

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Péricles Lopes Sant’Ana

PLÁSTICOS COMERCIAIS TRATADOS A PLASMA PARA DISPOSITIVOS
ÓPTICOS E EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Sorocaba

2014

Péricles Lopes Sant'Ana

PLÁSTICOS COMERCIAIS TRATADOS A PLASMA PARA DISPOSITIVOS
ÓPTICOS E EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Tese de Doutorado apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", área de concentração em Ciência e Engenharia de Interfaces (materiais não metálicos).

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Sorocaba 2014

Ficha catalográfica elaborada por

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Sant'Ana, Péricles Lopes

Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos
ópticos e embalagens alimentícias

Péricles Lopes Sant'Ana - Sorocaba, 2014.

109 f.

Orientador: Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

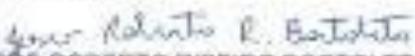
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, 2014.

1. IIP, 2. polímeros comerciais, 3. PVC, PET, PEBD, 4.
molhabilidade, morfologia superficial, 5. propriedades ópticas.

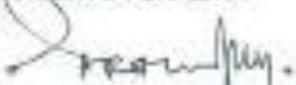
– Título. II – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências.

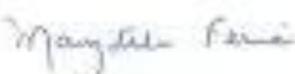
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE PÉRICLES LOPES SANTANA,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE SAURU.**

Às 24 dias do mês de março do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental de Sorocaba / UNESP, Prof. Dr. SUKARNO OLAVO FERREIRA do(a) Departamento de Física / Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas / Universidade Federal de Viçosa, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS do(a) Faculdade de Engenharia de Alimentos / Universidade Estadual de Campinas, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL do(a) Campus de Sorocaba / UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de PÉRICLES LOPES SANTANA, intitulado "Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Prof. Dr. SUKARNO OLAVO FERREIRA


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS


Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA


Profa. Dra. ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

Agradecimentos

Ao Bortoleto, por sua dedicação, competência, paciência e orientação;

Aos professores Nilson, Elidiane e Steven, pela amizade, oportunidade e pelo aprendizado;

À V. Mag. Pró-Reitora da Pós-Graduação, professora Marilza Rudge pelo apoio;

Aos professores Paulo Noronha, José Humberto e aos demais professores de Bauru pelo apoio, incentivo e dedicação, e à Andressa e Gethiely pela competência na secretaria;

Aos professores Xandão, Luísa, Sandro Mancini, Marystela Ferreira, Walter e Adriana Delgado por todo incentivo e dedicação;

Aos professores Hans e Jaspers, e aos demais colegas da Universidade Tecnológica de Eindhoven, TNO e Plasmalab pelo carinho, ensinamento e paciência;

À Sofia, Karine Isabel, Joaquim Carneiro e à V. Mag. Pró-Reitor da Uminho professor Vasco Teixeira, pela colaboração na pesquisa e pelos valiosos ensinamentos;

À Laura Botti e ao professor Carlos Alberto, da UNICAMP pela colaboração na pesquisa e pelos ensinamentos;

À V. Mag. Reitora da UFV-MG, professora Nilda Soares e V. M. prof Luíz Cláudio Barbosa pela colaboração e pelas informações sobre embalagens alimentícias, ao prof. Éber Medeiros e aos demais colegas do LABEM. E aos professores Sukarno, Jane Coimbra, Luciano Minete, Antônio Tibiriçá e Luís Henrique Mendes pela preciosa contribuição, competência e pelo aprendizado que tive na UFV;

Ao Michel, Érica, Éldes, Rita, Sabrina, Bruno B., Bruno G., César, José Fernando, Ricardo, Andressa, Adriana, Antônio, Ronaldo, Rafa e aos demais alunos do LaPTec pela força. À Fef's de viçosa e ao Marcião do Xerox pela ajuda oportuna;

Aos funcionários da UNESP, principalmente equipe de segurança e limpeza, e aos demais colegas da POSMAT de todas as unidades;

Às professoras Milena e Lourdes (BBT-UFSCar), e aos membros da banca pela valiosa contribuição, paciência e pelas discussões;

Agradeço também a CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e suporte;

À minha mãe Prof.^a Maria da Conceição e minhas irmãs Regiane e Luciane pelo carinho, ao Luís Fernando, Nilton e aos meus sobrinhos pelo companheirismo e à Ritinha pelo incentivo;

À Rosa Corrêa que chegou, trazendo amor, esperança e inspiração pros meus sentidos.

“Ao Onipotente Deus # Obrigado pelo amor eterno e força espiritual nas horas difíceis. A ti toda honra e toda glória, agora e para sempre” ...

