

USO DE JATO DE PLASMA A PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA REALIZAR MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

Arlindo Balbino do Nascimento Neto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

abneto_engmec@yahoo.com.br

Ivan Alves de Souza

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

ivan.alves.souza28@gmail.com

Cleopatra Aquino Fernandes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Odontologia, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

Cleopatrafernandes@yahoo.com.br

Ricardo Alexsandro de Medeiros Valentim

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

ricardo.valentim@ufrnet.br

Karilany Dantas Coutinho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

karilany@ufrnet.br

Custódio Leopoldino de Brito Guerra Neto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Biomédica, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, Brasil. CEP: 59072-970.

custodioguerra@yahoo.com.br

RESUMO

Pesquisas na busca por materiais com melhor desempenho para aplicações biomédicas são constantes. Assim, estudos recentes buscam o desenvolvimento de novas técnicas para modificações de superfícies. O plasma a baixa pressão vem se destacando pela sua versatilidade e por ser ambientalmente correto, obtendo-se bons resultados na modificação das propriedades físico-químicas dos materiais. Porém, esta técnica necessita de um sistema de vácuo de alto custo e não é capaz de gerar modificações superficiais em regiões pontuais. Além disso, limita seu uso em materiais poliméricos e termosensíveis, devido às altas temperaturas do processo. Diante disso, foram criadas novas técnicas capazes de gerar um plasma frio a pressão atmosférica (APPJ). Com o objetivo de realizar tratamentos superficiais em biomateriais em regiões pontuais, foi construído um protótipo capaz de gerar um jato de plasma frio. O protótipo gerador de plasma consiste em uma fonte de alta tensão, um braço suporte, um porta amostra e uma ponteira por onde passa o argônio ionizado. Dentro desta ponteira existe um tubo dielétrico e dois eletrodos. Tratou-se disco de titânio grau II polido e verificou-se modificações superficiais do titânio. Para verificar o

comprimento dos jatos foi utilizado o software Image Pro Plus. As modificações na superfície do titânio foram verificadas por microscopia óptica (MO) e de força atômica (MFA). Foi possível concluir que o jato de plasma próximo à temperatura ambiente e a pressão atmosférica foi capaz de provocar modificações superficiais no titânio.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma DBD, Plasma atmosférico, Plasma frio, Tratamento de biomateriais e Modificações superficiais de Titânio.

USE OF THE ATMOSPHERIC PLASMA JET FOR SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM

OBSTRACT

Research for better performance materials in biomedical applications are constants. Thus recent studies aimed at the development of new techniques for modification of surfaces. The low pressure plasma has been highlighted for its versatility and for being environmentally friendly, achieving good results in the modification of physic chemical properties of materials. However, it is requires an expensive vacuum system and cannot able to generate superficial changes in specific regions. Furthermore, it is limits their use in polymeric materials and sensitive terms due to high process temperatures. Therefore, new techniques capable of generating cold plasma at atmospheric pressure (APPJ) were created. In order to perform surface treatments on biomaterials in specific regions was built a prototype capable of generating a cold plasma jet. The prototype plasma generator consists of a high voltage source, a support arm, sample port and a nozzle through which the ionized argon. The device was formed to a dielectric tube and two electrodes. The disc of titanium was polished and there was a surface modification. The surface modifications of titanium were analyzed. The energy consumed during the discharges was observed by the Lissajous figure method. The length of the jets was realized with Image Pro Plus software. The modifications of the titanium surfaces were observed by optical microscopy (OM) and atomic force microscopy (AFM). It was concluded that the plasma jet near room temperature and atmospheric pressure was able to cause modifications in titanium surface.

KEYWORDS: Plasma DBD, atmospheric plasma, cold plasma, biomaterials treatment and surface modification of titanium.

