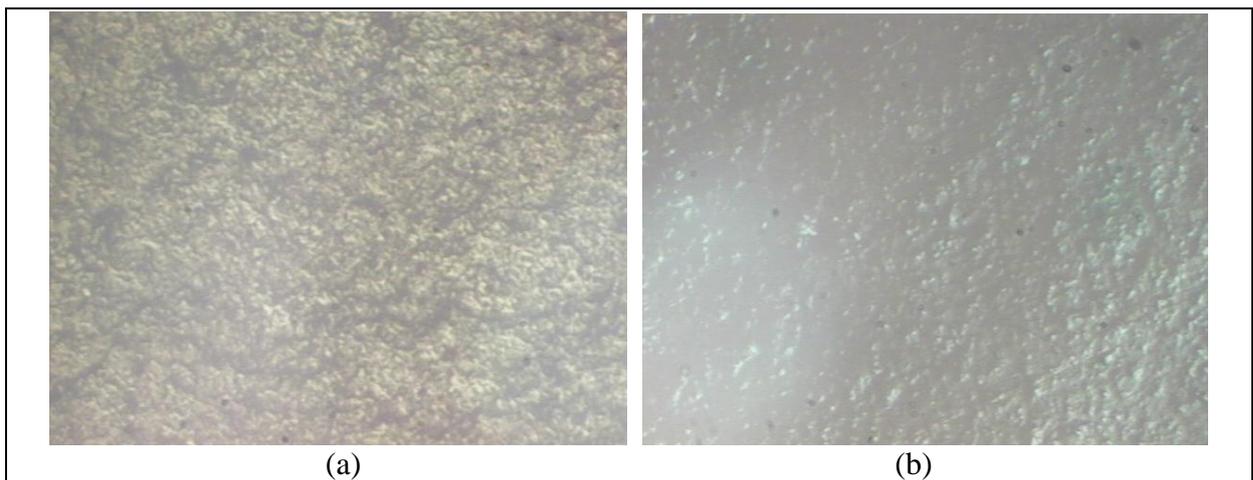


Figura 29 – Micrografias ópticas (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954 após exposição em ambiente de plasma com composição de 80% de CF_4 + 20% de H_2 , por (a) 2 minutos e (b) por 5 minutos.

A diminuição da rugosidade é ainda mais visível quando a composição do plasma é alterada para 60% de CF_4 + 40% de H_2 , pois com uma maior quantidade de hidrogênio o processo de deposição é favorecido no sistema de PECVD. Na Figura 30 está ilustrada uma comparação entre diferentes tempos de exposição do revestimento anticorrosivo ao ambiente reativo do plasma com composição de 60% de CF_4 e 40% de H_2 .

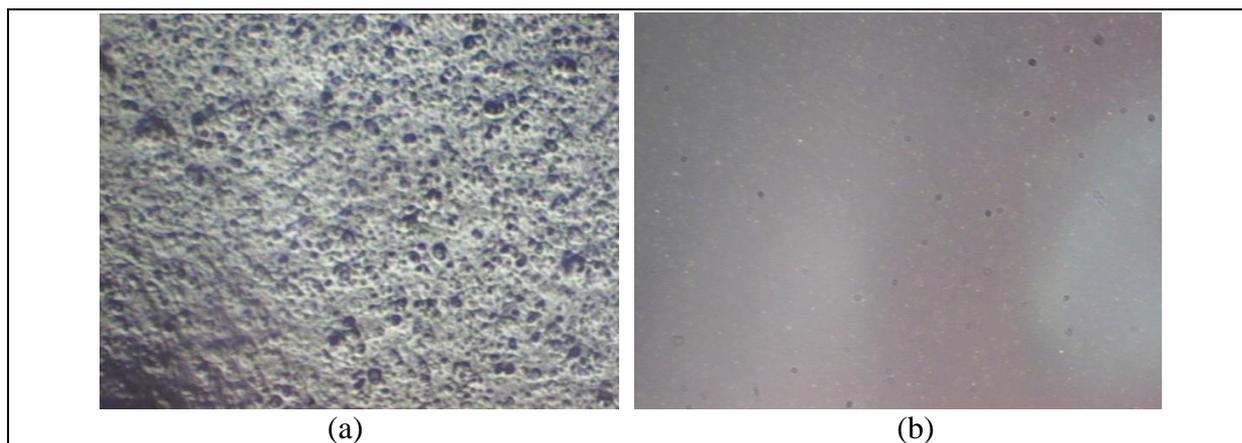


Figura 30 – Micrografias ópticas (3X) do revestimento anticorrosivo Interzone 954 após exposição em ambiente de plasma com composição de 60% de CF_4 + 40% de H_2 , por (a) 2 minutos e (b) por 5 minutos.

Para determinar se a formação do filme fluorado sobre o revestimento anticorrosivo gerou uma superfície de baixa rugosidade e contínuo, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 31 é apresentada uma comparação entre as superfícies das amostras revestidas com Interzone 954. Neste caso, os substratos utilizados foram lâminas de silício. Na Figura 31(a) está ilustrada a superfície do revestimento anticorrosivo Interzone 954 sem tratamento algum. Na Figura 31(b) é apresentada a superfície do revestimento Interzone 954 após o processamento em plasma por 5 minutos com composição de 80% de CF_4 + 20% de H_2 . Na Figura 31(c) está ilustrada a superfície e parte do perfil do revestimento Interzone 954 após processamento em plasma por 5 minutos com composição de 60% de CF_4 + 40% de H_2 .

É possível notar que a formação do filme polimérico na superfície do revestimento anticorrosivo ocorre em ambas as situações, porém com o aumento da presença de hidrogênio no ambiente reativo do plasma essa deposição é favorecida. Esse filme tende a cobrir os defeitos da superfície do revestimento comercial e diminuir sua rugosidade. Mas na Figura 31(c) pode-se notar que o revestimento criou uma superfície enrugada, provavelmente devido a algum tipo de estresse térmico criado pela exposição do revestimento polimérico ao ambiente de plasma.

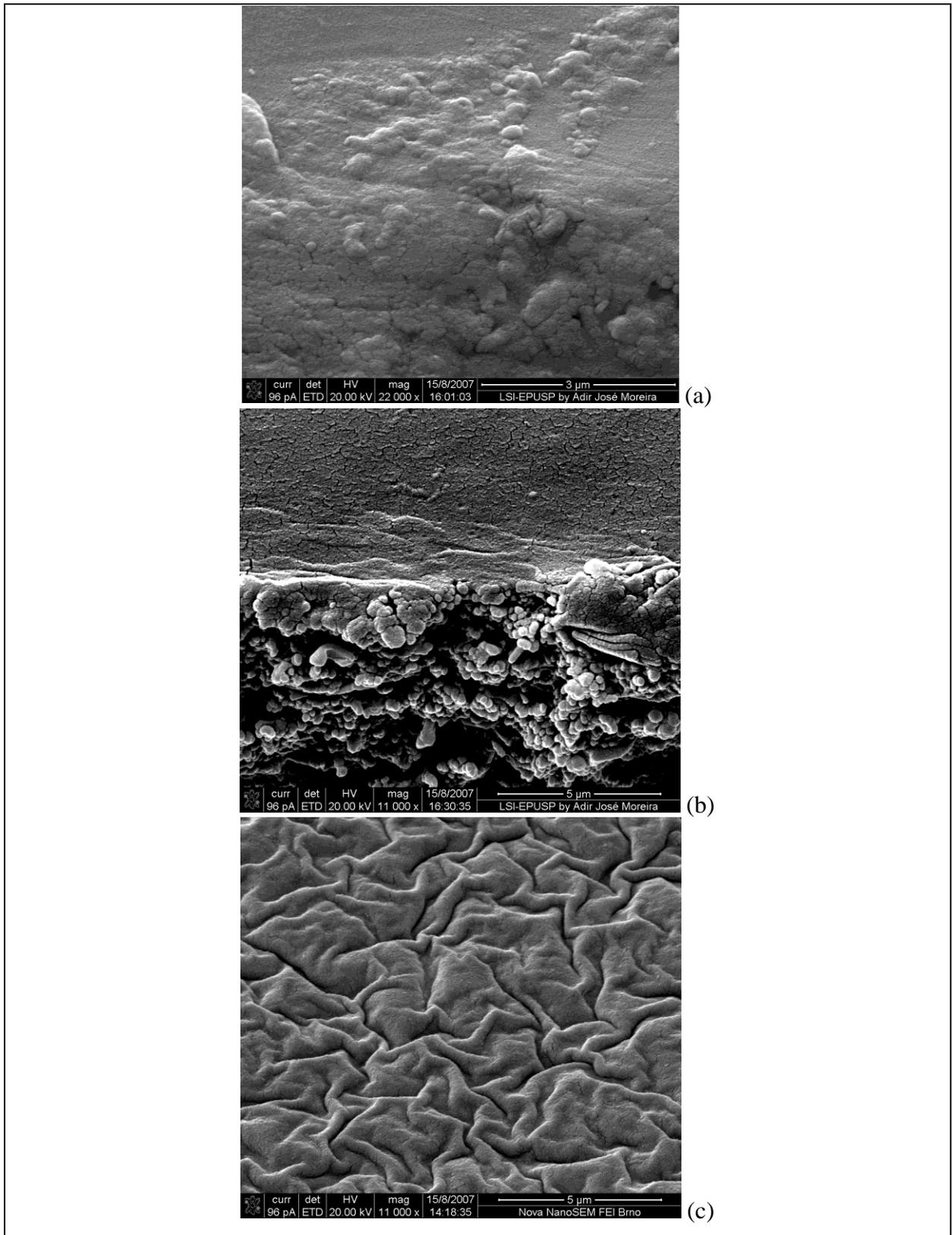


Figura 31 – Micrografias em SEM do revestimento anticorrosivo Interzone 954 (a) sem nenhum tratamento; (b) após processamento em plasma de composição 80% de CF₄ + 20% de H₂; e (c) após processamento em plasma de composição 60% de CF₄ + 40% de H₂.

Na Figura 32 é apresentado um gráfico com os valores médios dos ângulos de contato entre a superfície das amostras produzidas e gotas de água. Essas amostras foram criadas pela deposição do revestimento Interzone 954 sobre lâminas de silício, e posterior tratamento por plasma fluorado.

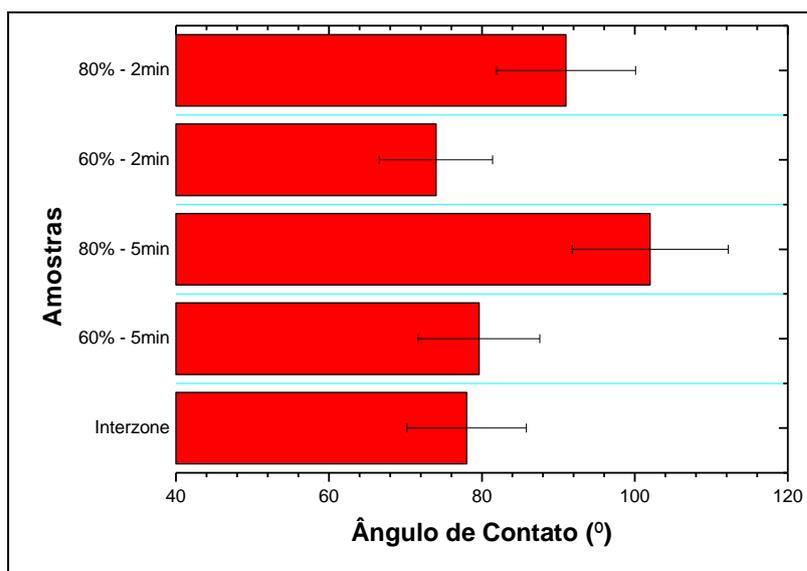


Figura 32 – Ângulo de contato formado entre gotas d'água e a superfície de diferentes amostras de revestimentos fluorados (porcentagem de CF_4) depositados sobre lâminas de silício.

Nota-se que sobre esse substrato, houve um grande aumento no ângulo de contato apenas para a condição em que a composição do plasma foi de 80% de CF_4 + 20% H_2 e tempo de processo de 5 minutos. Para a mesma condição de plasma, mas um tempo menor, houve um pequeno aumento, já para as outras condições não houve alteração, ou houve diminuição do ângulo de contato, o que não é o interesse do trabalho, visto que se procura a produção de revestimentos com energia superficial menor que os comercialmente disponíveis.

Na Figura 33 são apresentados os valores médios para os ângulos de contato das amostras que utilizaram o aço carbono como substrato. Pode-se observar que o comportamento dos revestimentos sobre aço carbono é basicamente o mesmo, onde o ângulo

de contato também foi maior para a condição de plasma com composição de 80% de CF_4 + 20% H_2 e tempo de processo de 5 minutos. As diferenças existentes entre os revestimentos depositados sobre lâminas de silício, aço carbono com dimensões de 20 mm x 20 mm e dimensões de 100 mm x 150 mm se dão pelo método de aplicação do revestimento utilizado em cada um dos casos. Como já mencionado na seção “Materiais e métodos”, o Interzone 954 foi depositado sobre as lâminas de silício e sobre o aço carbono de dimensões 20 mm x 20 mm através da técnica de rotação de substrato (*spin coating*). O substrato de aço carbono de dimensões 100 mm x 150 mm foi recoberto por aplicação de Interzone 954 por pistola e tanque de pressão. Esses métodos levam a um perfil de superfície totalmente diferente um do outro, e também a diferentes espessuras de revestimentos. Devido à diferença no tamanho dos substratos, houve uma alteração na formação do plasma na superfície das amostras, visto que com o aumento da área da amostra, há também um aumento na área coberta do eletrodo do reator de plasma, modificando as suas características.

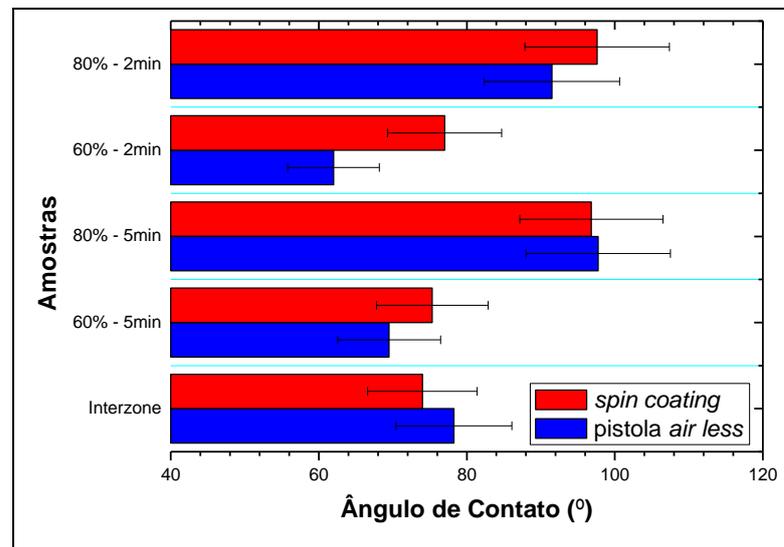


Figura 33 – Ângulo de contato formado entre gotas d’água e a superfície de diferentes amostras de revestimentos fluorados (porcentagem de CF_4) depositados sobre uma camada de revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicada por diferentes técnicas.

Mesmo assim, o ângulo de contato foi elevado quando se utilizou uma quantidade menor de hidrogênio na composição do plasma, fazendo com que o ambiente reativo fosse mais rico em flúor, e, conseqüentemente, criando uma superfície mais fluorada no revestimento comercial, e, possivelmente, aumentando a sua performance anticorrosiva e diminuindo a sua energia superficial, o que, provavelmente, reduzirá a absorção de parafina no caso de sua aplicação interna em dutos de petróleo.

4.3.1.3 Deposição de filmes sulfonados (SF_6)

Com relação aos filmes sulfonados, espera-se obter uma superfície com características anticorrosivas devido às propriedades dos gases (alta resistividade elétrica) que compõem a atmosfera reativa do plasma. Essas composições já foram ilustradas na Tabela 5. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a topografia dos filmes sulfonados depositados sobre lâminas de silício e notar que são bastante lisos. As micrografias em SEM exibiram alguns defeitos localizados, porém apresentando no geral uma superfície bastante lisa e uniforme, conforme pode ser visualizado na Figura 34.

Os defeitos nos filmes foram causados por estresse térmico durante o processo de deposição, esses efeitos podem ser minimizados através do controle de parâmetros como tempo de exposição, visto que filmes mais espessos tendem a gerar maior estresse.