Este trabalho é dedicado à memória de Maria Lopes, José Sant'Ana e Arthur Sant'Ana

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivos e justificativa do trabalho.....	14
2. REVISÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Propriedades ópticas de dispositivos semicondutores com substratos poliméricos transparentes.....	17
2.2. Propriedades das embalagens poliméricas para o acondicionamento de alimentos	18
2.2.1 Alta transparência óptica na região do visível	18
2.2.2 Barreira aos gases e ao vapor de água	19
2.2.3 Caráter antimicrobiano ou estéril	19
2.3. Propriedades dos plásticos selecionados	20
2.3.1 Policloreto de Vinila (PVC).....	20
2.3.2 Politereftalato de Etileno (PET).....	21
2.3.3 Poli Etileno (PE).....	22
2.4. Procedimentos e técnicas a plasma.....	22
2.4.1. Imersão em Plasma (IP)	25
2.4.2. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP) ou (IIDIP).....	26
2.4.3 Magnetron-Sputtering	27
2.5. Efeito do plasma sobre polímeros.....	28
2.6. Simulação Computacional (SRIM/TRIM).....	29
3. DETALHES EXPERIMENTAIS	35
3.1. Preparação dos Substratos de PVC, PET e PE	35
3.2. Tratamento a plasma/Descrição do Sistema a Vácuo.....	36
3.2.1 Sistema - LaPTec/UNESP	36
3.2.2 Sistema - LFF/UMinho	38
3.3. Espectroscopia de Transmissão na região do Ultravioleta-visível Infravermelho próximo	40
3.4. Ângulo de Contato	42

3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	43
3.6. Perfilometria e Medidas de espessura	45
3.7. Espectroscopia de Infravermelho.....	46
3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	49
3.9. Difração de Raios X.....	51
3.10. Taxa de Transmissão ao vapor de água (TTVA).....	52
3.11. Acondicionamento de filmes finos antimicrobianos	52
4. RESULTADOS	55
4.1. Propriedades de superfície do PVC, PET e PE sem tratamento	55
4.1.1 Identificação da estrutura química	55
4.1.2 Molhabilidade via ângulo de contato	60
4.1.3 Morfologia superficial	61
4.1.4 Transparência óptica no visível.....	62
4.2. Simulação SRIM/TRIM.....	63
4.3. Efeito do tratamento a plasma (T_H)	65
4.3.1. Tratamento com plasmas de SF_6	66
4.3.2. Tratamento com plasmas de N_2	73
4.3.3. Efeito do envelhecimento.....	77
4.3.4. Análise da composição química por XPS.....	79
4.4. Efeito do sistema de refrigeração no tratamento superficial	83
4.4.1. Tratamento com plasmas de SF_6	83
4.4.2. Tratamento com plasmas de N_2	86
4.4.3. Efeito do envelhecimento.....	92
4.5. Propriedades de barreira ao vapor de água	93
4.6. Revestimento com Filmes de TiO_2 para fotocatalise à luz visível	96
5. Conclusões.....	107

Sant'Ana, P., L. **Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias**. 2014, 109 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba, 2014.

Resumo

O Policloreto de Vinila (PVC), Polietileno Tereftalato (PET) e o Polietileno (PE) têm sido os polímeros com maior aplicação para fabricação de embalagens de alimentos e também os mais reciclados atualmente, em todo o mundo. Muitas investigações são necessárias para identificar alternativas que propiciam um fim tecnológico ao plástico reciclado, contribuindo para a preservação ambiental. Como alternativa, destacam-se os Tratamentos a plasma para modificação de superfícies, pelo baixo custo, rapidez, flexibilidade e reprodutibilidade dos experimentos. Também podem ser dimensionados para produção em larga escala. Diante de tais possibilidades, a proposta foi investigar o efeito de três metodologias distintas de plasma: (i) a exposição a plasmas de baixa energia, denominada Imersão em Plasma (IP); (ii) a Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (IIIP); (iii) a deposição de filmes finos pela técnica de Magnetron-Sputtering (MS) nas propriedades superficiais do PVC, PET e do PE. No primeiro procedimento (IP), investigou-se o efeito composição química, potência de descarga elétrica da fonte de excitação do plasma (radiofrequência), pressão dos gases hexafluoreto de enxofre (SF_6) ou nitrogênio (N_2), e o tempo de tratamento nas propriedades físico-químicas de superfície do PVC, PET e PE. Nos tratamentos pela técnica de IIIP, investigou-se o efeito do tempo de ciclo da fonte de alta tensão, a voltagem da fonte de alta tensão e o tempo de tratamento nas propriedades físico-químicas de superfície do PET e PE, utilizando-se os mesmos gases. Já pela técnica de MS, filmes finos de Óxido de Titânio (TiO_2) foram obtidos e analisados variando-se a proporção de gases Argônio e Oxigênio, a potência da descarga elétrica da fonte, a pressão total de gases na câmara e a voltagem aplicada. O grau de molhabilidade das amostras via ângulo de contato, θ , foi medido pelo método da gota séssil. A Rugosidade superficial obtida por Microscopia por Força Atômica (AFM). A técnica de Perfilometria foi usada para avaliar a espessura (h) dos filmes depositados. O *programa* baseado no código MONTE CARLO (SRIM/TRIM) foi usado para simular o freamento de íons de N^+ , SF_5^+ ou F^+ , via histograma da fluência de íons implantados em função do alcance dos íons implantados. Mais adiante, as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X (XPS) foram usadas, respectivamente, para identificação da estrutura química e da composição química das superfícies modificadas. A técnica de Espectroscopia no Ultravioleta