USO DE JATO DE PLASMA A PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA REALIZAR MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

INTRODUÇÃO

Pesquisas na busca por materiais de melhor desempenho para aplicações biomédicas são constantes. Assim, estudos recentes têm como objetivo o desenvolvimento de novas técnicas para modificações de superfície. As pesquisas na área de plasma em baixa pressão vêm se destacando pela sua versatilidade e por ser ambientalmente correta, obtendo-se bons resultados na modificação das propriedades físico-químicas de materiais (Alves Jr et al., 2005). Porém, esta técnica necessita de um sistema de vácuo de alto custo e complexo (Li et al., 2013).

Diante disso, foram desenvolvidos vários dispositivos geradores de jatos de plasma a pressão atmosférica (APPJ) capazes de promover modificação em materiais termosensíveis e não termosensíveis (Mariotti e Sankaran, 2010; Lu, Laroussi e Puech, 2012). Entre elas, podemos destacar quatro categorias, jato sem dielétrico (SD), jato em descarga por barreira dielétrica (DBD), jato DBD-like e jato com simples eletrodo (SE) (Lu, Laroussi e Puech, 2012).

Dentre elas, a técnica com configuração DBD e DBD-like se destacam em aplicações biomédicas por operar com descargas uniformes e temperatura próxima à ambiente (Park et al., 2012). Isso se deve ao fato de que o plasma formado não está em equilíbrio termodinâmico. Embora, a temperatura eletrônica seja alta, a temperatura média do gás é próxima da temperatura ambiente (300K) (Choi et al., 2009). Dessa forma, a maior parte da energia fornecida ao plasma é usada para produzir uma alta densidade de espécies quimicamente reativas (Hong et al., 2013). Assim pode-se, modificar e esterilizar uma superfície sem alterar a estrutura interna dos materiais (Santos, 2010). Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de se produzir o plasma em forma de jato, capaz de realizar, pontualmente, o tratamento da superfície de forma eficiente, reduzindo desperdícios de energia (Kogelschatz, 2003).

A técnica DBD trabalha com pulsos de voltagem na faixa de 5 a 40 kV e frequências entre 0,05 a 80 kHz (Eliasson e Kogelschatz, 1991; Napartovich, 2001), aplicada entre dois eletrodos onde pelo menos um é revestido com material dielétrico (Lu, Laroussi e Puech, 2012). No momento em que a tensão de ruptura é alcançada, várias micro descargas se distribuem na superfície do dielétrico dando origem ao plasma DBD, em regime filamentar. Quando essas micros descargas são mais numerosas, homogêneas e distribuídas dão origem ao plasma DBD em regime difuso (Pietsch, 2001).

A configuração DBD-like apresenta uma particularidade por poder mudar a forma das descargas com a mesma configuração. Desta forma, dispositivos configurados nessa categoria podem operar no regime DBD e pode mudar para o regime de descarga sem dielétrico (SD) dependendo do material a ser tratado. Caso o material seja não condutor elétrico o regime funciona no regime DBD e caso seja um condutor elétrico o regime muda para SD (Lu, Laroussi e Puech, 2012). O regime DBD é indicado para materiais termosensíveis e o SD para materiais não termosensíveis. Assim, com uma mesma configuração é possível operar com características distintas e apropriadas para cada situação (Lu, Laroussi e Puech, 2012). Porém, novas pesquisas relacionadas ao domínio e

compreensão dos mecanismos químicos, físicos e biológicos necessitam ser realizadas (Fridman et al., 2008; Yousfi et al., 2013).

Com o objetivo de realizar tratamentos superficiais em biomateriais foi construído um protótipo capaz de gerar um jato de plasma frio a pressão atmosférica. Observou-se a capacidade dos jatos de promover modificações na superfície de Titânio. As modificações na superfície do titânio foram verificadas por microscopia óptica (MO) e de força atômica (MFA). Foi possível concluir que o jato de plasma próximo à temperatura ambiente e a pressão atmosférica foi capaz de provocar modificações superficiais no titânio. Esses resultados mostram um potencial para o uso na área biomédica.