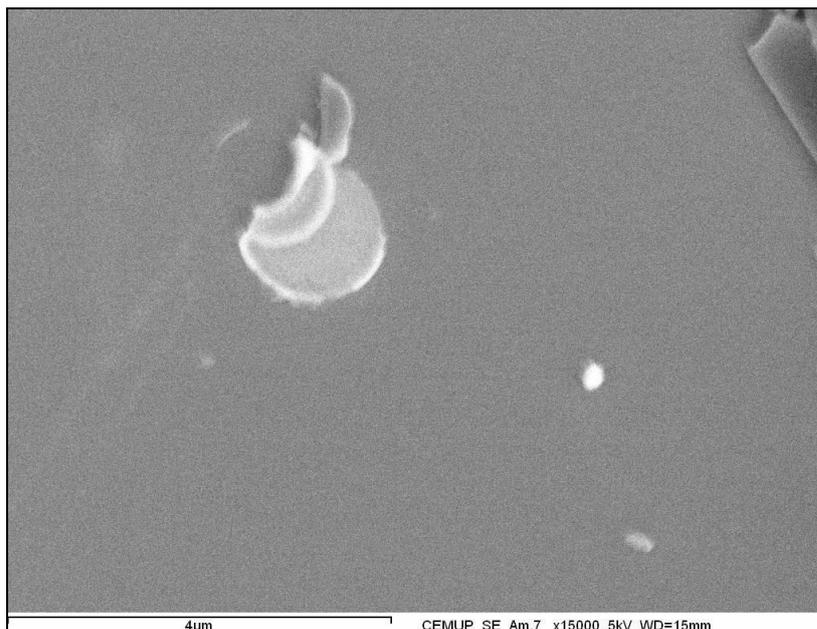


Figura 34 – Micrografia em SEM do filme depositado por PECVD mostrando um defeito.

A análise em ESCA-XPS trouxe informações sobre a composição dos filmes, que foi afetada por mudanças na composição do plasma, sendo que a presença de flúor e enxofre nos filmes aumentou significativamente com o plasma formado em ambiente com 50% de CH_4 e 50% de SF_6 atingindo aproximadamente 18% de flúor e 26% de enxofre com esta configuração. Na Figura 35 pode ser visto um espectro referente à amostra 16. Podem-se notar picos bastante acentuados de flúor, enxofre e oxigênio.

Porém, filmes mais finos são depositados com o aumento do fluxo de SF_6 no reator de plasma, pois em um sistema como este, ocorre constante concorrência entre a deposição e a corrosão do polímero. A espessura dos filmes sulfonados não passou dos 100 nm, visto que quanto maior o tempo de processo de deposição, maior a possibilidade de ruptura da camada formada devido ao estresse térmico. Para uma composição de plasma de 50% de CH_4 e 50% de SF_6 e tempo de processo de 5 minutos, a espessura obtida foi de cerca de 40 nm.

Os resultados obtidos em ESCA-XPS foram parcialmente confirmados pela técnica de RBS, pois como pode ser notado na Figura 36 a banda associada ao enxofre aparece com clareza no espectro, todas as outras bandas aparecem sobrepostas pela grande banda associada

ao silício (substrato). Ainda assim, através de do RUMP e SIMNRA foi possível verificar a porcentagem aproximada de cada elemento do filme depositado.

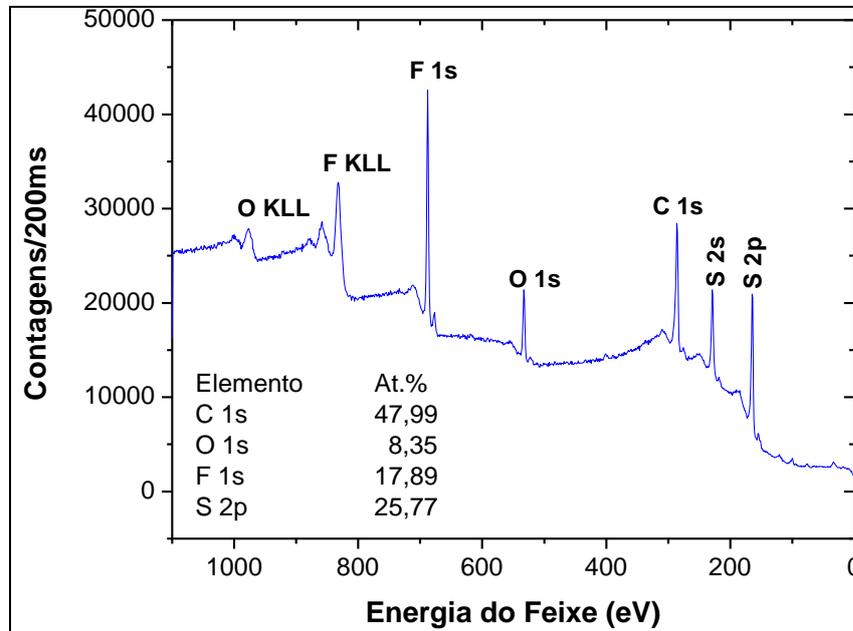


Figura 35 – Espectro de ESCA-XPS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 50% de CH_4 e 50% de SF_6 .

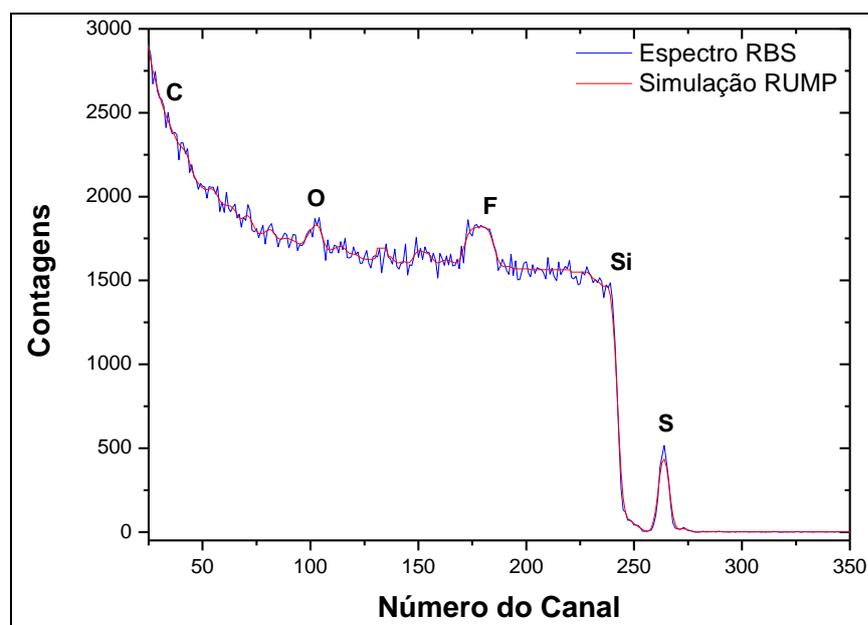


Figura 36 – Espectro RBS com a composição do filme depositado sobre uma lâmina de silício em um plasma com 50% de CH_4 e 50% de SF_6 .

A taxa de deposição foi determinada pela técnica de perfilometria. A espessura dos filmes foi afetada pela variação dos parâmetros experimentais. Como já foi dito, o aumento de SF₆ na composição do plasma aumenta a ocorrência de corrosão e diminui a espessura dos filmes depositados. Mudanças na pressão de trabalho e na potência da fonte RF também afetam a espessura dos filmes produzidos, sendo que o processo com 500 mTorr de pressão e 100 W de potência RF apresentou filmes com maiores espessuras, cerca de 100 nm. Na Figura 37 é apresentada a taxa de deposição dos filmes em função da composição do plasma.

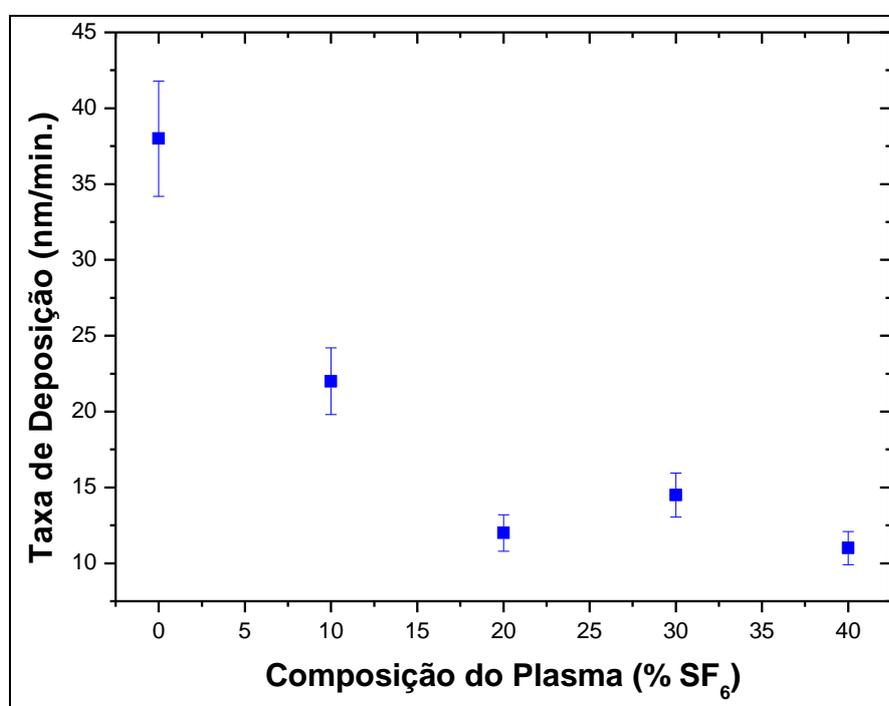


Figura 37 – Taxa de deposição em função da porcentagem de SF₆ na composição do plasma.

Os ensaios de ângulo de contato dessas amostras foram realizados usando um aparelho de medida óptica, baseada em vídeo utilizando como reagentes líquidos: água deionizada e diodometano (>99%, Sigma-Aldrich).

Como se pode notar na Tabela 13, houve uma pequena diferença nos valores apresentados para o ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície dos filmes. Há um aumento do ângulo para os filmes depositados em um ambiente de plasma mais rico em SF₆.

Para o diodometano a diferença apresentada foi menor e não linear. Na Tabela 13 são apresentados também os valores de energia de superfície calculados de acordo com a seguinte equação através do método Owens e Wendt.⁸¹

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d\gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p\gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p}$$

Onde θ foi determinado pelo goniômetro automatizado que, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre o material. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato. Medindo-se θ com um líquido polar (água deionizada) e outro apolar (diodometano) o programa permite ainda que se determine o trabalho de adesão e a energia de superfície do material pelos métodos harmônico e geométrico.

Como já foi dito, é necessário observar que a amostra 17 não produziu uma membrana adequada aos testes e análises físico-químicas devido à concorrência entre os processos de deposição e corrosão.

Tabela 13 – Valores de ângulos de contato e energia livre de superfície para os filmes depositados sob diferentes composições de plasma.

| Amostra | Ângulo de Contato (°)* | | Energia Livre de Superfície (mN/m) |
|--|------------------------|-------------|------------------------------------|
| | Água deionizada | diodometano | |
| 11 – 100% CH ₄ | 73 | 45 | 43,5 |
| 12 – 90% CH ₄ + 10% SF ₆ | 77 | 31 | 47,0 |
| 13 – 80% CH ₄ + 20% SF ₆ | 79 | 29 | 47,0 |
| 14 – 70% CH ₄ + 30% SF ₆ | 81 | 29 | 46,5 |
| 15 – 60% CH ₄ + 40% SF ₆ | 84 | 32 | 45,0 |
| 16 – 50% CH ₄ + 50% SF ₆ | 85 | 45 | 39,0 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor do ângulo de contato medido.

O ensaio de polarização anódica das várias amostras veio demonstrar que o comportamento dos filmes depositados sobre amostras de cobre, quando submetidos a um

potencial é praticamente o mesmo. A exceção é a amostra 11, que demonstra uma maior resistência à passagem de corrente. Este fator pode ser explicado, devido à composição do revestimento da amostra ser composto exclusivamente por carbono amorfo.

Todos os outros têm comportamentos muito semelhantes, como se pode comprovar pelos dados apresentados na Tabela 14. Na Figura 38 é apresentada a curva de polarização de uma placa de cobre sem a cobertura dos filmes. Na Figura 39 está ilustrada a curva de polarização da amostra 11 e na Figura 40 está ilustrada a curva de polarização da amostra 12, sendo que esta curva é similar às curvas das outras amostras para uma mesma condição de polarização.

Tabela 14 – Resultados da caracterização eletroquímica.

| Tipo de Amostra | V_{corr} (OCP) (mV) | $E_{(I=0)}$ (mV) | I_{corr} (nA/cm^2) | β_a | β_c (V/decade) |
|--|---------------------------------|---------------------|--|-----------|-------------------------|
| Cu (H_2SO_4) | -90,000 | -90,610 | 2,633 | 0,100 | 0,644 |
| Cu (NaOH) | -0,230 | -0,234 | 3,602 | 0,100 | 0,292 |
| 11 – 100% CH_4 | -0,243 | -0,247 | 0,131 | 0,100 | 0,481 |
| 12 – 90% CH_4 + 10% SF_6 | -0,240 | -0,240 | 5,186 | 0,100 | 0,087 |
| 13 – 80% CH_4 + 20% SF_6 | -0,226 | -0,222 | 4,537 | 0,100 | 0,170 |
| 14 – 70% CH_4 + 30% SF_6 | -0,231 | -0,231 | 3,229 | 0,100 | 0,108 |
| 15 – 60% CH_4 + 40% SF_6 | -0,220 | -0,222 | 2,027 | 0,100 | 0,110 |
| 16 – 50% CH_4 + 50% SF_6 | -0,220 | -0,222 | 3,160 | 0,100 | 0,101 |

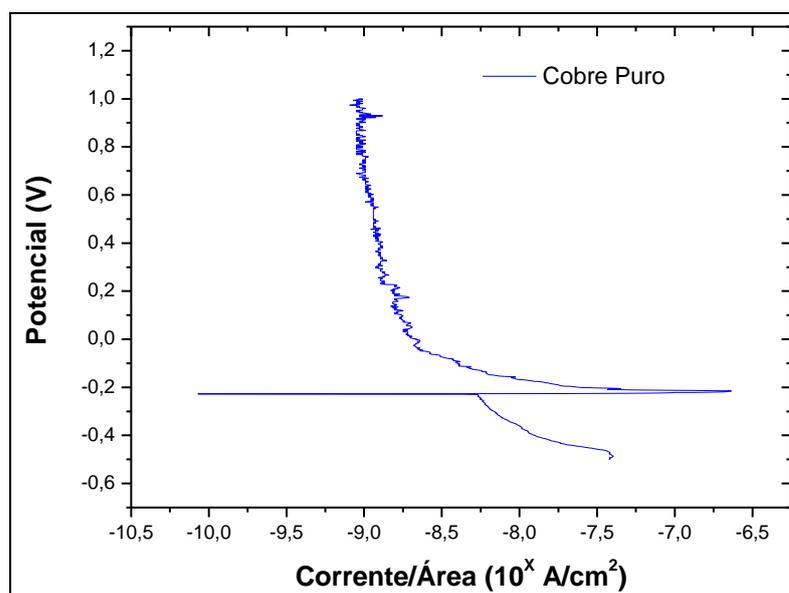


Figura 38 – Curva de polarização anódica de uma chapa de Cobre em solução de NaOH.

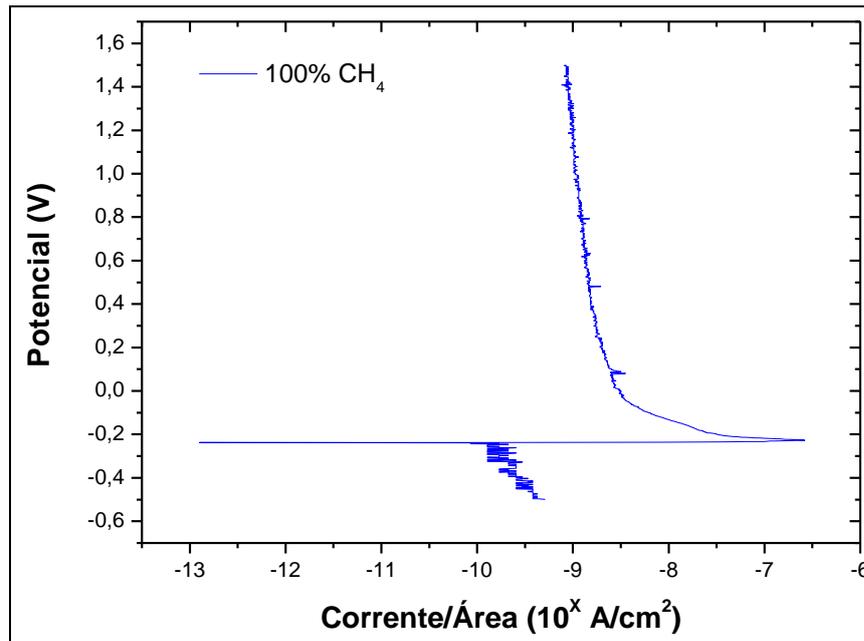


Figura 39 – Curva de polarização anódica da amostra 11.