visível/Infravermelho-próximo (UV-vis-NIR) foi usada para avaliar o efeito do tratamento na transmitância óptica dos substratos poliméricos. A técnica de Difratometria por Raios-X (DRX) foi usada para identificar a fase cristalina do filme de TiO₂ depositado sobre o vidro, PET e PE. Por fim, propriedades de barreira ao vapor de água (TTVA) foram avaliadas por métodos quantitativos observando normas da *ASTM*. O grau de molhabilidade foi obtido de forma seletiva, quantitativamente ($0^\circ < \theta < 156^\circ$) aferida em até 30 dias após os tratamentos, podendo ocorrer sem ou com alteração significativa nas curvas de $T(\lambda)$ na região do visível (aumento ou redução), dependendo da temperatura de exposição dos substratos ao plasma, e da técnica usada. Neste caso, a máxima temperatura foi aferida em 70 °C (T_H), sem sistema de refrigeração, ou 25,5 °C (T_c), quando o porta-amostras foi refrigerado durante os tratamentos. As taxas de transmissão ao vapor de água do PET e PE foram reduzidas via tratamento por IP e por IIP com N₂. Os procedimentos a plasma foram satisfatórios para modificar as propriedades superficiais das embalagens poliméricas, para as duas aplicações propostas.

Palavras-chave: polímeros comerciais, tratamento a plasma, filmes finos, molhabilidade, morfologia superficial, propriedades ópticas, embalagens para acondicionamento.

Sant'Ana, P. L. **Commercial polymers treated by plasma for optical devices and food packaging**. 2014, 109 f. (Doctoral Degree on Science and Technology of Materials) – UNESP, Science College, Sorocaba, 2014.

Abstract

Polyvinylchloride (PVC), PolyethyleneTeraphthalate (PET) and Polyethylene (PE) are the polymers most frequently applied in food packaging and, are also among the most recycled plastics in the world. Many investigations are necessary to identify alternatives that provide uses for the recycled plastic technology to reduce the consumption of virgin material, thus reducing waste and preserving the environment. It is worth noting that some physicochemical modification techniques of the surface of these materials have been used with partial success. An alternative to these, are the plasma treatments for surface modification, which are cheap, rapid and have good reproducibility. The plasma procedures can also be readily scaled-up. Given these possibilities, the purpose of this study was to investigate the effect of three different plasma methodologies: (i) exposure to low energy plasmas, called *Plasma Immersion* (PI); (ii) plasma immersion ion implantation (PIII); (iii) thin film deposition by *magnetron-sputtering* (MS), on the surface properties of PVC, PET and PE. For the first procedure (PI), the effects of gas employed, sulfur hexafluoride (SF₆) or nitrogen (N₂), electrical discharge power of the plasma excitation source (radio frequency) and treatment time were studied on the physico-chemical properties of the surface of the PVC, PET and PE. In treatments using PIII, the effects of the magnitude and cycle time of the applied voltage, and the treatment time on the physico-chemical properties of the surface of PET and PE, were investigated. Using Magnetron-Sputtering (MS) technique, thin films of titanium oxide (TiO₂) were obtained by varying the proportion of argon and oxygen gases in the vacuum chamber, the electric discharge of power source, the total gas pressure in the chamber and the applied voltage. Surface wetting properties, morphology and transparency to visible light were obtained immediately after removing the films from the reactor. The degree of wetting of the sample was evaluated via the contact angle, θ which was measured using the sessile drop method. The surface roughness, Rz, was obtained by Atomic Force Microscopy (AFM). Profilometry was used to evaluate the thickness (h) of the deposited films. The software (SRIM / TRIM) was used to simulate the deceleration of N⁺, SF₅⁺ and F⁺ ions. Furthermore, Infrared Spectroscopy (IR) and X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) were used, respectively, for identification of the chemical structure and chemical composition of the modified surfaces. Ultraviolet visible / near-infrared spectroscopy (UV-vis-NIR) was

used to evaluate the effect of treatment on the optical transmittance of the polymer substrates. The technique of X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystal phase of the TiO₂ film deposited on to glass, PET and PE. Finally, the barrier properties to water vapor (TTVA) were evaluated by using ASTM standard. The degree of wettability was obtained, quantitatively in the range 0 ° to 156 °, by the choice of gas treatment, measured at 15 or 30 days, and can occur with or without significant change in the curves of T (λ), depending on the temperature of substrates, and the technique used. After treatment, the sample temperature was measured at 70 °C (T_H) without refrigeration, or 25.5° C (T_c) when the sample holder is cooled during treatment. Gas barrier properties of PET and PE were optimized via treatment using nitrogen for all conditions. It concludes that plasma procedures were efficient for packaging applications, supplanting the results of the food industry.