METODOLOGIA

Para este trabalho foi utilizado um dispositivo no formato de uma caneta, capaz de gerar jatos de plasma a pressão atmosférica. Para esse estudo utilizou-se parâmetros de tensão, frequência e posição dos eletrodos responsáveis por produzir um jato mais intenso e uniforme. Posteriormente, realizou-se um tratamento com o jato de plasma na superfície de titânio para verificação dos efeitos. Por fim, foram feitas caracterizações no disco de titânio para verificar as possíveis modificações.

O dispositivo gerador de plasma frio a pressão atmosférica constituiu-se por uma tampa de TEFLON (1), um corpo de TEFLON (3), um conector de gás macho 68C (1/4") (2), um centralizador e fixador de TEFLON (4) para o eletrodo interno, um eletrodo cilíndrico interno de INOX (5), um anel retentor de gás de TEFLON (6), um anel isolante e fixador de borracha (7) para o tubo dielétrico, um tubo dielétrico de vidro (8) e um eletrodo externo na forma de anel de cobre (9) (figura 1). O eletrodo cilíndrico interno de aço Inoxidável (5) apresenta três cortes como pode ser visualizado no "detalhe A" da figura 1. Esses cortes servem para a entrada e escoamento do gás injetado pela extremidade do eletrodo interno.

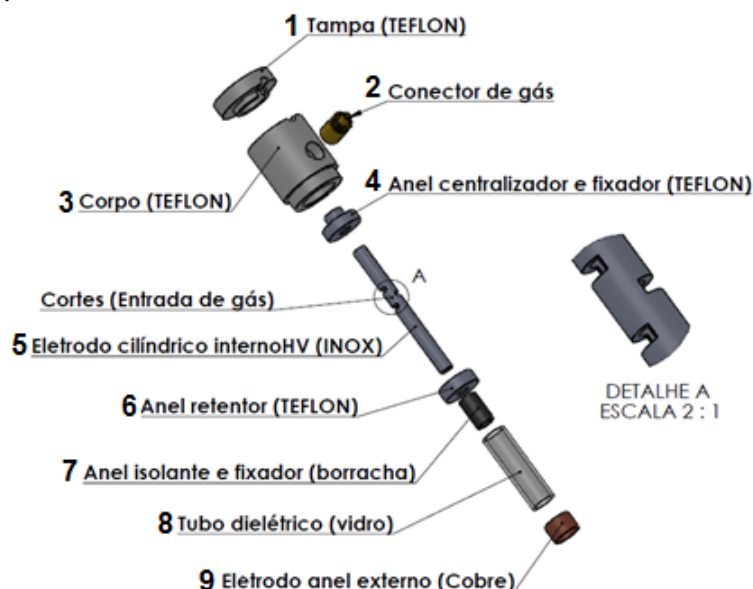


Figura 1 - Vista explodida do dispositivo gerador de jato de plasma DBD.

A tampa (1) apresenta um diâmetro de \varnothing 30 mm e comprimento de 10 mm. O corpo (3) de teflon apresenta \varnothing 30 mm e comprimento de 35 mm. O eletrodo cilíndrico interno

de inox (5) apresenta diâmetro interno \varnothing 4,2 mm e diâmetro externo \varnothing 6,4 mm com um comprimento de 70mm. O anel de borracha (7) apresenta diâmetro interno \varnothing 7,4 mm e diâmetro externo \varnothing 8,9 mm e comprimento de 15 mm. O tubo dielétrico de vidro (8) apresenta diâmetro interno \varnothing 9 mm e diâmetro externo \varnothing 12,1 mm com um comprimento de 40 mm. O comprimento do eletrodo cilíndrico interno de inox posicionado para fora do corpo de teflon (3) corresponde a 30 mm.

Condição de trabalho

Para verificar a potencialidade do jato de plasma, na modificação de superfície condutoras elétricas, foi tratado um disco de titânio grau II com superfície espelhada (polido), com diâmetro de 19 mm e espessura de 1 mm, por 15 minutos. O disco de titânio foi colocado a uma distância de 5 mm da saída do dispositivo gerador de jato de plasma. Durante todo o tratamento a amostra foi movimentada horizontalmente sobre a mesa do porta amostra de forma aleatória, para alcançar uma maior área de tratamento.