É possível identificar nas curvas, uma zona de transição ativa-passiva, seguida de uma zona de passivação, que demonstra que as amostras se encontram protegidas pela membrana depositada que não permite que haja corrosão no intervalo de potências escolhido, aspecto considerado normal.

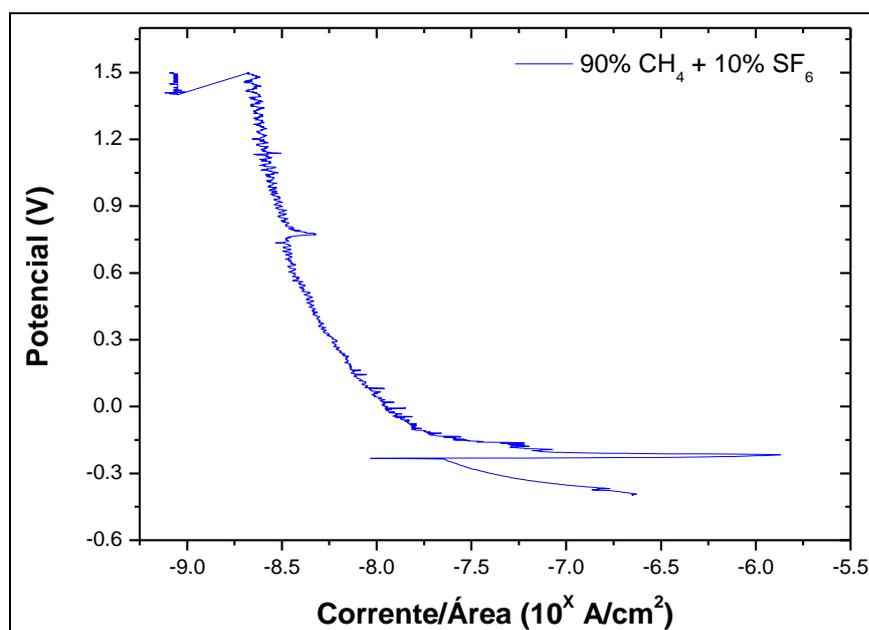


Figura 40 – Curva de polarização anódica da amostra 12.

Foram realizados também alguns ensaios de voltametria cíclica. Inicialmente se realizou o ensaio voltamétrico com um eletrodo de trabalho de platina, de maneira a se obter o voltamograma típico para a platina em H_2SO_4 , ilustrado na Figura 41.

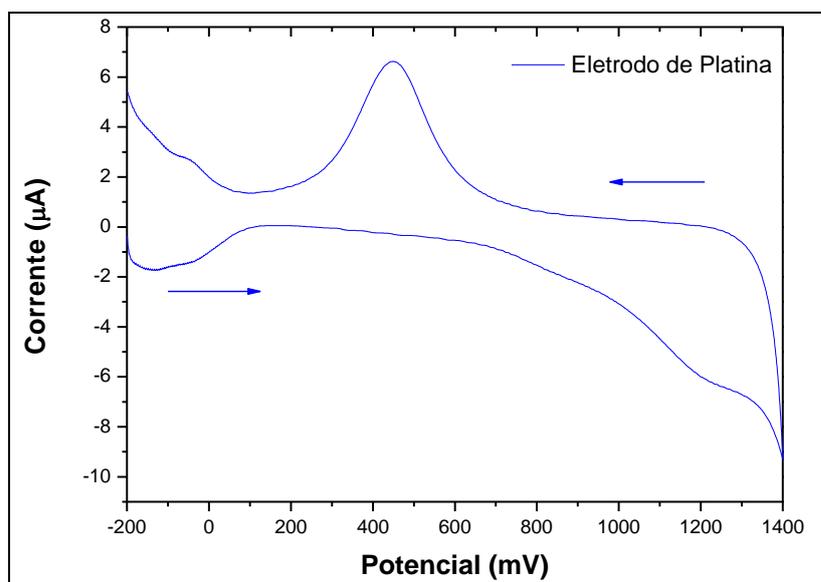


Figura 41 – Voltamograma de um eletrodo de platina em solução de H_2SO_4 .

Nessa etapa do trabalho, a técnica de voltametria foi utilizada para analisar o comportamento dos filmes depositados por PECVD quanto à condução de íons até o substrato. Para isso foram analisados os filmes depositados em diferentes condições sobre placas de cobre e lâminas de silício. Na Figura 42 são apresentados os voltamogramas para todas as condições de deposição dos filmes sobre placas de cobre, além de se poder visualizar o voltamograma para uma placa de cobre sem a deposição de filme sulfonado.

Na Figura 42 pode-se notar que o comportamento das amostras de filmes depositados por PECVD é praticamente o mesmo, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de polarização anódica. Isso ocorre devido à falta de aderência e uniformidade dos filmes sobre o substrato de cobre, e também devido à formação de hidretos na superfície do substrato metálico, que por serem gasosos, descolam o filme da superfície do substrato causando falhas

na cobertura e rompendo a membrana. Mesmo assim, a corrente obtida nas amostras recobertas é menor do que a obtida em uma placa de cobre sem revestimento, demonstrando que as falhas ocorrem pontualmente, como se pode notar na Figura 43.

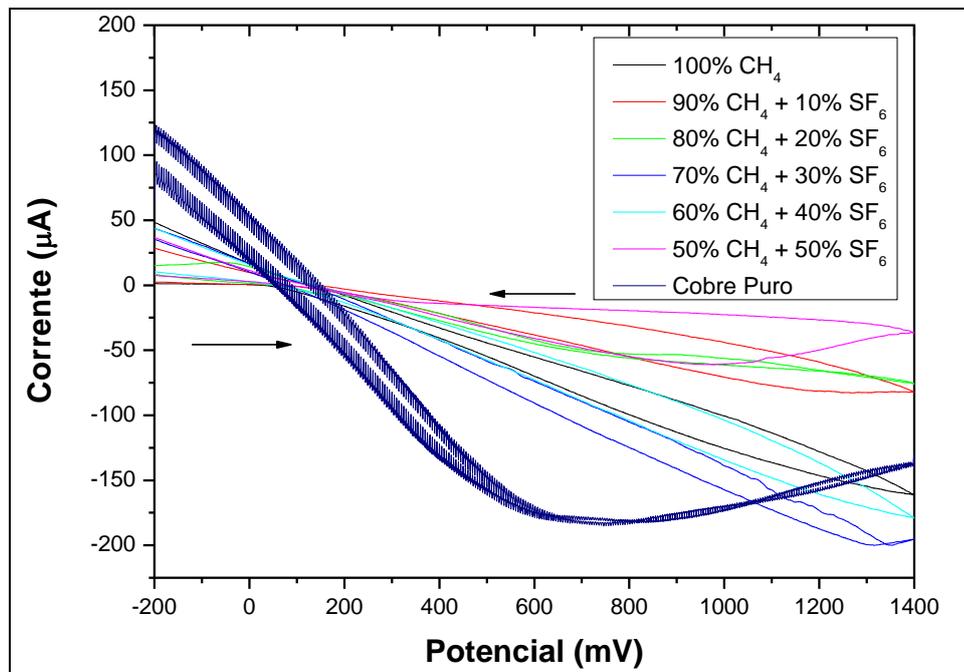


Figura 42 – Voltamograma dos diferentes filmes depositados sobre cobre em comparação com o cobre puro.



Figura 43 – Fotografia de amostra de cobre recoberta com filme sulfonado após o ensaio de voltametria cíclica ilustrando a existência de falhas pontuais.

Esse tipo de falha no filme não ocorreu nas amostras que utilizaram como substrato lâminas de silício. A ação da passagem de íons através dos filmes é menos danosa para essas amostras, uma vez que o substrato de cobre apresenta uma camada passiva que tende a descolar do substrato quando o mesmo recebe a aplicação de um potencial elétrico.

Dessa maneira, as correntes observadas foram bem menores se comparadas às amostras com substrato de cobre, porém é possível se observar a influência dos parâmetros do processo de deposição na capacidade de condução de íons do filme formado. Através da Figura 44 e da Figura 45 é possível fazer uma comparação entre os voltamogramas para cada amostra e observar que a corrente é maior para os filmes depositados em ambientes com menor quantidade de SF_6 . Esses resultados podem ser relacionados ao ângulo de contato obtido para essas amostras, pois quanto maior a quantidade de SF_6 no plasma, maior é o ângulo de contato da superfície das amostras com o reagente (neste caso, água), o que indica uma menor interação do filme com a solução eletrolítica, reduzindo assim, a corrente de íons que passa pelo filme.

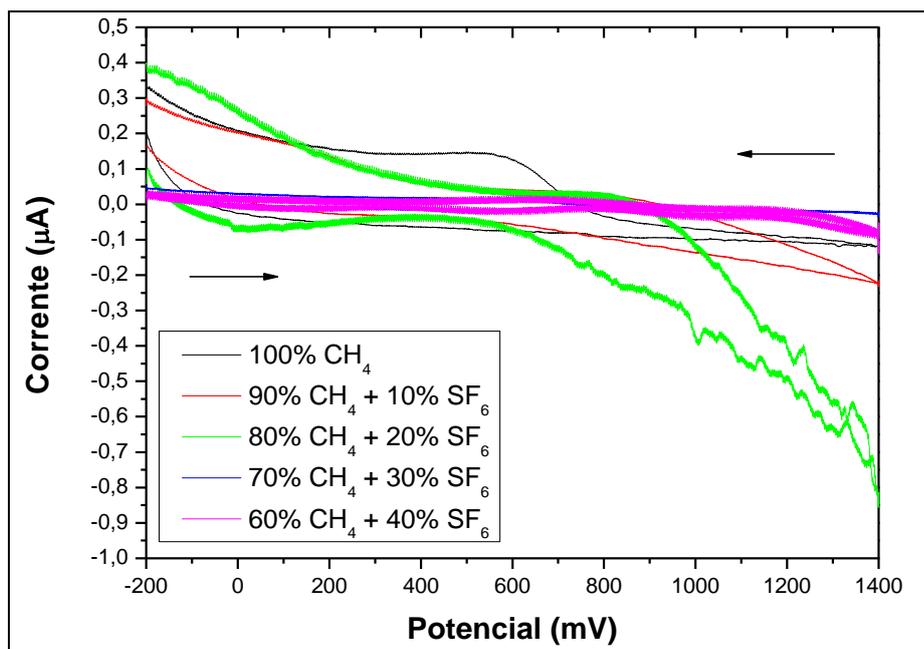


Figura 44 – Voltamograma dos diferentes filmes depositados sobre silício.

Esses resultados só não ocorrem quando há falha no filme formado, como por exemplo, na amostra 13 ilustrada na Figura 44, ou quando o filme formado é muito fino, como é o caso da amostra 16 apresentada na Figura 45. Neste caso, ocorre a concorrência entre os processos de deposição e corrosão no ambiente reativo do plasma, fazendo com que o filme formado seja muito fino ou até mesmo deixe de existir, dessa forma a corrente exibida no voltamograma é muito maior do que as correntes observadas para os filmes das outras amostras.

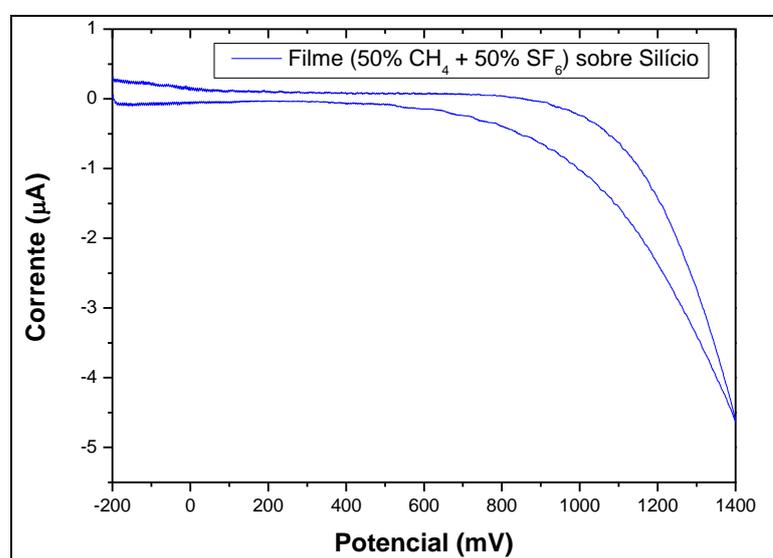


Figura 45 – Voltamograma do filme da amostra 16 depositado sobre silício.

Os resultados apresentados fornecem um comparativo qualitativo dos filmes depositados sobre substratos condutores, porém, a utilização de substratos de cobre como eletrodos não forneceu um bom suporte aos filmes, tendo em vista que os filmes tendem a sofrer um descolamento com a aplicação prolongada de potenciais voltamétricos. Em trabalhos futuros é recomendada a escolha de substratos com óxidos nativos mais densos, como por exemplo o alumínio, ou ainda a substituição das técnicas eletroquímicas utilizadas nesse trabalho pela espectroscopia de impedância eletroquímica, por ser mais recomendada a análise de corrosão em estruturas metálicas revestidas.

4.3.2 Segunda fase: Otimização dos processos por plasma

Nesta segunda etapa, alguns processos por plasma foram escolhidos dentre os já testados, e então esses processos foram estudados de maneira a se obter uma otimização nos parâmetros envolvidos. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 6.

Na Figura 46 são apresentadas duas imagens da superfície do revestimento anticorrosivo Interzone 954. Pode-se então comparar os efeitos da fluoração na Figura 47, onde são apresentadas duas imagens da superfície do mesmo revestimento após o processo de fluoração por plasma de CF_4 . Nota-se que a superfície se tornou menos rugosa nessa etapa, pois o filme fluorado que é criado no processo por plasma tende a cobrir pequenos defeitos e irregularidades no revestimento original.

As amostras produzidas e tratadas com plasma de oxigênio e argônio também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e tiveram o seu ângulo de contato medido. O processo de tratamento por plasma de argônio e oxigênio se mostrou promissor com polímeros em geral para a sua diminuição da energia livre de superfície, mas não apresentou o mesmo tipo de resultado com revestimentos anticorrosivos.

A geração de rugosidade na superfície dessas amostras não pode ser controlada pois plasmas reativos, como o plasma de oxigênio, atacam somente a matriz polimérica do revestimento comercial. Como o Interzone 954 é um revestimento de alto sólidos (elevado teor de partículas sólidas, como pigmentos, cargas e aditivos) a corrosão por plasma ocorre preferencialmente sobre a matriz polimérica, expondo as partículas sólidas na superfície. Isso gera uma superfície com rugosidade irregular, o que pode ser observado na Figura 48.

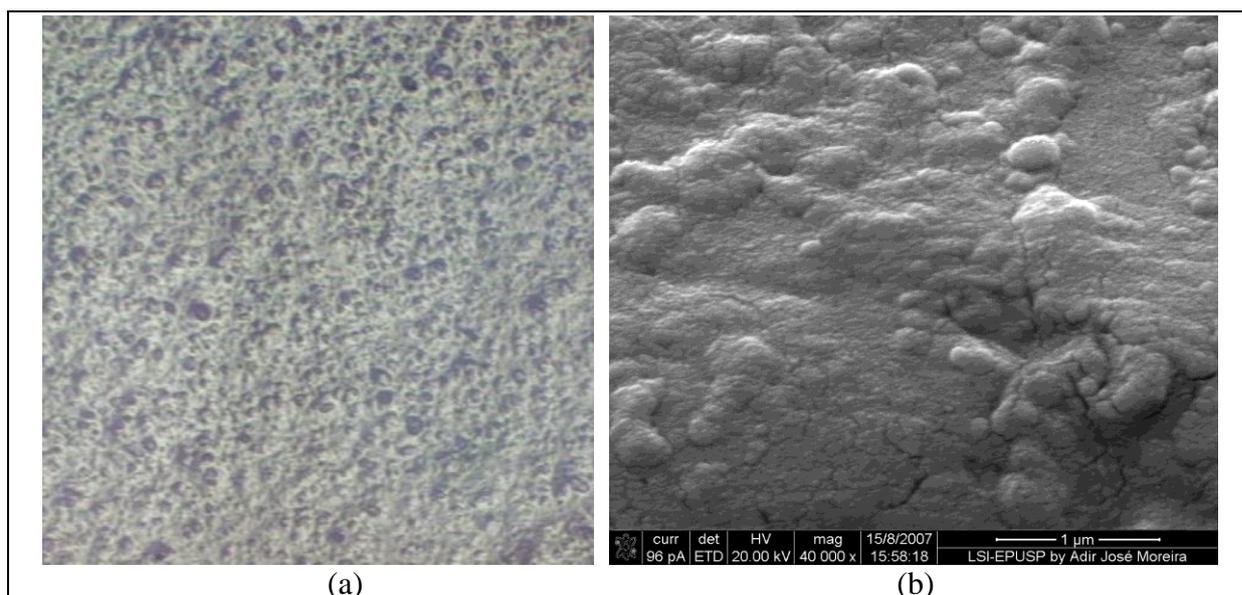


Figura 46 – Microscopia ótica (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) do revestimento polimérico Interzone 954.