Key-words: commercial polymers, plasma treatment, thin films, surface morphology, wettability, optical properties, packaging.

1.INTRODUÇÃO

Plásticos comerciais transparentes como o Politereftalato de Etila (PET) são favoritos para aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis, como telas flexíveis e células solares. Este polímero possui boas características para essas aplicações como a flexibilidade, a transparência óptica no visível, a resistência térmica elevada, baixo custo além de ser de fácil manuseio, sendo assim, adequado para várias aplicações. [1].

Além disso, têm sido usados para o acondicionamento de alimentos, bebidas e medicamentos porque eles são leves e transparentes, resistentes mecanicamente e possuem baixo custo [2-4]. No entanto, sofrem de certos inconvenientes como a alta permeabilidade aos gases, especialmente em indústrias de embalagens e, em telas flexíveis [5, 6].

A colagem e acabamento de muitos polímeros apresentam propriedades indesejáveis, devido à baixa hidrofiliabilidade das suas superfícies. Ela afeta a molhabilidade, capacidade de impressão, biocompatibilidade e aderência. Por esta razão, esses materiais necessitam de tratamento adicional para aumentar a atividade de superfície, para melhorar a molhabilidade e propriedades de adesão [7-11].

O tratamento de superfícies por plasma é de grande interesse, uma vez que permite a modificação das características de superfície para obter a melhor aderência a outras camadas, alterando a molhabilidade e a permeabilidade aos gases, sem afetar as propriedades de volume do polímero [12, 13].

A aplicação de plasmas de descargas elétricas tem se destacado por apresentar uma série de características peculiares: rapidez, baixo custo, ausência de produção de resíduos nocivos e, além disso, também permite bom controle das modificações induzidas, facilitando o ajuste de propriedades que se deseja obter [14, 15]. Outras características também tornam interessante, a aplicação de plasmas no processamento de superfícies. Estas características incluem:

(i) um grande número de compostos químicos, mesmo aqueles polimerizáveis pelos métodos convencionais de síntese, podem ser empregados para introduzir grupos funcionais na superfície;

(ii) objetos sem forma geométrica definida podem ser uniformemente modificados;

(iii) é possível efetuar o tratamento de diferentes tipos de superfície (metal, cerâmica, polímero, etc.) incluindo até mesmo aquelas quimicamente inertes;

(iv) a variação das características de descarga (composição, pressão e potência, por exemplo) possibilita a obtenção de uma grande variedade de propriedades físicas e químicas.

Em particular, a técnica de imersão em plasmas [16, 17] permite a obtenção de filmes transparentes apropriados à aplicação como janelas ópticas, camadas anti-refletivas, revestimentos de lentes e/ou óculos esportivos [18] e materiais hidrofóbicos. As alterações induzidas pelo plasma são decorrentes da incorporação ou remoção de espécies, formação de sítios ativados e alteração estrutural [19].

A implantação iônica por imersão em plasma (IIIP), desenvolvida e patenteada por Conrad e Tendys [20] é uma técnica alternativa de implantação. Na IIIP, a amostra a ser tratada é colocada em contato com o plasma, que é usado como fonte de íons e, a implantação ocorre quando são aplicados pulsos negativos de alta tensão na amostra. As modificações induzidas pela IIIP num sólido alvo dependem dos parâmetros envolvidos. No caso, os parâmetros do plasma, tais como composição química, pressão, potência e frequência da descarga, e os parâmetros dos pulsos, tais como forma, amplitude, tempo de duração e frequência. A eficiência da IIIP tem sido demonstrada em tratamentos de polímeros convencionais [21].

Em 2004, Carp já havia observado o aumento no interesse no uso do óxido de titânio (TiO_2), em materiais que entram diretamente em contato com alimentos [22]. Além disso, alguns estudos em embalagens alimentícias relatados por Assadian e Kramer em 2008 revelam o poder de esterilização e limpeza da superfície por técnicas de plasma [23] assim como Otto em 2008 [24].

O bom desempenho de plásticos comerciais que tiveram sua adequação através de tratamentos a plasma motivou esse trabalho para investigar o efeito do tratamento nas propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas, na morfologia superficial em escala nanométrica e nas características de transparência à luz visível e da superfície dos substratos poliméricos PVC, PET e o PE (mais especificamente, o Polietileno de Baixa Densidade: PEBD) tratados por técnicas de plasma.

1.1 Objetivos e justificativa do trabalho

Os objetivos específicos foram analisar e discutir o efeito da composição química do plasma, e dos parâmetros do tratamento, nas propriedades superficiais dos polímeros PVC, PET ou PE, comparando-se o material como recebido (virgem) em relação ao material tratado a plasma. Tais propriedades foram investigadas a fim de revelar o potencial das técnicas para tornar as embalagens mais atrativas do ponto de vista tecnológico, conferindo a elas, propriedades de superfície que melhoram a integração em dispositivos ópticos e o acondicionamento de alimentos. Espera-se dessa forma que os polímeros tratados a plasma apresentem:

(i) para dispositivos ópticos: alta transparência da matriz na região do visível, alta molhabilidade e baixa rugosidade, pois essa combinação de propriedades favorece a adesão de filmes inorgânicos. Para este trabalho as técnicas de Imersão em Plasmas (IP) e Implantação Iônica por Imersão em Plasmas foram comparadas.