Caracterização

Para realizar as caracterizações de superfície provocados pelo tratamento do jato de plasma no titânio, foram utilizadas os recursos oferecidos pela Microscopia Óptica (MO) e Microscopia de Força Atômica (MFA).

Parâmetros experimentais

O jato de plasma foi produzido utilizando o esquema experimental mostrado na figura 2. Para a realização do tratamento nas amostras de Ti foram usadas uma fonte com tensão ajustada em 15KV e frequência em 1,29 KHz.

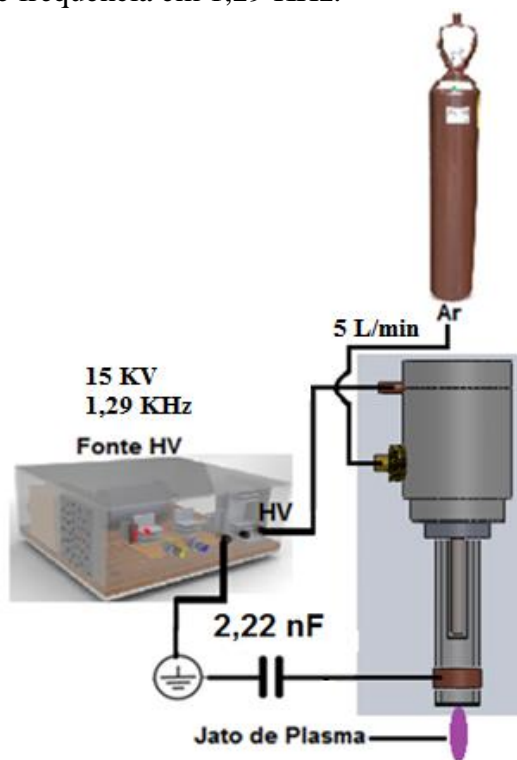


Figura 2 - Esquema do arranjo experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A configuração utilizada no presente trabalho (DBD – Like) possibilita a sua classificação em duas categorias: jatos DBD ou sem dielétrico (SD) e, desta forma, o dispositivo pode ser usado para tratamento de materiais termosensíveis e materiais condutores elétricos. Em cada categoria existem características específicas para as diferentes aplicações discutidas. Para tratamento em materiais não condutores recomenda-se usar o dispositivo classificado como jato DBD. Para modificar superfícies condutoras elétricas recomenda-se o uso do dispositivo na categoria de descarga sem dielétrico (SD) (Lu, Laroussi e Puech, 2012).

Quando o jato ionizado é direcionado para uma amostra condutora elétrica, o jato passa para categoria sem dielétrico (SD), pois nessa condição a amostra passa a ser um dos eletrodos e, nessa ocasião, não existe mais dielétrico entre o eletrodo interno e externo.

A melhor condição visual da formação do jato de plasma foi obtida com uma tensão de 15 KV e frequência de 1,29 KHz (figura 3 (a)). Assim, foi usado as condições elétricas mencionadas acima para realizar o tratamento na superfície de titânio (figura 3 (b)).