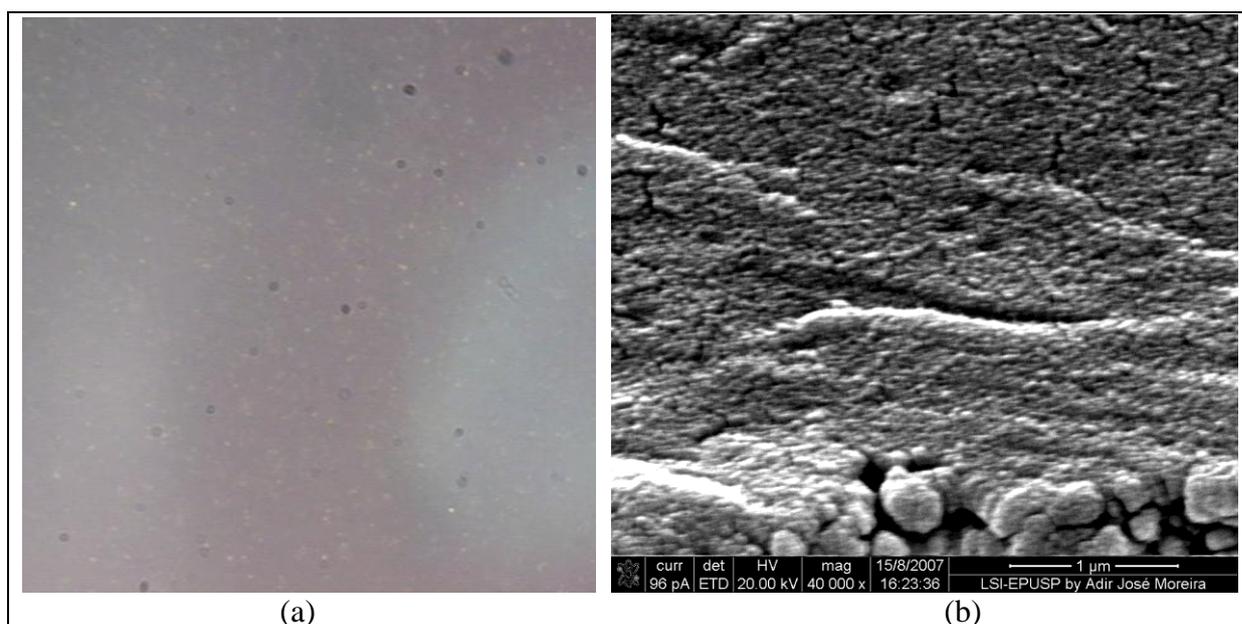


Figura 47 – Microscopia ótica (a) e microscopia eletrônica de varredura (b) do revestimento polimérico Interzone 954 fluorado por processo de plasma.

Na Figura 48(a) é apresentada a superfície de uma amostra tratada com plasma de argônio e na Figura 48(b) está ilustrada outra amostra tratada com plasma de oxigênio. Como se pode notar, o plasma de oxigênio é mais agressivo e corrói as estruturas poliméricas,

apresentando assim uma maior rugosidade, mas expondo as partículas sólidas do revestimento. Esse tipo de superfície apresenta uma energia maior do que o revestimento anticorrosivo comercial, portanto, com um ângulo de contato menor quando medido com água deionizada, como poderá ser comprovado mais adiante.

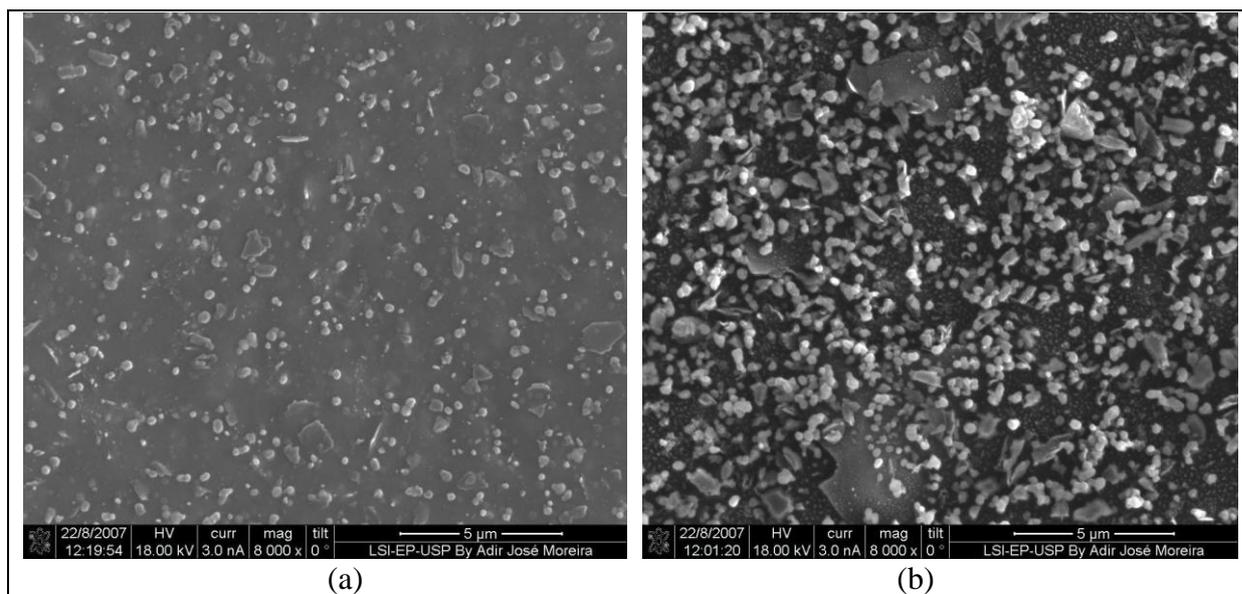


Figura 48 – Superfície do revestimento Interzone 954 tratado com (a) plasma de argônio e superfície do mesmo revestimento tratado com (b) plasma de oxigênio.

As técnicas de análise por SEM/EDS e RBS mostram que nas amostras de Interzone 954 tratadas em plasma de CF_4 a quantidade de flúor na superfície do revestimento ultrapassou 40%, já para as amostras tratadas por plasma de SF_6 , a incorporação de flúor foi menor, cerca de 20%, porém houve também a incorporação de enxofre em cerca de 25%. Esses valores foram encontrados para as condições apresentadas na Tabela 6. Na Figura 49 é apresentado o espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% CF_4 e na Figura 50 é apresentado o espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% SF_6 . Tais condições geraram revestimentos com energias de superfície muito baixas, modificando as características originais do revestimento

anticorrosivo Interzone 954.⁸² Os elementos metálicos (titânio e alumínio) apresentados em ambos os espectros são relacionados aos aditivos da matriz polimérica, provavelmente óxido de titânio e alumina, do revestimento anticorrosivo Interzone 954.

Para comprovar essa afirmação, as amostras apresentadas na Tabela 6 também passaram pelo ensaio do ângulo de contato. Foram medidos os ângulos de contato entre as suas superfícies e gotas de água deionizada e petróleo Marlim.

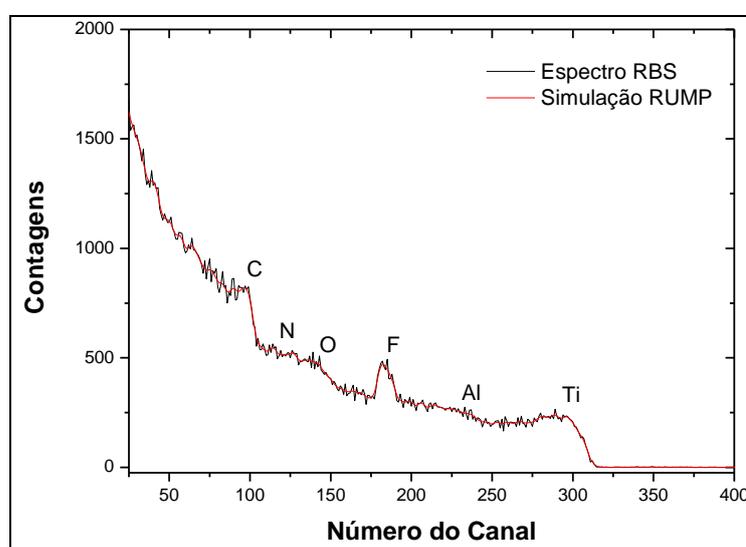


Figura 49 – Espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% CF_4 .

Inicialmente a energia superficial de três tipos de revestimentos anticorrosivos comercialmente disponíveis foi analisada, e os resultados são apresentados na Figura 51. Pode-se notar que os revestimentos comerciais possuem diferentes tensões superficiais, por apresentarem na sua composição diferentes teores de sólidos e aditivos. A tinta Oxibond DHS 907 da Renner, é uma tinta de alta performance indicada pelo fornecedor para aplicações em dutos e compartimentos de petróleo e outras substâncias agressivas a estruturas metálicas. O tratamento por plasma forneceu resultados similares para os todos os tipos de substratos

utilizados. O comportamento anticorrosivo e antiaderente foi melhorado em todos os tipos de revestimentos comerciais testados.

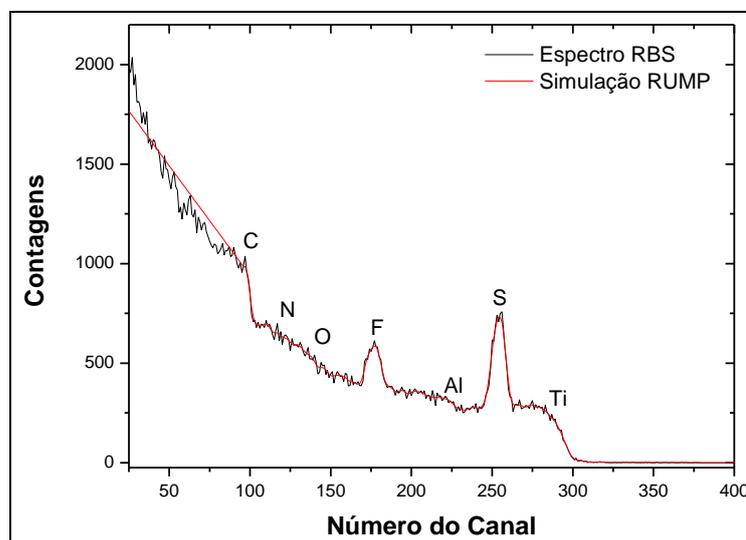


Figura 50 – Espectro RBS para uma amostra de aço revestido com Interzone 954 após ser exposta ao ambiente de plasma composto por 100% SF_6 .

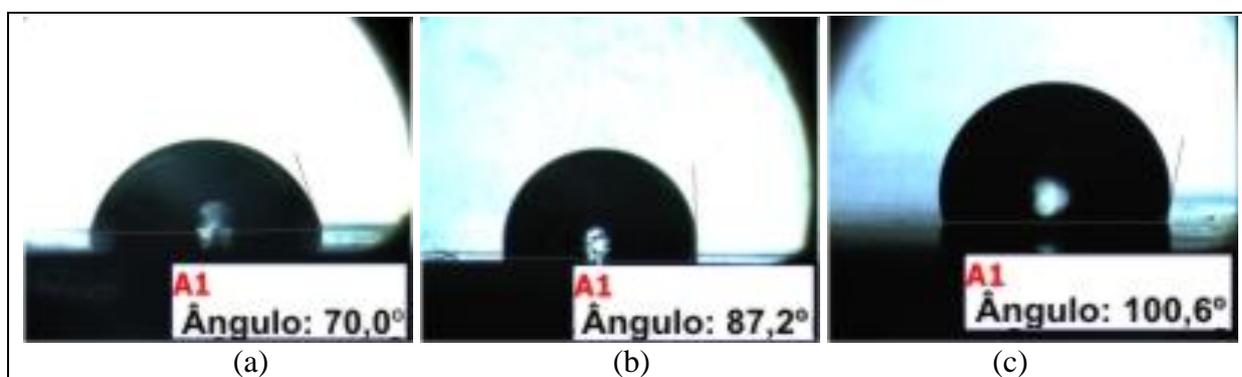


Figura 51 – Medidas de ângulo de contato de revestimentos comerciais: (a) Araldite GY 260 da Huntsman; (b) Interzone 954 da International; (c) Oxibond DHS 907 da Renner.

Na Figura 52 são apresentadas fotografias das gotas de água deionizada depositadas sobre a superfície do revestimento anticorrosivo Interzone 954 tratado por plasma em diferentes condições, pode-se notar que a energia superficial do revestimento comercial foi alterada, e essa alteração depende exclusivamente do ambiente reativo formado no reator de

plasma. Para as amostras tratadas com oxigênio e argônio, os resultados mostram uma superfície hidrofílica, já quando o ambiente do plasma contém flúor, as superfícies se tornam hidrofóbicas, chegando a resultados próximos da superhidrofobicidade (ângulos maiores que 150°), onde a superfície de algumas amostras demonstrou repelência à água (amostras tratadas com gases fluorados puros, ou seja, sem adição de hidrogênio).

Na Figura 53 são apresentados os valores médios do ângulo de contato medido entre gotas de água destilada e a superfície do revestimento. Nessa figura, são apresentados os resultados para dois tipos de revestimentos anticorrosivos comerciais baseados em resina epóxi, sendo o GY260 da Huntsman um revestimento baseado em bisfenol A sem o acréscimo de sólidos, e o Interzone 954 da International Paint é um revestimento baseado em epóxi modificado com alto conteúdo de sólidos (85%). Nota-se que para ambos os revestimentos, o tratamento por plasma funcionou da mesma maneira, obtendo assim o mesmo tipo de comportamento da superfície desses revestimentos, com pequenas variações nos resultados obtidos de ângulo de contato.

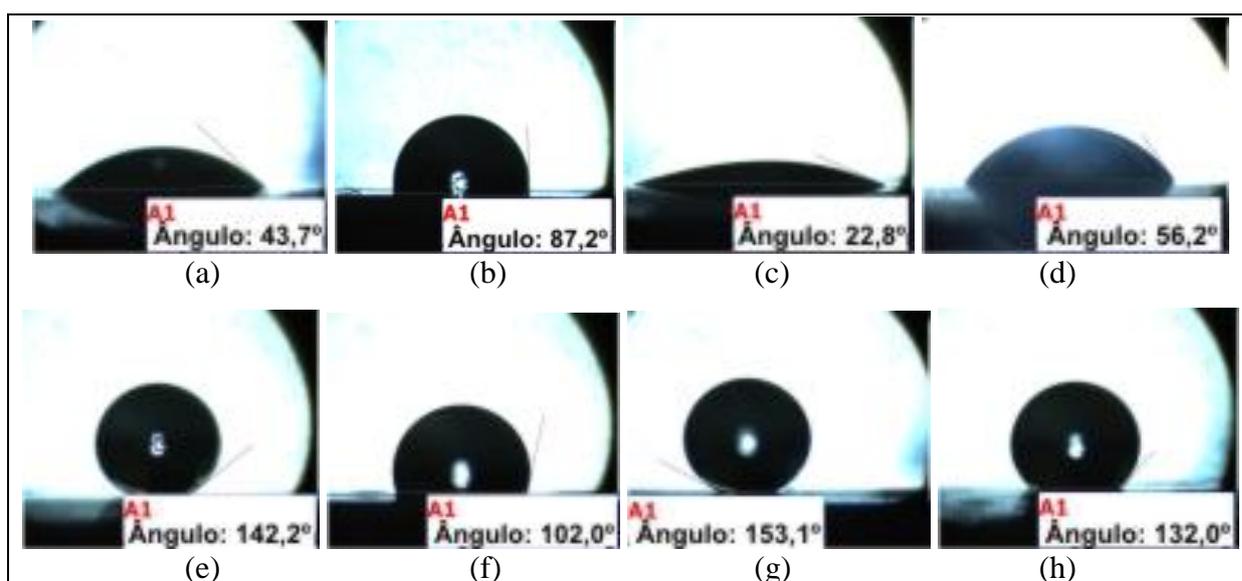


Figura 52 – Gotas d'água sobre diferentes superfícies: (a) aço carbono AISI 1020 jateado; (b) revestimento Interzone 954; e o mesmo revestimento tratado por plasma de (c) oxigênio; (d) argônio; (e) CF₄; (f) CF₄ + H₂; (g) SF₆ e (h) SF₆ + CH₄.