(ii) para embalagens alimentícias: alta transparência na região do visível, e alta barreira aos gases, mais especificamente, ao vapor de água, e que o caráter de molhabilidade seja seletivo (hidrofílico ou hidrofóbico). Dessa forma, o lado externo das embalagens foi modificado, a fim de que o alimento não sofra contato com a superfície tratada. Além disso, seria interessante identificar uma possível correlação entre o caráter de molhabilidade e transparência óptica à adesão de bactérias (biofilmes). Diante disso, espera-se que a deposição de óxido de titânio sobre as embalagens poliméricas estimule o caráter antimicrobiano na superfície tratada, através de reações de oxi-redução, ou “redox” fotoinduzidas.

No capítulo seguinte, é apresentada uma revisão teórica sobre plasmas de descargas luminescentes e das técnicas de deposição de filmes finos, incluindo o efeito do plasma sobre a superfície dos polímeros. No capítulo 3, são apresentados os métodos experimentais utilizados para preparação, limpeza e tratamento dos substratos, além da caracterização físico-química das superfícies dos substratos poliméricos.

O capítulo 4 apresenta os resultados e observações que o autor destacou, buscando explicações consistentes, para que, as propriedades de superfície dos substratos tratados estivessem encadeadas com pontos comuns da literatura. Já no capítulo 5, as conclusões obtidas implicam que, através de certas combinações de parâmetros adotados para a modificação das superfícies dos plásticos selecionados, as propriedades superficiais resultantes do tratamento são expressivas ou vantajosas para as duas aplicações propostas.

Referências - Capítulo 1

- [1] LASKARAKIS, A. et al. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) polymeric films for flexible electronics applications. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 516, n. 1448, 2008.
- [2] SAKUDO, N. et al. Surface modification of polymeric substrates by plasma-based ion implantation. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 242, p. 349, 2006.
- [3] SAKUDO, N. et al. Gas-barrier enhancement of polymer sheet by plasma-based ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 196, p. 394, 2005.
- [4] SAKUDO, N. et al. Surface modification of PET film by plasma-based ion implantation. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 206, p. 687-690, May 2003.
- [5] SAKUDO, N. et al. Gas-barrier enhancement of polymer sheet by plasma-based ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 196, p. 394-397, 2005.
- [6] De GEYTER, N. et al. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 201, p. 7066-7075, 2007.
- [7] GURUVENKET, S. et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 236, p. 278, 2004.
- [8] HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 208, p. 281, 2003.
- [9] DENES, F. S.; MANOLACHE, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 29, p. 815, 2004.
- [10] O'HARE, L.-A.; LEADLEY, S.; PARBHOO, B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. *Surface and interface analysis*, London, v 33, p. 335, 2002.
- [11] SHENTON, M. J.; LOVELL-HOARE, M. C.; STEVENS, G. C. Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment. *Journal of Physics D: Applied Physic*, London, v. 34, p. 2754, 2001.
- [12] OZDEMIR, M.; YURTERI, C. U.; SADIKOGLU, H. Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, Boca Raton, v. 39, p. 457-477, 1999.

- [13] LAI, J. et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v. 252, p. 3375–3379, 2006.
- [14] TAK, Y.-H. et al. Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 411, p. 12, 2002.
- [15] KIM, H. et al. Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes. *Applied physics letters*, New York, v. 79, p. 284, 2001.
- [16] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985.
- [17] D'AGOSTINO, R. (Ed.). *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. New York: Academic Press, 1990.
- [18] SHI, F. F. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 82, p. 1, 1996.
- [19] D'AGOSTINO, R. (Ed.). *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. New York: Academic Press, 1990.
- [20] CONRAD, J. R. et al. Plasma source ion-implantation: a new, cost-effective, nonline-of-sight technique for ion-implantation of materials. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 36, n. 3–4, p. 923–937, 1988.
- [21] ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 156, p. 3-12, 2002.
- [22] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, Amsterdam, v. 32, n. 1-2, p. 33, 2004.
- [23] ASSADIAN, O.; KRAMER, A. Desinfektion unbelebter Materialien. In: KRAMER, A.; ASSADIAN, O. (Ed.). *Wallha"ußers praxis der sterilisation, desinfektion, antiseptik und konservierung*. Stuttgart: Georg Thieme, 2008. p. 161–184.
- [24] OTTO, C. et al. Physical methods for cleaning and disinfection of surfaces. *Food Engineering Reviews*, New York, v. 3, n. 3-4, p.171-188, dec. 2011.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Propriedades ópticas de dispositivos semicondutores com substratos poliméricos transparentes

Os materiais poliméricos são de grande interesse para aplicações em dispositivos ópticos em razão de seu fácil processamento e baixo custo, quando comparados com os materiais ópticos de silício [1]. É interessante mencionar que o tratamento superficial pode adequá-los para que o funcionamento e a eficiência dos dispositivos sejam alcançados através da modificação de alguma propriedade física e/ou química.