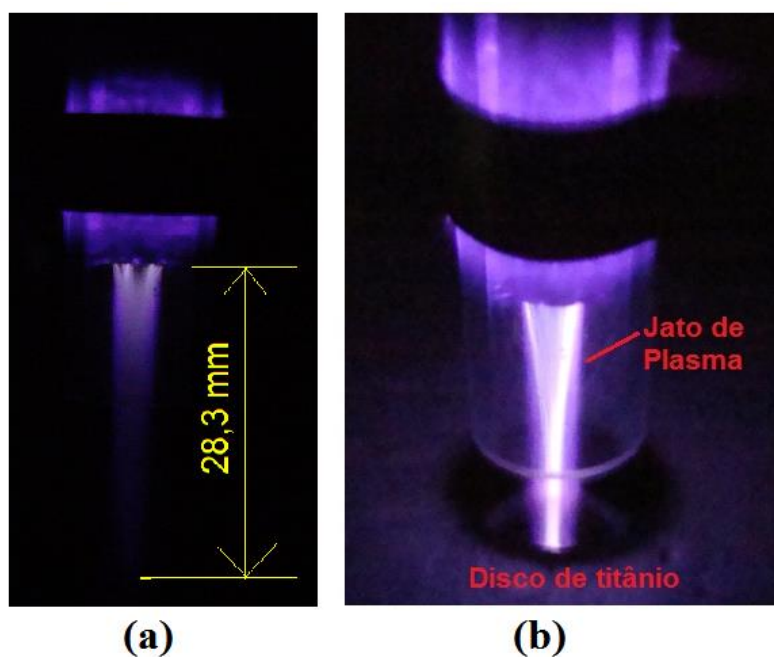


Figura 3 - Dispositivo gerador de plasma em regime DBD (a) e SD (b).

A figura 3 (a) mostra o dispositivo gerador de plasma operando no regime DBD. A figura 3 (a) mostra um jato de plasma com 28,3 mm de comprimento, uniforme e homogêneo, caracterizando-o no regime difuso. Comparando as figuras 3 (a) e (b) observa-se de forma evidente a mudança na intensidade do jato de plasma.

Quando o jato foi direcionado para o disco de titânio o dispositivo gerador de jato de plasma passou a ser classificado como jato sem dielétrico (SD). Esse comportamento pode ser visualizado no trabalho de (Lu, Laroussi e Puech, 2012). Essa forma de jato concentra uma grande quantidade de energia em regiões pontuais podendo, dessa forma, modificar a superfície de titânio. Nesta condição o jato de plasma é formado por micro descargas com densidade de elétrons próximas a 10^{14}cm^{-3} e a densidade de corrente $j \approx 1000 \text{ Acm}^{-2}$ (Kogelschatz, Eliasson e Egli, 1997). A presença de um alto campo elétrico na região do cátodo apresenta valores de densidade de correntes característicos que

ocorrem nos canais de micro descarga. Essa condição de não equilíbrio do plasma gerado permite caracterizá-lo como uma descarga luminescente de alta pressão (Shao *et al.*, 2010). Assim, podendo modificar superfícies duras.

Posteriormente, foram utilizados o microscópio ótico (MO) e de força atômica (MFA) para verificar se houve modificações na superfície do titânio.

Microscopia óptica (MO)

A figura 4 mostra que houve alteração da superfície depois do tratamento de 15 minutos com o jato de plasma. Com o aumento de 80 vezes (figuras 4 (a) e (b)) foi possível observar a presença de pontos de forma distribuída por toda superfície. A figura 10 (d) mostra uma imagem da superfície do titânio com aumento de 800 vezes. Nessa imagem foi possível observar a erosão que possui tamanho de aproximadamente 25 micrometros e várias modificações menores espalhadas por toda a superfície.

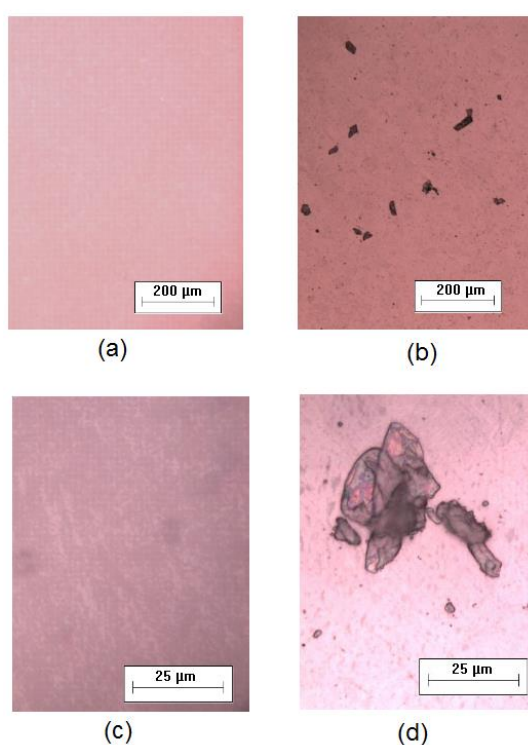


Figura 4 - Microscopia óptica do titânio sem tratamento (a) e (c); com tratamento superficial por plasma DBD (b) e (d).