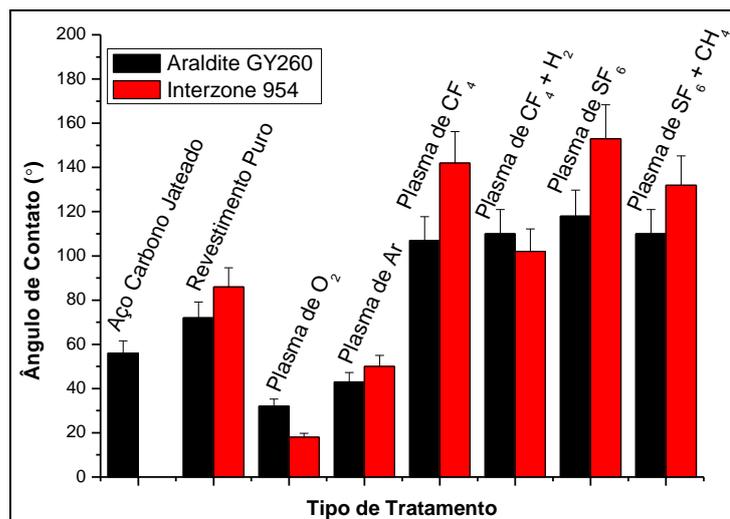


Figura 53 – Valores médios de ângulo de contato (água DI) para diferentes amostras.

A medição do ângulo de contato formado entre a superfície das amostras e gotas de petróleo cru não é simples, visto que o petróleo possui substâncias altamente voláteis devido a este fato, o volume da gota se altera com o tempo em um ambiente não controlado. Dessa forma, como o goniômetro construído durante este projeto de doutorado não possui uma câmara com ambiente controlado, as medições foram efetuadas imediatamente após a deposição da gota sobre a superfície das amostras.

Os resultados obtidos indicam que o revestimento Interzone 954 possui alta afinidade com o petróleo, fazendo com que a gota se espalhe rapidamente pela sua superfície, gerando ângulos de contato muito baixos. As amostras tratadas em ambientes ricos em flúor apresentam menor interação com o petróleo. Na Figura 54 são apresentados os valores médios do ângulo de contato medido entre gotas de petróleo Marlim e a superfície do revestimento. Na Figura 55 são apresentadas fotografias das gotas de petróleo depositadas sobre a superfície do revestimento anticorrosivo Interzone 954 tratado por plasma em diferentes condições, pode-se notar que a energia superficial do revestimento comercial foi alterada, porém os valores obtidos não indicam oleofobicidade ou lipofobicidade, visto que os ângulos são relativamente baixos.^{83, 84, 85}

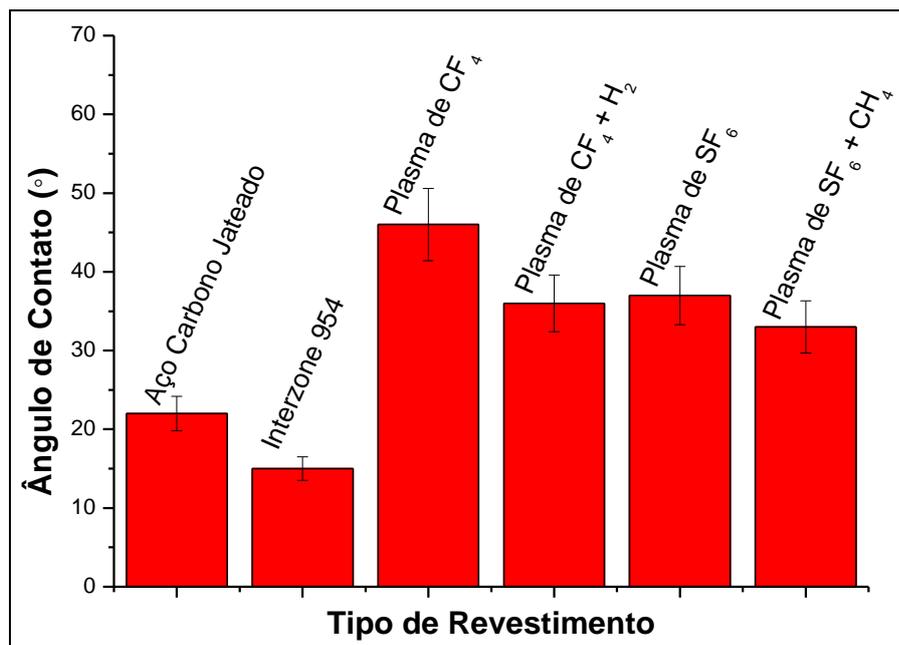


Figura 54 – Valores médios de ângulo de contato (petróleo cru) para diferentes amostras.

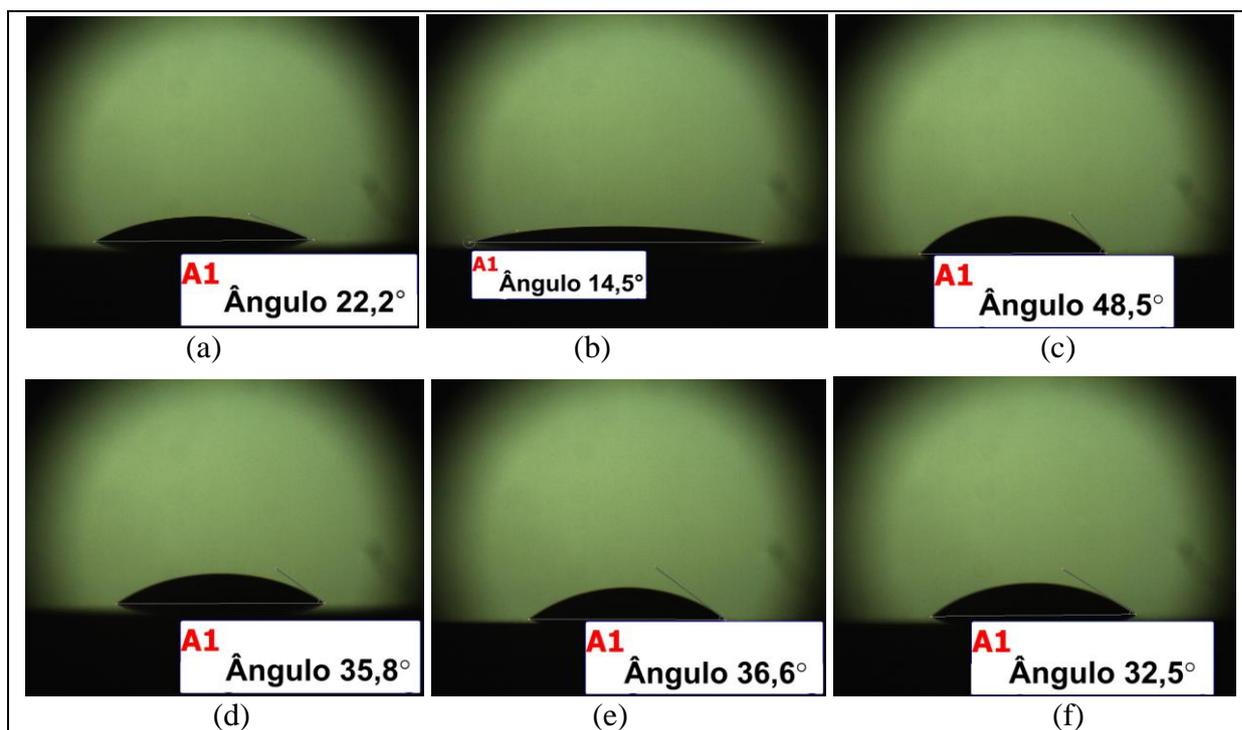


Figura 55 – Gotas de petróleo Marlim sobre diferentes superfícies: (a) aço carbono AISI 1020 jateado; (b) revestimento Interzone 954; e o mesmo revestimento tratado por plasma de (c) CF_4 ; (d) $CF_4 + H_2$; (e) SF_6 e (f) $SF_6 + CH_4$

4.4 Deposição de filmes de carbono por *Sputtering*

Além dos tratamentos e deposição por plasma em equipamento de PECVD, filmes de carbono foram depositados sobre amostras de aço carbono revestidas com Interzone 954 de modo a se verificar a influência do carbono nas características da superfície desse tipo de revestimento.

Sendo assim, uma primeira deposição no equipamento de *sputtering* foi realizada sobre lâminas de silício para se caracterizar apenas o filme de carbono, posteriormente foram realizadas deposições de filmes de carbono utilizando os mesmos parâmetros de processo para se testar o comportamento das amostras cobertas com o revestimento anticorrosivo Interzone 954 nesse sistema de deposição.

Na Figura 56(a) é apresentada uma micrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy – SEM*) do filme de DLC depositado sobre uma lâmina de silício, onde se observa a estrutura do filme depositado e a sua baixa rugosidade. Nas Figura 56(b) e na Figura 57 são apresentadas micrografias do revestimento anticorrosivo Interzone 954 recoberto por um filme fino de carbono depositado por *sputtering*. As imagens mostram a superfície do filme e o perfil da amostra, onde se podem notar os sólidos do revestimento epóxi comercial. É possível verificar que o filme de carbono depositado acompanha a superfície do revestimento, criando um perfil pouco rugoso, o que é a provável causa da diminuição de sua energia superficial e conseqüentemente do aumento do ângulo de contato do revestimento comercial.

As amostras de aço carbono revestidas por Interzone 954 são apresentadas na Figura 58, antes e depois do processo de deposição de carbono por *sputtering*. Um comparativo dos ângulos de contato entre gotas d'água DI e a superfície do DLC é apresentada na Figura 59.

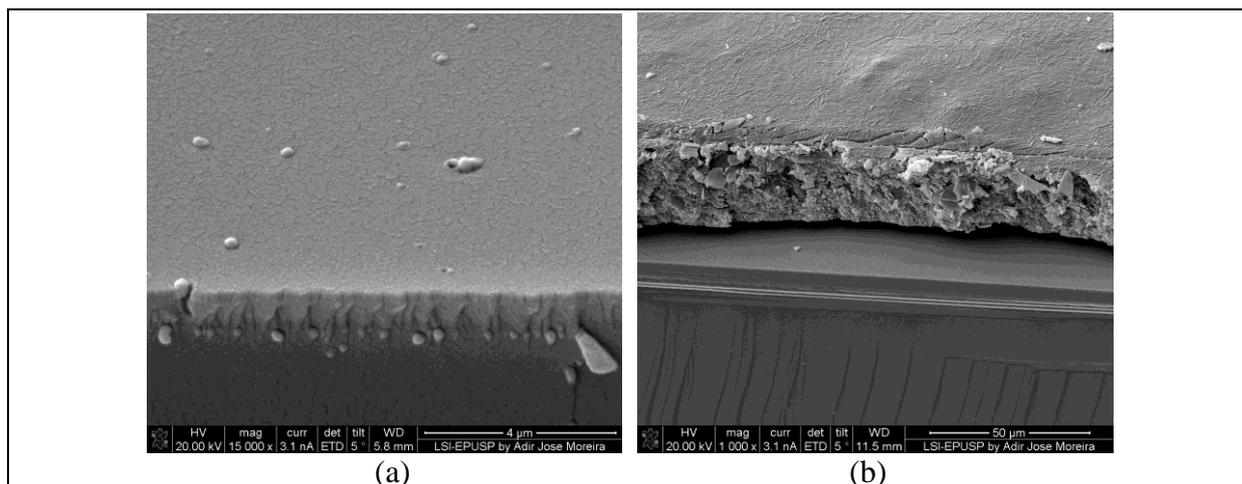


Figura 56 – Micrografia obtida em SEM do filme de (a) DLC depositado sobre uma lâmina de silício com a técnica de *sputtering* e (b) do filme de DLC depositado sobre o revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicado sobre uma lâmina de silício.

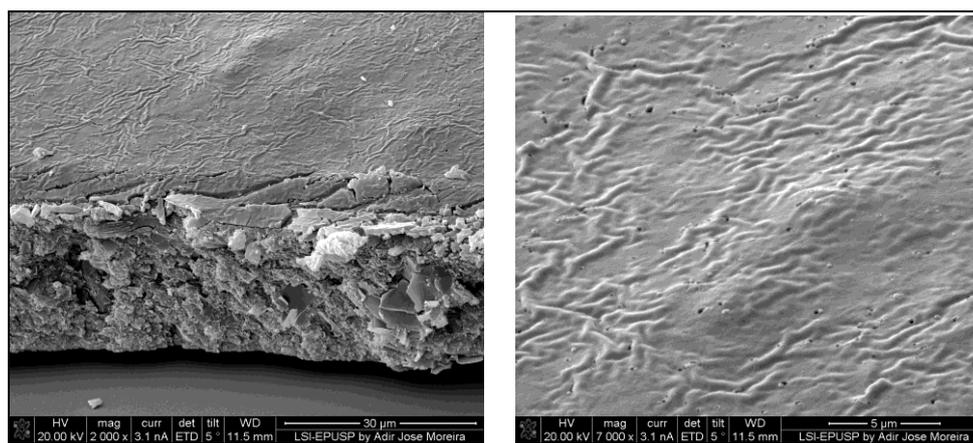


Figura 57 – Detalhes da superfície do filme de DLC depositado sobre o revestimento anticorrosivo Interzone 954 aplicado sobre uma lâmina de silício.

É necessário salientar que o processo de deposição de filmes de carbono utiliza um equipamento no qual a câmara e suporte foram desenvolvidos para a deposição sobre lâminas de silício. Como já foi mencionado, houve a necessidade de construção de um suporte refrigerado para as amostras de aço revestidas com o Interzone 954 com dimensões de 150 mm x 100 mm.

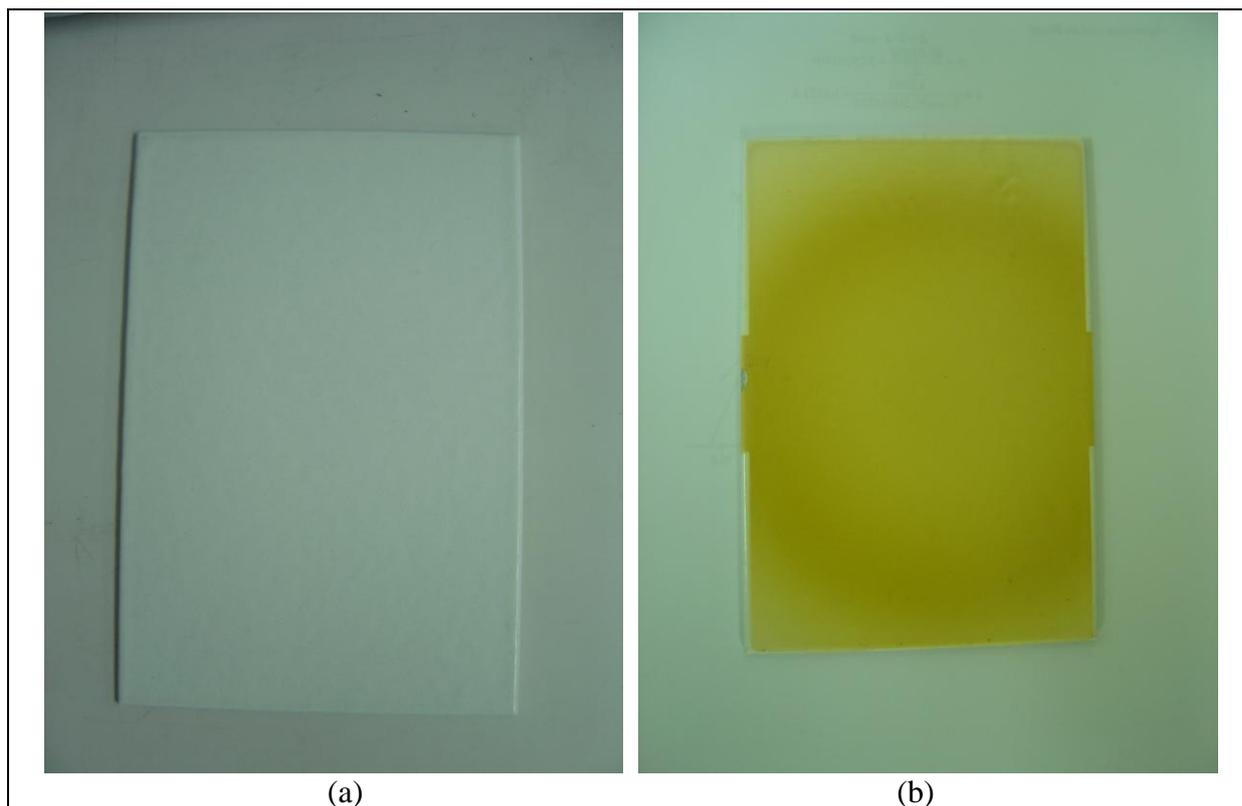


Figura 58 – Amostras com substrato de aço carbono AISI 1020 (dimensões 100x150x5 mm) revestidas por Interzone 954 (a) antes e (b) depois da deposição de carbono.