Algumas técnicas de tratamento superficiais são comuns, como o processamento por plasma a frio reportado na literatura [2, 3]. A justificativa para o tratamento dos substratos poliméricos se baseia no fato de que a adesão de filmes óxidos condutores e/ou transparentes pode ser melhorada ou viabilizada quando a superfície do substrato possui um caráter de alta molhabilidade concomitante à baixa rugosidade superficial.

Os filmes finos de óxidos condutores e transparentes são amplamente usados na indústria de dispositivos eletrônicos, nas aplicações em forma de eletrodo condutor e transparente, em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [4] e em células solares [5].

A síntese em temperaturas baixas permite a fabricação de filmes *Low-E* (camada com baixa emissividade) em películas poliméricas que podem em tese, revestir os vidros de janelas já existentes, ao invés de se substituir os vidros comuns por vidros recobertos. Esta é uma boa alternativa para a situação brasileira, onde a maioria das residências e edifícios não possui janelas de vidro com revestimento *Low-E*.

2.2. Propriedades das embalagens poliméricas para o acondicionamento de alimentos

A embalagem para acondicionar alimentos proporciona uma interface entre o alimento e o ambiente. Ela pode controlar a transmissão da melhor radiação, a taxa de transferência de umidade e gases e o movimento de microorganismos. Neste último caso, a embalagem antimicrobiana se torna um tipo promissor de embalagem ativa que apresenta substâncias incorporadas. O princípio básico de atuação dessa embalagem é a adição de uma barreira extra (microbiológica) às barreiras físicas (oxigênio e umidade) [6]. A oxidação constitui um dos mecanismos mais freqüentes de deterioração e redução da vida útil dos alimentos [7]. Além de alterar o sabor e aroma (rancificação) e a qualidade nutricional (perda de vitaminas e ácidos graxos essenciais) dos alimentos, a oxidação resulta em compostos reativos e tóxicos que representam um perigo para os consumidores [8].

Sendo assim, a incorporação de substâncias antioxidantes em filmes plásticos, papéis ou sachês, de onde serão liberadas para proteger os alimentos da degradação oxidativa, pode inibir as reações de oxidação ao reagirem com radicais livres e peróxidos e, conseqüentemente, estendendo a sua vida útil [9-12].

O filme é uma película fina formada separadamente do alimento e posteriormente aplicada sobre o mesmo [13]. Ele age como uma barreira, protegendo o alimento dos fatores externos, como umidade, óleo, vapor orgânico e desta forma estende sua vida de prateleira [14-16]. Diante disso, o tratamento a plasma pode ser uma boa alternativa para conferir melhor desempenho das embalagens quanto às características de transmissão à luz, barreira ao vapor de água e propriedades antimicrobianas ou de esterilização.

2.2.1 Alta transparência óptica na região do visível

A transmissão de luz é necessária em embalagens cujo objetivo é mostrar o conteúdo, mas deve ser controlada quando os alimentos são susceptíveis à deterioração pela luz (por exemplo: oxidação lipídica, destruição vitaminas e pigmentos naturais). A quantidade de luz absorvida ou transmitida varia com o material da embalagem e com o comprimento de onda da luz incidente. A fração de luz transmitida por um material de embalagem pode ser encontrada usando-se a lei de Beer-Lambert [17]:

$$I_t = I_i e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Onde:

I_t = quantidade de luz transmitida pela embalagem;

I_i = quantidade de luz incidente na embalagem;

α = absorvância característica do material de embalagem;

x = espessura do material de embalagem.

2.2.2 Barreira aos gases e ao vapor de água

A perda ou absorção de umidade é um dos fatores mais importantes para o controle da vida de prateleira dos alimentos. O controle da troca de umidade é necessário para evitar a deterioração microbológica ou enzimática, desidratação ou amolecimento do alimento, a condensação no interior das embalagens e o conseqüente crescimento de microorganismos.

A partir do ano 2000, Scherb relatou pelo menos quatro tecnologias similares, que compreendem na aplicação de uma camada ultrafina em ambas as superfícies de garrafas. Todas empregavam a tecnologia de plasma para produzir um filme barreira denso e firme sobre as superfícies de garrafas [18].