Este regime de operação do DBD-like produz uma grande variedade de radicais livres, moléculas, átomos, elétrons com grande energia e radiação ultravioleta. Esses elementos quando interagem com a superfície dos materiais podem causar a mudança na topografia de superfície gerando rugosidade. Esse efeito pode promover a melhor molhabilidade no material tratado. E devido à formação de grupos funcionais compostos de oxigênio e nitrogênio na superfície tratada pode-se produzir uma superfície isenta de bactérias e resistente ao desenvolvimento das mesmas. Porém, tudo isso ocorre de forma não uniforme na superfície do material devido falta de uniformidade energética no plasma produzido (Shao *et al.*, 2010).

Microscopia de força atômica (MFA)

A figura 5 mostra a topografia de um disco de titânio antes e depois do tratamento com o jato de plasma. A superfície de titânio sem tratamento (figura 5 (a)) apresenta uma rugosidade Ra na ordem de 0,510 nm. Para as áreas mostradas na figura 5 (b) e (c) os valores da rugosidade passam para 6,591 e 11,984 nm, respectivamente. As imagens mostradas nas figuras 5 (b) e 5 (c) são da mesma amostra, porém com diferentes exposições aos jatos de plasma. Essa resposta mostra a capacidade do dispositivo, estudado, de realizar modificações em áreas pontuais e com a possibilidade de provocar a formação de rugosidades diferentes de acordo com o tempo e passagem do jato sobre a superfície.

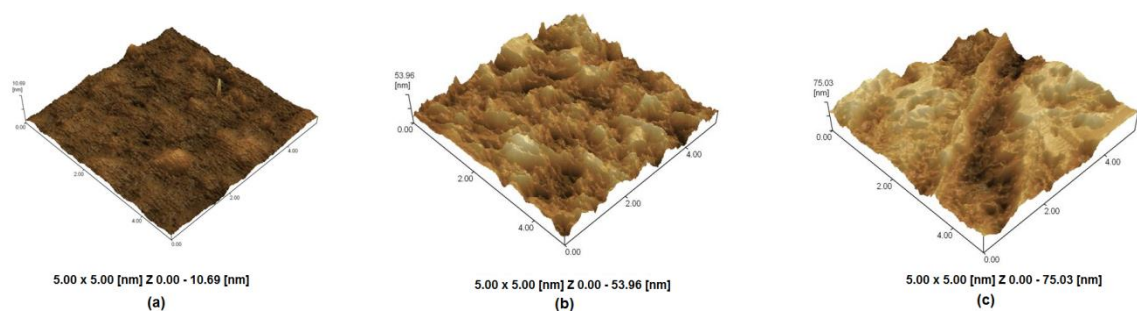


Figura 5 - Microscopia de força atômica na superfície de titânio: sem tratamento (a) e com tratamento (b) e (c).

Uma das vantagens desse plasma é a possibilidade deste em modificar o estado físico-químico de um meio sem necessitar de temperaturas elevadas, devido à maior energia dos íons. Isso acontece porque os elétrons possuem uma energia muito maior que as dos íons e espécies neutras, causando aumento do nível de dissociação, excitação e ionização (Kunhardt, 2000; Kogelschatz, 2002; Laroussi, 2005).

CONCLUSÕES

Fundamentado no que foi exposto conclui-se que:

1. O tratamento em materiais condutores elétricos, com o dispositivo gerador de jato de plasma, aumenta a intensidade das descargas luminescentes. Isso pode ser explicado pela mudança da forma de descarga dos jatos para o regime sem dielétrico (SD). Essa forma de jato concentra uma grande quantidade de energia em regiões pontuais podendo, dessa forma, modificar a superfície de titânio;
2. O jato de plasma próximo à temperatura ambiente e pressão atmosférica foi capaz de provocar modificações superficiais no titânio, pois nesta condição o jato de plasma foi formado por micro descargas com alta densidade de elétrons e corrente;
3. O gerador de jato de plasma foi capaz de produzir diferentes rugosidades na superfície de titânio. Mostrando a possibilidade de provocar modificações superficiais em regiões pontuais através do controle dos parâmetros que formam o jato.