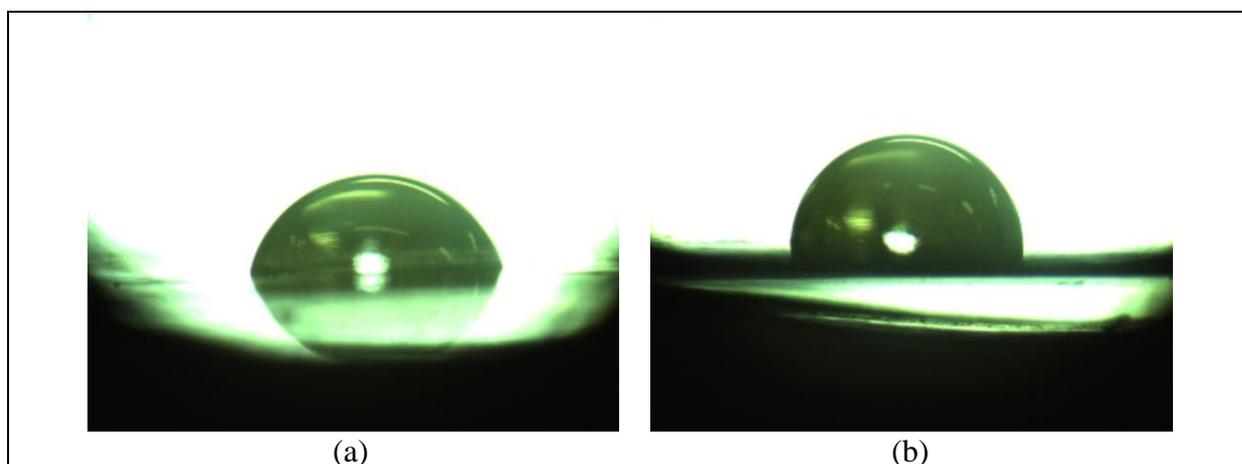


Figura 59 – Comparação entre o ângulo de contato formando entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre lâminas de silício.

Portanto, alguns resultados obtidos em amostras de aços menores não puderam ser repetidos nas amostras maiores, provavelmente devido a cobertura da área do eletrodo e a

disposição das amostras dentro do reator, podendo também estar relacionado ao tipo de suporte utilizado e à refrigeração das amostras. O ângulo de contato foi 60% maior nas amostras pequenas (20 mm x 20 mm), como se pode notar pela Figura 60 e pela Figura 61, o que indica uma necessidade de trabalhos futuros para o devido ajuste de parâmetros do processo de deposição ou de maiores adaptações no equipamento utilizado para a deposição em grandes áreas.

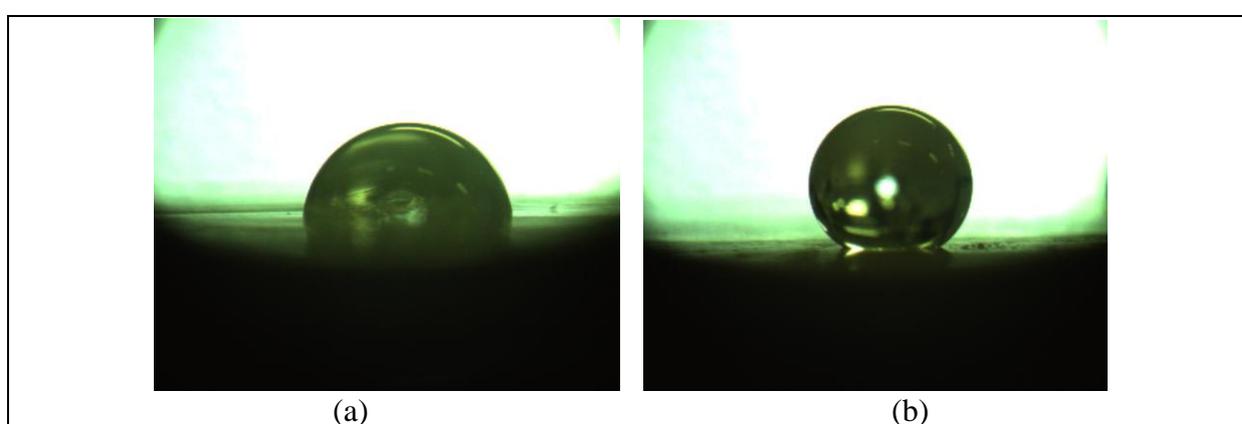


Figura 60 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre amostras de aço de 20 mm x 20 mm.

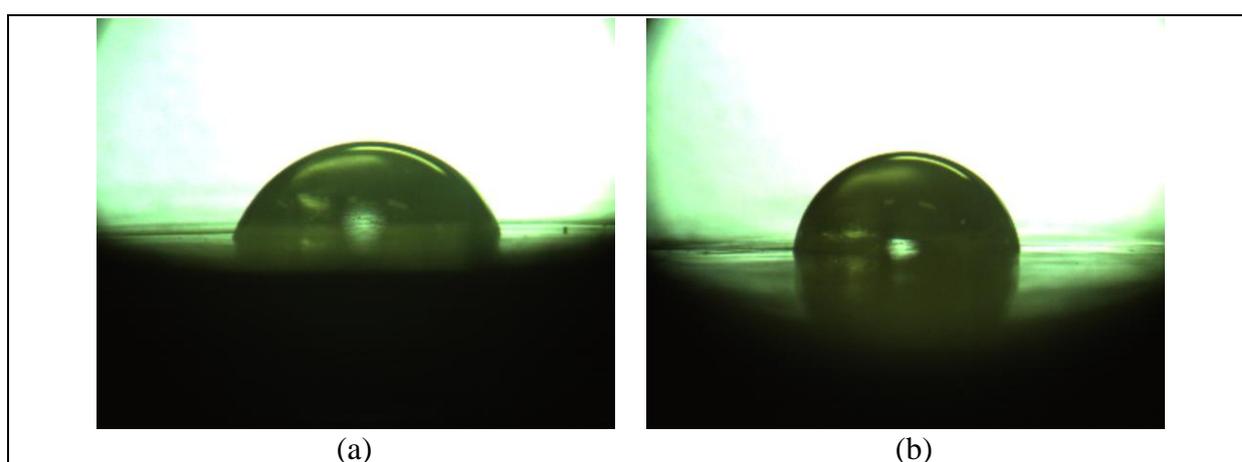


Figura 61 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) DLC sobre Interzone 954; ambos depositados sobre amostras de aço de 150 mm x 100 mm.

Na Tabela 15 são apresentados os valores médios para a medição do ângulo de contato entre a superfície de diferentes tipos de revestimentos e gotas de água deionizada. Pode-se notar que a deposição do DLC por *sputtering* aumenta o ângulo de contato de todos os tipos de superfícies. A melhoria no desempenho do revestimento comercial utilizando revestimentos de carbono ainda precisa ser aperfeiçoada. Há na literatura informações a respeito do desempenho de filmes de carbono amorfo depositados sobre aço com relação ao fenômeno da parafinação e de proteção anticorrosão.⁸⁶ Portanto, num projeto futuro serão necessários alguns ajustes nos parâmetros de deposição deste tipo de filme, e também de outros ensaios para sua comprovação.

Tabela 15 – Valores médios para o ângulo de contato entre água e diferentes superfícies.

| Revestimento | Ângulo de Contato (°)* |
|--|-------------------------------|
| Interzone 954 sobre silício | 70 |
| Interzone 954 sobre aço inoxidável | 73 |
| DLC sobre silício | 83 |
| DLC sobre Interzone 954 (silício) | 87 |
| DLC sobre Interzone 954 (aço inoxidável – 20x20mm) | 130 |
| DLC sobre Interzone 954 (aço inoxidável – 100x150mm) | 80 |

* Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor do ângulo de contato medido.

Nessa etapa do trabalho, a técnica de voltametria foi utilizada para analisar o comportamento dos filmes de DLC depositados por *sputtering* quanto à condução de íons até o substrato. Para isso foram comparados os voltamogramas obtidos para uma lâmina de silício e para uma lâmina de silício recoberta com DLC, ilustrados na Figura 62, e obtidos após 40 ciclos de estabilização.

Pode-se notar que o comportamento do filme de DLC é diferente do silício (semicondutor) que permite a passagem de corrente após aproximadamente 0,7V. O DLC apresenta condução desde o início da polarização, porém com valores de corrente reduzidos, apresentando características de material dielétrico. Essas características variam bastante conforme os parâmetros utilizados no processo de deposição do filme.

Outras amostras de filmes de DLC, produzidas com parâmetros de processo diferentes, também foram analisadas, porém o aparato construído para o suporte das amostras possui área de exposição ao eletrólito superior a 300 mm^2 (eletrodo de trabalho) e o eletrodo auxiliar tem área de aproximadamente 40 mm^2 . Portanto, há um problema nessa configuração, visto que para suportar a corrente gerada no eletrodo de trabalho (superfície da amostra), a área superficial do eletrodo auxiliar deve ser igual ou maior que a área do eletrodo de trabalho.⁸⁷ Sendo assim, para estudos futuros, uma nova célula deve ser adquirida de maneira a possibilitar a obtenção de voltamogramas mais precisos.

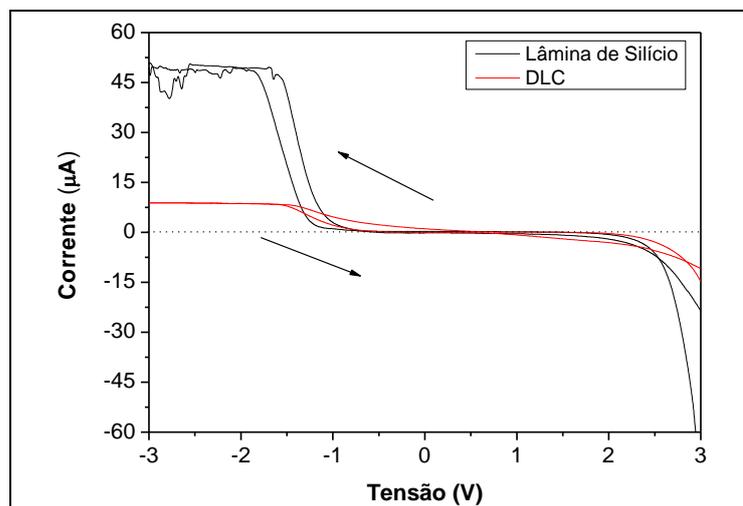


Figura 62 – Comparação de voltamogramas obtidos para a superfície da lâmina de silício e de um revestimento de DLC expostos a uma solução de H_2SO_4 .

4.5 Testes Finais

Uma vez que foi comprovada a possibilidade de modificação de revestimentos anticorrosivos comercialmente disponíveis através dos processos por plasma. A etapa final do trabalho consistiu e consistirá (trabalhos futuros) em analisar a característica auto-limpante ou de limpeza facilitada desses revestimentos, importantes para aplicações em compartimentos de armazenamento e transporte, visto que facilitam a limpeza e evitam a contaminação de

produtos. Além disso, é objetivo deste trabalho a obtenção de revestimentos anticorrosivos que minimizam a aderência da parafina nas paredes dos dutos de transporte do petróleo, evitando problemas de entupimento nas linhas.

Finalmente, há ainda a importância de se aplicar industrialmente esse tipo de tratamento por plasma. Para isso foram realizados alguns ensaios de modo a verificar a facilidade de aplicação em grandes escalas. Testes de corrosão serão realizados em um próximo projeto de modo a verificar se as características anticorrosivas do revestimento comercial foram melhoradas, mantidas ou prejudicadas.

4.5.1 Ensaio de deposição de parafina

Os testes de deposição de parafina apresentaram resultados condizentes com os resultados de ângulo de contato. Visto que as amostras com energia livre de superfície menor (fluoradas no processo de tratamento por plasma) apresentaram menor taxa de deposição de parafina, como pode ser visto através das imagens apresentadas na Figura 63, onde se nota a presença de falhas no filme de parafina depositado sobre as diferentes amostras.

As amostras com energia livre de superfície maior (caso do aço sem revestimento, do revestimento Interzone 954 e das amostras tratadas com plasma de oxigênio e argônio) apresentaram taxa de deposição da parafina similar entre si. Já as amostras fluoradas apresentaram taxas de deposição bem menores, que qualitativamente pode ser visualizado pelas retas apresentadas na Figura 64. De acordo com a literatura, o curto tempo de ensaio realizado indica que as retas apresentadas são apenas tendências de deposição inicial da parafina nas paredes do revestimento. Com o aumento do tempo de ensaio, há uma tendência na estabilização dos depósitos, visto que a corrente de fluxo pode promover suficiente força

de cisalhamento para sobrepujar as forças coesivas dos cristais de parafinas e removê-las tão rápido quanto elas se depositam.⁸⁸

Em resumo, o resultado geral dos tratamentos por plasma em revestimentos anticorrosivos é apresentado na Tabela 16. De acordo com SARACENO⁸⁶, a formação de depósitos de parafina depende de muitos fatores, como a temperatura (gradiente de temperatura), pressão (gradiente de pressão), regime de escoamento (condições de operação), composição das parafinas e as propriedades da parede do tubo; pois os cristais irão aderir à superfície do tubo gradualmente e se depositar sobre ela.^{89, 90, 91} Desta forma, os valores apresentados na Tabela 16 são qualitativos, visto que o aparato experimental montado para esse ensaio possui limitações em relação ao tempo de ensaio, impossibilitando análises mais longas do que alguns minutos. A Tabela 16 possibilita a visualização de uma tendência de antiaderência dos revestimentos tratados em plasmas ricos em flúor.



Figura 63 – Diferentes amostras após 2 minutos de processo de deposição de parafina.

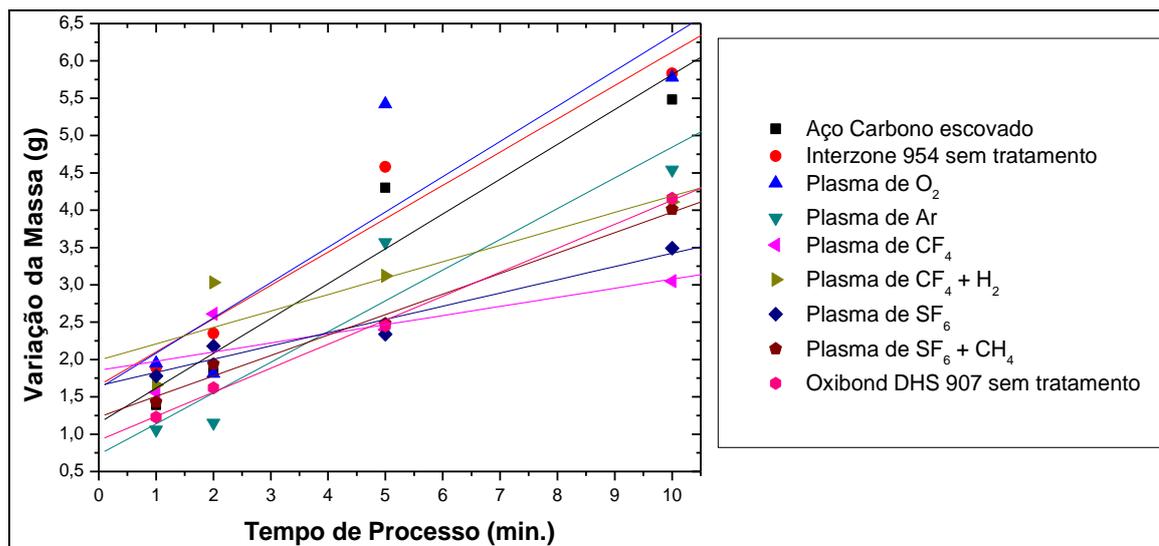


Figura 64 – Taxa de deposição de parafina em diferentes amostras.

Tabela 16 – Resumos dos resultados obtidos para diferentes tipos de processos.

| Tipo de Amostra* | Ângulo de Contato - água DI (°)** | Variação de Massa no processo de deposição de parafina (g/min) |
|---|-----------------------------------|--|
| Aço Carbono Jateado | 56 | 0,47 |
| Araldite GY 260 | 70 | - |
| Interzone 954 | 87 | 0,45 |
| Oxibond DHS 907 | 100 | 0,32 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de O ₂ | 23 | 0,47 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de Ar | 44 | 0,41 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de CF ₄ | 153 | 0,12 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de CF ₄ + H ₂ | 102 | 0,22 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de SF ₆ | 142 | 0,18 |
| Interzone 954 tratado por Plasma de SF ₆ + CH ₄ | 132 | 0,27 |
| Interzone 954 revestido por Carbono Amorfo (DLC) | 110 | - |

*filmes ou tratamentos realizados sobre camada de revestimento anticorrosivo Interzone 954 depositado sobre Aço Carbono AISI 1020.