Dentre os fatores relacionados com o polímero e o permeante, afetando a permeabilidade, incluem os seguintes:

(i) Em materiais homogêneos, a permeabilidade independe da espessura, mas as taxas de permeabilidade a gases (TPG) e vapor de água (TPVA) diminuem exponencialmente com o aumento da espessura;

(ii) A permeabilidade ocorre nas regiões amorfas dos polímeros, enquanto que nas áreas cristalinas o valor é relativamente desprezível. Ligações cruzadas e orientações moleculares aumentam a barreira, por induzirem maior cristalinidade;

(iii) Aditivos plastificantes aumentam a permeabilidade, por permitirem maior mobilidade estrutural e movimentação do permeante;

(iv) Características do permeante afetam a difusibilidade e a solubilidade e, conseqüentemente, afetam a permeabilidade. Moléculas menores difundem mais rápidas e as apolares solubilizam mais no polímero do que as polares.

2.2.3 Caráter antimicrobiano ou estéril

A embalagem antimicrobiana é um tipo promissor de embalagem ativa que apresenta substância antimicrobiana incorporada e, ou imobilizada no material da embalagem e é capaz de eliminar ou inibir microorganismos deterioradores e, ou patogênicos. Awakowicz,

Halfmann e Muranyi *et. al* demonstraram em um de seus estudos [19], a capacidade de esterilização de embalagens observando um teste de contagem de redução de esporos *Bacillus atrophaeus* e *B. subtilis* [20]. Neste caso, houve redução significativa destes agentes através de plasmas de nitrogênio. Já as radiações incidentes no substrato, entre 230 nm e 280 nm foram eficientes para a redução dos esporos *B. atrophaeus* [21].

Os agentes antimicrobianos podem ser incorporados diretamente à matriz polimérica em rótulos, etiquetas ou estar contidos em sachês [22]. Sua adição nos filmes poliméricos pode ser feita de duas maneiras: incorporação e imobilização. No primeiro caso, há liberação do agente antimicrobiano para o alimento, enquanto na imobilização o composto atua somente em nível de superfície [23]. Na maioria dos alimentos, a contaminação microbiana ocorre, em maior intensidade, na sua superfície, onde se requer maior controle efetivo do crescimento microbiano [24].

2.3. Propriedades dos plásticos selecionados

Os polímeros, de maneira geral, apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre. Por este motivo, estes materiais são constantemente submetidos a diversas técnicas específicas de tratamento com o intuito de alterar suas propriedades de superfície favorecendo a sua interação com outras substâncias [25].

Vale ressaltar que os pontos de fusão destes plásticos são: 353 K para o PVC, 343 K para o PET, e varia entre 340 K e 354 K, para o PE. Considerando que o tratamento a plasma pode esquentar consideravelmente os substratos poliméricos durante o tratamento, algumas propriedades superficiais, por exemplo, as propriedades ópticas, podem ser alteradas, devido ao aquecimento gerado pelo plasma, inerente ao tratamento.

2.3.1 Policloreto de Vinila (PVC)

O PVC (C_2H_3Cl)_n é obtido por uma reação química entre o etileno e o cloro, formando o dicloreto de etileno, que por sua vez é transformado em um gás chamado VCM (do inglês, Vinyl Chloride Monomer, em português cloreto de vinila). O passo final é a polimerização, que converte o monômero num polímero de vinil, que é o PVC. Sua estrutura química está representada na figura 2.3.1.1.

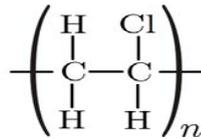


Figura 2.3.1.1: Estrutura química do PVC.

A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado entre outros processos de transformação. Uma vez que a resina de PVC é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens de alimentos [26].

2.3.2 Politereftalato de Etileno (PET)

O PET ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$)_n é um poliéster saturado formado pela reação do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) e do etileno glicol (EG) e sua estrutura química está representada na figura. 2.3.2.1. O PET assim como os demais poliésteres em geral, é caracterizado pela excelente resistência a uma variedade de produtos químicos, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, gasolina, óleos, gorduras, alcoóis, glicóis, éteres, ésteres de alta massa molar, cetonas, ácidos e bases diluídos, detergentes e a maioria de soluções aquosas de sais.

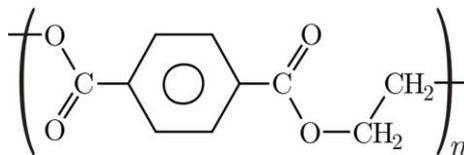


Figura 2.3.2.1: Estrutura química do PET.

O PET é atóxico e apresenta média permeabilidade a umidade e aos gases, em especial ao dióxido de carbono e oxigênio. Estas características associadas às demais relacionadas com os diferentes graus de cristalinidade possíveis conferem ao PET um conjunto de propriedades que o torna atraente para o uso como embalagem de alimentos; seja em filmes, bandejas e frascos, principalmente para bebidas carbonatadas [27]. Soma-se isto ao custo relativamente baixo.

As aplicações do PET continuam a crescer em razão da sua facilidade de utilização e das suas excelentes propriedades físicas e químicas. Além do seu emprego no grande

mercado de bebidas carbonatadas, o PET vem sendo utilizado como embalagem para vinho, cerveja, sucos de fruta, óleo comestível, água mineral, café solúvel, iogurte, molho para saladas, refeições prontas, isotônicos, e bebidas alcoólicas.