AGRADECIMENTOS

O apoio financeiro da CAPES, UFRN, LABPLASMA e LAIS (Laboratório de Inovação Tecnológica em Saúde).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alves Jr, C. et al. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. *Surface and Coating Technology*, v. 194, n. 2-3, p. 196-202, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204009843> >.
2. Choi, J. et al. Double-Layered Atmospheric Pressure Plasma Jet. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 48, 2009. Disponível em: < <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/48/086003/> >.
3. Eliasson, B.; Kogelschatz, U. Model and applications of silent discharge plasmas. p. 309 - 323, 1991. ISSN 0093-3813. Disponível em: < <http://dx.doi.org/> >.
4. Fridman, G. et al. Review: Applied Plasma Medicine. **Plasma Processes and Polymers**, v. 5, n. 6, p. 503-533, 2008.
5. Hong, Y. et al. Low temperature air plasma jet generated by syringe needle–ring electrodes dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. **Thin Solid Films**, v. 548, n. 0, p. 470-474, 12/2/ 2013. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013016325> >.
6. Kogelschatz, U. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 30, n. 4, p. 1400-1408, 2002. ISSN 0093-3813.
7. Kogelschatz, U. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. 2003. Disponível em: < http://www.researchgate.net/publication/225834883_Dielectric-Barrier_Discharges_Their_History_Discharge_Physics_and_Industrial_Applications >.
8. Kogelschatz, U.; Eliasson, B.; Egli, W. Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications | *J. Phys. IV France*. 1997. Disponível em: < http://jp4.journaldephysique.org/index.php?option=com_article&access=standard&Itemid=129&url=/articles/jp4/pdf/1997/04/jp4199707C405.pdf >.
9. Kunhardt, E. E. Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 28, n. 1, p. 189-200, 2000. ISSN 0093-3813.
10. Laroussi, M. Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art. **Plasma Processes and Polymers**, v. 2, n. 5, p. 391-400, 2005/06/14 2005. ISSN 1612-8869. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ppap.200400078/pdf> >.
11. Li, X. et al. Characteristics of an atmospheric-pressure argon plasma jet excited by a dc voltage. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 22, n. 4, p. 045007, 2013. ISSN 0963-0252. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0963-0252/22/i=4/a=045007> >.

12. Lu, X.; Laroussi, M.; Puech, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 034005, 2012. ISSN 0963-0252. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0963-0252/21/i=3/a=034005> >.

13. Mariotti, D.; Sankaran, R. M. Microplasmas for nanomaterials synthesis. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 32, p. 323001, 2010. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=32/a=323001> >.

14. Napartovich, A. P. Overview of Atmospheric Pressure Discharges Producing Nonthermal Plasma. **Plasmas and Polymers**, v. 6, n. 1-2, p. 1-14, 2001. ISSN 1572-8978. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1011313322430> >. Disponível em: < <http://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1011313322430.pdf> >.

15. Park, G. Y. et al. Atmospheric-pressure plasma sources for biomedical applications. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 043001, 2012. ISSN 0963-0252. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0963-0252/21/i=4/a=043001> >.

16. Santos, A. L. R. D. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. Universidade Estadual Paulista

17. Shao, T. et al. Surface modification of polyimide films using unipolar nonosecond-pulse DBD in atmospheric air. **Applied Surface Science**, 2010.

18. Walsh, J. L.; Kong, M. G. Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 11, p. 111501-3, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.2982497> >.

19. Yousfi, M. et al. Low-temperature plasmas at atmospheric pressure: toward new pharmaceutical treatments in medicine. **Fundamental & Clinical Pharmacology**, p. n/a--n/a, 2013. ISSN 1472-8206. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/fcp.12018> >.