** Incerteza de $\pm 10\%$ para o valor do ângulo de contato medido.

4.5.2 Ensaio de aplicação industrial

O processo de tratamento por plasma rico em flúor se mostrou promissor com revestimentos poliméricos do tipo epóxi, sendo assim, foram realizados alguns testes de maneira a se aplicar industrialmente esse tipo de tratamento. Para isso, foi realizado um experimento em equipamento de deposição química a vapor enriquecida por plasma (ICP-

CVD) utilizando-se um plasma de SF₆. Amostras de silício recobertas com o revestimento polimérico anticorrosivo Interzone 954 foram submetidas a diferentes condições de tratamentos superficiais por plasma. Como o equipamento é composto por um tubo, as amostras foram posicionadas dentro do tudo (reator) e o plasma foi gerado apenas na região de entrada dos gases. Dessa maneira foi possível verificar a possibilidade de se efetuar o tratamento dos revestimentos de dutos com o plasma gerado remotamente. Porém os resultados obtidos não atingiram essa necessidade. Somente as amostras que estavam dentro da região compreendida pelo plasma obtiveram melhorias consideráveis em sua proteção anticorrosiva.

Os resultados das medições dos ângulos de contato das amostras são apresentados na Tabela 17. O tratamento das amostras comprovou que, para a região não exposta diretamente ao plasma, não há melhora na capacidade de proteção das amostras, visto que o ângulo de contato para essas amostras se mostrou inalterado, como pode ser visto na Figura 65, Figura 66 e na Figura 67. Porém, a repetição deste tipo de análise em condições otimizadas pode alterar os resultados obtidos, uma vez que a superfície das amostras poderia estar diretamente em contato com o fluxo de espécies reativas do plasma, quando as mesmas são retiradas da região do plasma pelo sistema de vácuo; ou ainda, no caso de tubulações, a própria parede do duto pode ter um potencial aplicado de modo a se atrair as espécies reativas à sua superfície.

Tabela 17 – Valores médios para o ângulo de contato (água) de diferentes superfícies.

| Revestimento | Ângulo de Contato (°)* |
|---|-------------------------------|
| Interzone 954 sobre silício | 70 |
| Interzone tratado por plasma de SF ₆ (dentro do plasma) | 102 |
| Interzone tratado por plasma de SF ₆ (fim da região do plasma) | 92 |
| Interzone tratado por plasma de SF ₆ (fora do plasma) | 69 |

* Incerteza de ± 10% para o valor do ângulo de contato medido.

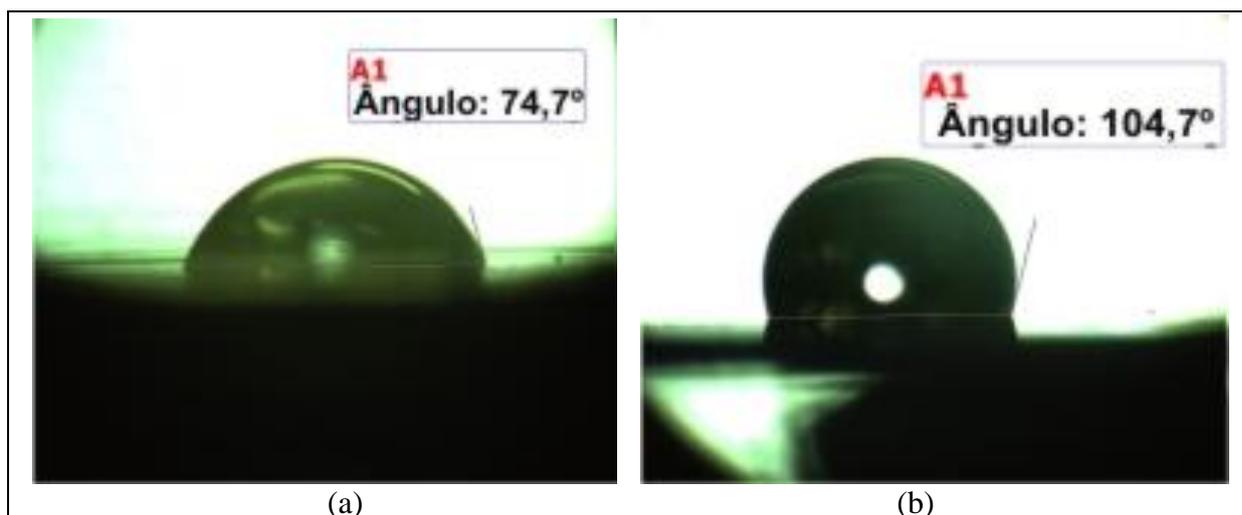


Figura 65 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada na região do plasma de SF_6 no ICP-CVD.

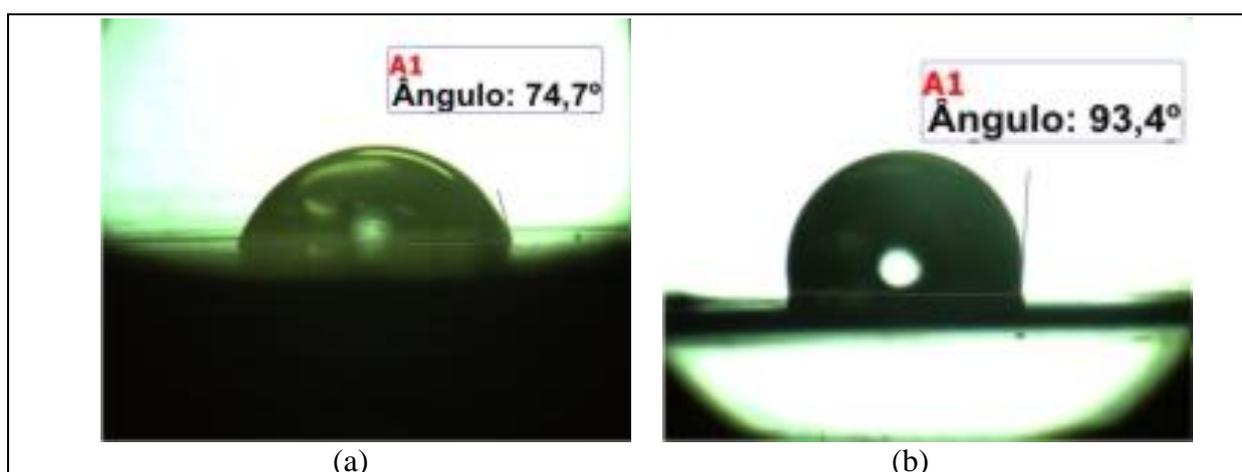


Figura 66 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada no limite da região do plasma de SF_6 no ICP-CVD.

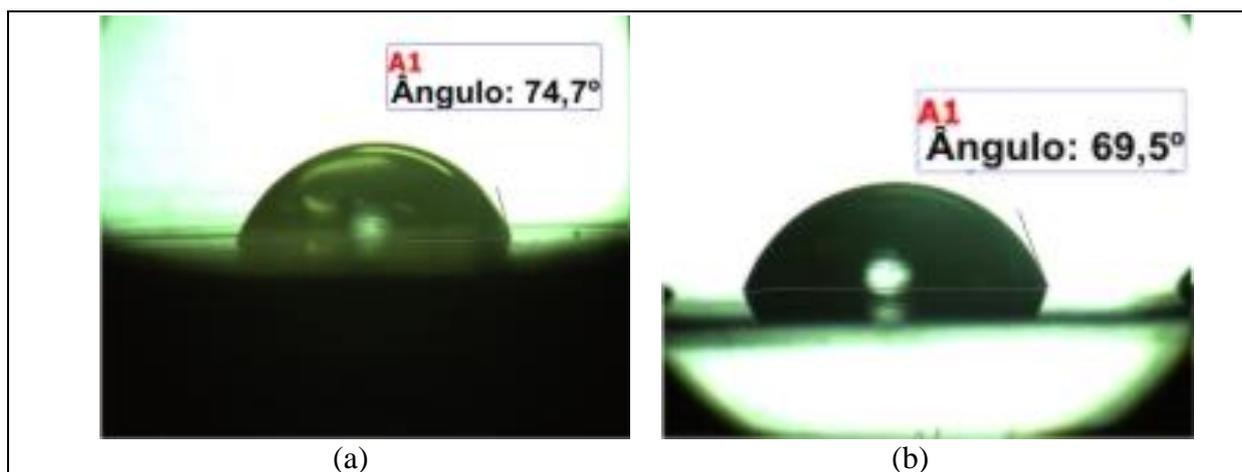


Figura 67 – Comparação entre o ângulo de contato formado entre uma gota de água e a superfície dos revestimentos (a) Interzone 954 e (b) superfície do revestimento Interzone 954 tratada fora da região do plasma de SF₆ no ICP-CVD.

5 CONCLUSÕES

Os processos de deposição e modificação de superfícies por plasma foram desenvolvidos com o objetivo de alterar a superfície de polímeros para aplicações eletroquímicas, incluindo os revestimentos anticorrosivos com características antiaderentes. Os principais resultados obtidos possibilitam a criação de um revestimento que combine alta aderência à superfície do aço e baixa tensão superficial, devido à criação de uma camada com alta concentração de flúor. Como a necessidade é alterar apenas a superfície do revestimento anticorrosivo, utiliza-se uma quantidade pequena de reagentes. O processo produziu um revestimento antiaderente, diminuindo a taxa de deposição da parafina no revestimento tratado.

Os processos por plasma abordados neste trabalho constituem uma importante tecnologia para a criação e modificação de revestimentos anticorrosivos, pois envolvem o chamado plasma frio, ou plasma não-térmico, visto que as reações envolvidas ocorrem a baixas temperaturas, ou até mesmo à temperatura ambiente, o que evita a degradação térmica do material tratado.

A medição do ângulo de contato com água deionizada foi utilizada para verificar a energia de superfície das amostras produzidas. Diferentes tipos de processos por plasma levaram a diferentes resultados. Como já era esperado, os tratamentos superficiais baseados na fluoração, ou a deposição de um filme rico em flúor sobre o revestimento anticorrosivo levaram a valores de ângulo de contato mais elevados em até 76%, ou seja, diminuiu a energia superficial do revestimento anticorrosivo comercial, o que provavelmente aumenta a sua performance anticorrosiva, fato este que poderá ser avaliado num trabalho futuro, através de ensaios acelerados, como por exemplo, a espectroscopia de impedância eletroquímica, a voltametria cíclica e/ou a exposição em névoa salina.

Os testes de deposição de parafina apresentaram resultados condizentes com os resultados de ângulo de contato. Visto que as amostras com energia livre de superfície menor (fluoradas no processo de tratamento por plasma) apresentaram uma diminuição na taxa de deposição de parafina de até 73%. As amostras com energia livre de superfície maior (caso do aço sem revestimento, do revestimento Interzone 954 e das amostras tratadas com plasma de oxigênio e argônio) apresentaram taxa de deposição da parafina similar entre si.

A deposição de um filme amorfo de carbono também diminuiu a energia superficial do revestimento anticorrosivo, sendo assim, espera-se um comportamento semelhante aos revestimentos fluorados. Segundo alguns estudos prévios, o revestimento de carbono amorfo diminuiria a aderência de parafina na superfície dos dutos de petróleo, porém mais estudos são necessários para este tipo de filme. No geral, concluiu-se que os revestimentos fluorados diminuem a interação química do duto com ambientes agressivos aumentando a performance anticorrosiva do revestimento comercial e diminuindo a possibilidade de entupimento do duto devido à formação de parafina nas suas paredes, ou na pior das hipóteses, aumento do tempo entre as limpezas internas para a retirada da parafina.

Portanto, pode-se concluir que o controle dos parâmetros desses processos altera as características finais dos materiais, possibilitando a obtenção de superfícies com características hidrofóbicas/hidrofílicas e filmes capazes de resistir a ambientes agressivos devido a sua característica anticorrosiva. Dessa maneira são geradas condições de controle de processo onde a fabricação de novos revestimentos pode melhorar a eficiência do transporte de petróleo por dutos, e, além disso, os revestimentos anticorrosivos comerciais podem ter seu desempenho melhorado.

6 TRABALHOS FUTUROS

O processo de tratamento por plasmas ricos em flúor mostrou-se promissor com revestimentos poliméricos do tipo epóxi. Porém a intenção inicial de se tratar a superfície de amostras não diretamente expostas ao plasma, o que facilitaria a sua aplicação em campo, não foi atingida. Existem outras possibilidades de aplicação da tecnologia desenvolvida neste projeto, e soluções para formação do ambiente reativo do plasma diretamente no interior de dutos e compartimentos selados.⁹² Para trabalhos futuros, há ainda a necessidade de ensaios em campo para aplicação desta tecnologia.

A deposição de um filme amorfo de carbono também diminuiu a energia superficial do revestimento anticorrosivo, sendo assim, espera-se um comportamento semelhante aos revestimentos fluorados. Novos estudos são necessários para a verificação do desempenho deste tipo de filme, visto que estes apresentam características diversas quando alterados os parâmetros do processo de deposição.

O estudo dos impactos ambientais referentes à utilização de gases considerados responsáveis pelo efeito estufa nos processos de tratamento por plasma são complexos e tratado pela literatura científica de maneira superficial. O protocolo de Kyoto impõe um limite para a emissão desses gases na atmosfera e ambos os gases utilizados nesse projeto (SF_6 e CF_4) são considerados problemáticos. Em estudos futuros, há a necessidade de se comparar os efeitos danosos à natureza causados pelos processos de plasma com outros tipos de tratamentos superficiais em revestimentos anticorrosivos, bem como a utilização de revestimentos tóxicos, como por exemplo, alguns revestimentos metálicos contendo chumbo ou cromo hexavalente (VI), que além de envolver questões ambientais, são prejudiciais à saúde.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ ROBERTSON, J. **Hard amorphous (diamond-like) carbons**. Progress in Solid State Chemistry. v.21, p.199-333, 1991.

² CAPOTE, G. et. al. **Amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD: influence of the substrate temperature on film growth and microstructure**. Journal of Non-Crystalline Solids. v.338-340, p.503-508, 2004.

³ MOURGUES, A. et. al. **Modelling of gas permeability for membranes prepared by PECVD**. Journal of Membrane Science. v.262, p.42-48, 2005.

⁴ KIM, J.-D. et. al. **Characteristics and high water-repellency of a-C:H films deposited by r.f. PECVD**. Surface and Coatings Technology. v.162, p.135-139, 2003.

⁵ WOLF, S.; TAUBER, R. N. **Silicon Processing for the VLSI Era**. Vol.1 e Vol. 2, Process Technology. Lattice Press, California, 1986.

⁶ NUNES, A. M. **Corrosão por plasma de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologias MENS e CMOS**. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas - SP, 2005.

⁷ SILVERMAN, P. J. **The Intel Lithography Roadmap**. Intel Technology Journal, v.06, p.55-61, 2002.

- ⁸ HYNES, A. M. et. al. **Recent advances in silicon etching for MEMS using the ASE process.** Sensors and Actuators. v.74, p.13-17, 1999.
- ⁹ OEHRLEIN, G. S.; REMBETZKI, J. F. **Plasma-based Dry Etching Techniques in Silicon Technology.** IBM RC 16798, 1991.
- ¹⁰ HAMDY, A, S. et. al. **Corrosion protection of AA6061 T6 by fluoropolymer coatings in NaCl solution.** Surface and Coatings Technology. v.155, p.176-183, 2002.
- ¹¹ SCHEIRS, J. **Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications.** Wiley Polymer Science, Chichester, 1997.
- ¹² KHARITONOV, A. P. et. al. **Direct fluorination—Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles.** Journal of Fluorine Chemistry. v.126, p.251-263, 2005.
- ¹³ IKEGAME,T.; MURAHARA, M. **ArF Excimer Laser and Xe2 Excimer Lamp Induced Photochemical Fluorination of Polyimide Film.** Plasma Deposition and Treatment of Polymers, MRS Symposium Proceedings, v.544, p.227,232, 1998.
- ¹⁴ WOCHNOWSKI, C. et. al. **UV-laser-assisted fluorination of polymers.** Materials Letters. V.61, p.1046-1049, 2007.

- ¹⁵ FRIEDRICH, J. F. et. al. **Barrier properties of plasma and chemically fluorinated polypropylene and polyethyleneterephthalate.** Surface and Coatings Technology. v.74-75, p.910-918, 1995.
- ¹⁶ KASEMURA, T. et. al. **Surface modification of epoxy resin with fluorine-containing methacrylic ester copolymers.** Journal of Applied Polymer Science. v.47, p.2207-2216, 1993.
- ¹⁷ CHAN, C.-M. **Polymer surface modification and characterization.** Hanser Publishers, Munich, 1994.
- ¹⁸ d'AGOSTINO, R. et. al. **Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF₄-H₂, CF₄-C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂.** Journal of Applied Physics. v.54, p.1284-1288, 1983.
- ¹⁹ LOH, I. H. et. al. **Surface modifications of polymers with fluorine-containing plasmas: Deposition versus replacement reactions.** Polymer Engineering & Science. v.27, p.861-868, 1987.
- ²⁰ LETTINGTON, A. H. **Applications of diamond-like carbon thin films.** Carbon, v.5-6, no.36, p.555-560, 1998.

²¹ MANSANO, R. D. **Estudo e desenvolvimento de processos de deposição por plasma de filmes de carbono amorfo hidrogenados (diamond-like carbon)**. Tese apresentada para a obtenção do título de Livre Docente junto ao Departamento de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

²² CLAUSING, R. I. E. **Diamond and diamond-like films and coating**. New York Plenum Press, v. 266, 1991.

²³ ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Materials Science and Engineering, Reports: A Review Journal, v.R37, p.129-281, 2002.

²⁴ INAGO, M. **Carbon: materials structure, texture and intercalation**. Solid State Ionics, v.86-88, p.833-839, 1996.

²⁵ MARSH, H. **Sciences of carbon materials**. Carbon, v.39, p.957-960, 2001.

²⁶ LIFSHITZ, Y. **Diamond-like carbon present status**. Diamond and Related Materials, v.8, p.1659-1676, 1999.

²⁷ GRILL, A. **Diamond-like carbon: state of the art**. Diamond and Related Materials, v.8, p.428-434, 1999.

²⁸ TZENG, S. S. **Mechanical behavior of two-dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers**. Carbon, v.37, p.2011-2019, 1999.

- ²⁹ CHOI, S. S. et. al. **Deposition of diamond-like carbon films by plasma enhanced chemical vapor deposition.** Materials Science and Engineering, v.B46, p.133-136, 1997.
- ³⁰ SUN, Z. et. al. **Morphological features of diamond films grown on diamond-like carbon films synthesized from polymer by chemical vapor deposition.** Journal of Crystal Growth, v.173, p.402-407, 1997.
- ³¹ SUN, Z.; SHI, X.; LIU, E. **High rate deposition of diamond-like carbon films by magnetically enhanced plasma CVD.** Thin Solid Films, v.355-356, p.145-150, 1999.
- ³² VENCAMMEM, K. et. al. **A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films.** Surface and Coatings Technology, v.133-134, p.466-472, 2000.
- ³³ SANCHEZ-LOPEZ, J. C. et. al. **Diamond-like carbon prepared by high density plasma.** Diamond and Related Materials, v.9, p.638-642, 2000.
- ³⁴ KUMAR, S. et. al. **Versatile microwave PECVD technique for deposition of DLC and their ordered carbon nanostructures.** Vacuum, v.63, p.433-439, 2001.
- ³⁵ FEDOSENKO, G. et. al. **Pulsed PECVD deposition of diamond-like carbon films.** Diamond and Related Materials, v.11, p.1047-1052, 2002.
- ³⁶ BAN, M. et. al. **Diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma chemical vapor deposition.** Diamond and Related Materials, v.11, p.1353-1359, 2002.

- ³⁷ WEBB, R. P. et. al. **The formation of diamond-like carbon films due to molecular impacts on graphite.** Diamond and Related Materials, v.7, p.1163-1166, 1998.
- ³⁸ KORMNINO, P. et. al. **Crystalline structures of carbon complexes in amorphous carbon films.** Diamond and Related Materials, v.9, p.703-706, 2000.
- ³⁹ KULIKOVSKY, V. et. al. **Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering.** Diamond Related Materials, v.10, p.1076-1081, 2001.
- ⁴⁰ WALTER, K. C. et. al. **Characterization and performance of diamond-like carbon films synthesized by plasma and ion-beam-based technique.** Surface & Coatings Technology, v.74-75, p.734-738, 1995.
- ⁴¹ AVASTHI, D. K. **Effects and uses of ion beams with diamond, DLC and fullerenes films.** Pergamon Vacuum, v.47, no.11, p.1249-1258, 1996.
- ⁴² LACERDA, R. G. et. al. **On the structure of argon assisted amorphous carbon films.** Diamond and Related Materials, v.9, p.796-800, 2000.
- ⁴³ GIELEN, J. W. A. M.; SANDEN, M. C. M.; SCHRAM, D. C. **Deposition of amorphous carbon layers from C₂H₂ and CF₄ with an expanding thermal arc plasma beam set-up.** Thin Solid Films, v.271, p.56-63, 1995.

- ⁴⁴ HAKOVIRTA, M.; TIAINEM, V. M.; PEKKO, P. **Techniques for filtering graphite macroparticles in the cathodic vacuum arc deposition of tetrahedral amorphous carbon films.** Diamond and Related Materials, v.8, p.1183-1192, 1999.
- ⁴⁵ WANG, D. Y.; CHANG, C. L.; HO, W. Y. **Characterization of hydrogenfree diamond-like carbon films deposited by pulsed plasma technology.** Thin Solid Films, v.355-356, p.246-251, 1999.
- ⁴⁶ SMITH, J. A. et. al. **On the mechanism of CH₃ radical formation in hot filament activated CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ gas mixtures.** Diamond Related Materials, v.10, p.358-363, 2001.
- ⁴⁷ McCONNELL, M. L. et. al. **High pressure diamond and diamond-like carbon deposition using a microwave CAP reator.** Diamond and Related Materials, v.11, p.1036-1040, 2002.
- ⁴⁸ SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. **Synthetic diamond emerging CVD, Science and Technology.** John Willey & Sons, 1993.
- ⁴⁹ WASA, K. **Handbook of sputter deposition technology principles technology and applications.** Noyes Publications, 1992.
- ⁵⁰ BRAUN, A. E. **Sputtering targets adapt to new materials and shrinking architectures,** Semiconductor International, p.127-134, 1998.

- ⁵¹ DENG, J.; BRAUN, M. **DLC multiplayer coating for wear protection**. Diamond and Related Materials, v.4, p.936-943, 1995.
- ⁵² REISEL, G. et. al. **DLC for tools protection in warn massive forming**. Diamond and Related Materials, v.12, p.1024-1029, 2003.
- ⁵³ JARRAT, M. et. al. **An improved diamond-like carbon coating with exceptional wear properties**. Diamond and Related Materials, v.12, p.1003-1007, 2003.
- ⁵⁴ SEMIKINA, T. V.; SHMYRYEVA, A. N. **Optical, anti-reflective and protective properties of diamond and diamond-like carbon films**. Diamond and Related Materials, v.11, p.1329-1331, 2002.
- ⁵⁵ KUTSAY, O. M. et. al. **Diamond-like carbon films in multilayered interference coatings for IR optical elements**. Diamond and Related Materials, v.10, p.1846-1849, 2001.
- ⁵⁶ NOVIKOV, N. V.; GONTAR, A. G.; KHANDOZHKO, S. I. **Protective diamond-like coatings for optical materials and eletronics devices**. Diamond and Related Materials, v.9, p.792-795, 2000.
- ⁵⁷ GOGLIA, P. R et. al. **Diamond-like carbon applications in high density hard discs recording heads**. Diamond and Related Materials, v.10, p.271-277, 2001.

- ⁵⁸ KUMAR, S. et. al. **Diamond-like carbon films with extremely low stress**. Thin Solid Films, v.346, p.130-137, 1999.
- ⁵⁹ PIERSON, H. O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications**. Noyes Publications, 1992.
- ⁶⁰ TODA, N. **Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystals**. Journal of Crystal Growth, v.178, p.785-794, 1997.
- ⁶¹ ESTEVE, J. **Diamond and diamond-like carbon films**. Vacuum, v.52, p.133-139, 1999.
- ⁶² VERCAMMEN, K. et. al. **A comparative study of state-of-art diamond-like carbon films**. Surface & Coatings Technology, v.133-134, p.466-472, 2000.
- ⁶³ BENEDIKT, J. et. al. **Plasma chemistry during the deposition of a-C:H films and its influence on film properties**. Diamond and Related Materials, v.12, p.90-97, 2003.
- ⁶⁴ GRILL, A. **Electrical and optical properties of diamond-like carbon**. Thin Solid Films, v.355-356, p.189-193, 1999.
- ⁶⁵ GRILL, A. **Amorphous carbon based materials as the interconnect dielectric in ULSI chips**. Diamond and Related Materials, v.10, p.234-239, 2001.

⁶⁶ ALI, A.; HIRAKURI, K. K.; FRIEDBACHER, G. **Roughness and deposition mechanism of DLC films prepared by r.f. plasma glow discharge.** Vacuum, v.51, no.3, p.363-368, 1998.

⁶⁷ PENG, X. L.; BARBER, Z. H.; CLYNE, T. W. **Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques.** Surface & Coatings Technology, v.138, p.23-32, 2001.

⁶⁸ AHN, H. S. et. al. **Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings.** Wear, v.249, p.617-625, 2001.

⁶⁹ ELINSON, V. M. et. al. **Barrier properties of carbon films deposited on polymer-based devices in aggressive environments.** Diamond and Related Materials, v.8, p.2103-2109, 1999.

⁷⁰ GRILL, A. **Electrical and optical properties of diamond-like carbon.** Thin Solid Films, v.355-356, p.189-193, 1999.

⁷¹ VENKATESAN, R. et. al. **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions.** Chemical Engineering Science, v.60, p.3587 – 3598, 2005.

⁷² BALDOTTO, H. A. **Avaliação da temperatura de início de aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado.** Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense para obtenção do título de Mestre, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, 2004.

⁷³ SWAIN, P.S.; LIPOWKSY, R. **Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws.** Langmuir. v.14, p.6772-6780, 1998.

⁷⁴ MA, K.-X; et. al. **Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide.** Thin Solid Films, v.371, p.140-147, 2000.

⁷⁵ SELL, P. J.; NEUMANN, A. W. **The Surface Tension of Solids.** Angewandte Chemie, v.78, p.321-331, 1966.

⁷⁶ API – American Petroleum Institute. **API 5 – Specification For Line Pipe.** 42^a ed., 2000.

⁷⁷ SIS – Swedish Standards Institute. 055900 – **Surface preparation standard for painting steel surface.** SIS, 1967.

⁷⁸ SANTO, J. S. T.; FERNANDES, A. C.; GIULIETTIB. M. **Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v.45, p.47- 60, 2004.

⁷⁹ CABANILLAS, J. L. P. **Deposição de Parafina em Escoamento Laminar na Presença de Cristais em Suspensão.** Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre junto ao Departamento de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006.

⁸⁰ JAMBUNATHAN, K. et. al. **Scanning electrochemical microscopy of hydrogen electro-oxidation. Rate constant measurements and carbon monoxide poisoning on platinum.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v.500, p.279-289, 2001.

⁸¹ OWENS, D. K.; WENDT, R. C. **Estimation of the surface free energy of polymers.** Journal of Applied Polymer Science. v.13, p.1741-1747, 1969.

⁸² JIN, F.-L.; KIM, H.-Y.; PARK, S.-J. **Effect of fluorine functional groups on surface and mechanical interfacial properties of epoxy resins.** Journal of Fluorine Chemistry, v128,p.184-189, 2007.

⁸³ RAGHAVANPILLAI, A. et. al. **Hydrophobic and oleophobic surface modification using fluorinated bis-urea and bis-amide gelators.** Journal of Fluorine Chemistry, v.130, p.410-417, 2009.

⁸⁴ TANG, W. et. al. **Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating materials.** European Polymer Journal, v.46, p.506-518, 2010.

- ⁸⁵ KIURU, M. ALAKOSKI, E. **Low sliding angles in hydrophobic and oleophobic coatings prepared with plasma discharge method.** Materials Letters, v.58, p.2213-2216, 2004.
- ⁸⁶ SARACENO, A. S. P. **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru.** Dissertação de Mestrada do Programa de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- ⁸⁷ BAS Electrochemistry Products. **FAQ: EC Electrodes.** Disponível online em: <http://www.basinc.com/products/ec/faqe.html#Aux> na data 11-01-2009.
- ⁸⁸ MISRA, S. et. al. **Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: a Review,** SPE Production & Facilities. v.10, p.50-54, 1995.
- ⁸⁹ TINSLEY, J. F.; PRUD'HOMME, R. K. **Deposition apparatus to study the effects of polymers and asphaltenes upon wax deposition.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v.72, p.166-174, 2010.
- ⁹⁰ AKBARZADEH, K.; ZOUGARI, M. **Introduction to a Novel Approach for Modeling Wax Deposition in Fluid Flows. 1.Taylor-Couette System.** Industrial & Engineering Chemistry Research. V.47, p.953-963, 2008.
- ⁹¹ EDMONDS, B. et. at. **Simulating Wax Deposition in Pipelines for Flow Assurance.** Energy & Fuels, v.22, p.729-741, 2008.

⁹² Petrobras. PI 05012392: **Equipamento para Aplicação de um Revestimento por Plasma na Superfície de um Substrato Tubular e Substrato Tubular assim Revestido.**

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Esse projeto foi executado no laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP pela Divisão de Microsistemas Integrados, sob a supervisão do Professor Ronaldo Domingues Mansano. A participação em eventos, como conferências, congressos e workshops tiveram como objetivo a atualização sobre os temas e tecnologias existentes na área abordada pelo projeto e a divulgação dos resultados obtidos para a comunidade científica e industrial.

Durante o período abordado por este projeto houve participação dos seguintes eventos:

- Workshop de Revestimento e Proteção Catódica para Dutos e Equipamentos promovido pela Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) – São Paulo – São Paulo.
- Congresso Ibero-Americano de Inovação Tecnológica e Áreas Estratégicas com participação e apresentação oral no II Workshop em Nanotecnologia e Computação Inspirada na Biologia promovido pela PUC do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro.
- The International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSmat 2007) com participação e apresentação oral e poster no Symposium of Nanotechnology Approaches, Nanomaterials and Thin Films for Energy Technologies em Algarve – Portugal.
- XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (ENFMC) com participação e apresentação oral no Simpósio de Superfícies e Filmes Finos em São Lourenço – Minas Gerais.

- VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) com participação e apresentação oral no Simpósio de Materiais Nanoestruturados: síntese e caracterização de materiais com propriedades únicas em Natal – Rio Grande do Norte.
- 10º Congresso Internacional de Tintas (ABRAFATI 2007) com participação e apresentação de palestra em São Paulo – São Paulo.
- 9th Brazilian Meeting on Plasma Physics com participação e apresentação oral promovido pela Sociedade Brasileira de Física (SBF) em São Pedro – São Paulo.
- 15th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM) com participação e apresentação de poster em Buenos Aires – Argentina.
- The International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSmat 2008) com participação e apresentação de poster em Barcelona – Espanha.
- VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) com participação e apresentação de pôster no Guarujá – São Paulo.
- International Conference on Processing & Manufacturing Of Advanced Materials 2009 com participação e apresentação oral em Berlim – Alemanha.
- Fifth International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications (AES – ATEMA'2010) com participação e apresentação oral em Montreal/Quebec – Canadá.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E PRÊMIOS

Este projeto gerou um pedido de patente sobre propriedade intelectual (em andamento), e foi vencedor do Prêmio Inventor 2010 da Petrobras, prêmio este que reconhece inovações de pesquisadores da Petrobras e de universidades, empresas parceiras e fornecedores, que tenham resultado em depósitos de patentes.

Além disso, o projeto culminou na publicação de dez resumos e um artigo completo em anais dos congressos citados anteriormente, e ainda três artigos completos em periódicos científicos internacionais.

- POLAK, P. L.; MOUSINHO, A. P.; ORDONEZ, N.; ZAMBOM; L. S. MANSANO, R. D. **Deposition of polymeric perfluored thin films in proton ionic membranes by plasma processes.** Applied Surface Science, v.254, p.173–176, 2007.
- POLAK, P. L.; LACHTERMACHER, M. G.; MANSANO, R. D. **Improved moisture and hydrocarbons barrier of epoxy resin-based coating.** International Journal of Surface Science and Engineering, v.2, p.480-487, 2008.
- POLAK, P. L.; MANSANO, R. D.; SILVA, R. A.; SILVA, I. P.; RIBEIRO, M. C. **Physical Characterization of Plasma Deposited Polymeric Proton Exchange Membrane used in Fuel Cells.** Materials Science Forum, v.638-642, p.1158-1163, 2010.