2.3.3 Poli Etileno (PE)

O PE $(C_2H_4)_n$ é um termoplástico abundante e barato que possui uma excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à umidade, além de fácil processamento. A faixa de trabalho para processamento desta resina varia de 40 °C a 93 °C. O PE é um polímero semicristalino, pois em sua estrutura molecular têm-se regiões tanto amorfas (desordenadas) quanto cristalinas (ordenadas) [28].

Os PE's classificam-se em famílias de polímeros podendo ser:

- (i) polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) $(0,900 < d < 0,915)$;
- (ii) polietileno de baixa densidade (PEBD) $(0,910 < d < 0,925)$;
- (iii) polietileno linear de média densidade (PELMD) $(0,926 < d < 0,940)$;
- (iv) polietileno de alta densidade (PEAD) $(0,941 < d < 0,959)$;

Cada um desses tipos apresenta suas características específicas como morfologia, flexibilidade, transparência, resistência ao impacto entre outras [29]. Sua estrutura química está representada na figura 2.3.3.1.

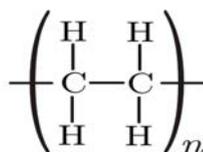


Figura 2.3.3.1: Estrutura química do PE.

Devido a sua natureza não polar, os PE's possuem alta estabilidade a agentes químicos e outros meios, sendo resistentes a soluções aquosas de sais, ácidos inorgânicos e álcalis. Até 60 °C, os PE's são estáveis a muitos solventes. Filmes de polietileno são utilizados para diversos tipos de embalagens devido ao seu baixo custo e flexibilidade [30].

2.4. Procedimentos e técnicas a plasma

O plasma é definido como um gás ionizado contendo pares íons-elétrons em iguais proporções. Pode ser gerado por meio de fornecimento de energia (térmica ou elétrica) a um

sistema gasoso. Átomos e moléculas do gás são ionizados pelo recebimento de energia, gerando pares íons-elétrons. Quando estas espécies são empregadas na modificação de superfícies, podem ser classificadas como plasmas de tratamento, deposição, ou ablação.

De forma disitinta, a Tabela 2.4.1 mostra respectivamente: (i) alguns valores típicos da energia de algumas espécies do plasma; (ii) a energia necessária para quebrar a ligação química de algumas espécies moleculares ligadas por ligações covalentes com o carbono, que é o elemento mais comum nas matrizes poliméricas do PVC, PET e o PEBD.

Tabela 2.4.1: Valores de energia de algumas espécies presentes no plasma e valores de energia de ligação de algumas espécies moleculares, medidos em elétron-volts [31, 32].

Espécie do Plasma	Energia associada à espécie (eV)
Elétrons	0 – 20
Íons	0 – 2
Fótons UV/visível	3 – 40
Espécies Moleculares	Energia de Ligação (eV)
C-H	4,3
C-N	2,9
C-Cl	3,4
C-F	5,4
C=O	8,0
C-C	3,7
C=C	6,4
C≡C	8,4

O tratamento a plasma proporciona a modificação da superfície através da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis (inorgânicos), tais como gases nobres, oxigênio, nitrogênio, amônia, hidrogênio, vapor d'água ou uma combinação entre estes. A interação das espécies do plasma com a superfície pode induzir a formação de sítios ativos (radicais livres e espécies excitadas, por exemplo), os quais podem sofrer um rearranjo molecular ou então reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve esta superfície [33].

A deposição a plasma acontece quando compostos orgânicos estão presentes no plasma. Este processo é denominado PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) ou traduzido para o português como *Deposição a Vapor Químico Assistido por Plasma*. No ambiente de plasma, as moléculas ganham energia através de colisões inelásticas, podendo ser fragmentadas e dar origem a uma série de espécies reativas como

elétrons, radicais livres, átomos e moléculas em estados ionizados ou excitados. A recombinação dessas espécies pode dar origem à formação de filmes ou pós, que se depositam nas superfícies próximas ou em contato com a descarga [34].

Já a remoção de material da superfície do substrato é chamada de ablação. Esse processo pode ocorrer de duas maneiras: uma física, o *sputtering*, e outra química, o *etching*.

O *sputtering* acontece por transferência de momento de espécies do plasma para átomos da superfície do material. Íons pesados, como o Ar^+ , transferem energia para átomos da superfície do material exposto ao plasma. Esses átomos são deslocados, e alguns deles podem ser ejetados para a fase gasosa, como ilustrado na figura 2.4.1 (a). No processo de *etching*, figura 2.4.1 (b), espécies do plasma reagem quimicamente com átomos da superfície formando espécies voláteis que podem ser retiradas do reator pelo sistema de vácuo. *Etching* pode ocorrer, por exemplo, quando um polímero é exposto a um plasma de oxigênio. A alta reatividade do oxigênio faz com que ele se ligue facilmente a átomos de carbono da superfície, formando grupos voláteis como CO e CO_2 , que são então liberados para a fase de plasma.

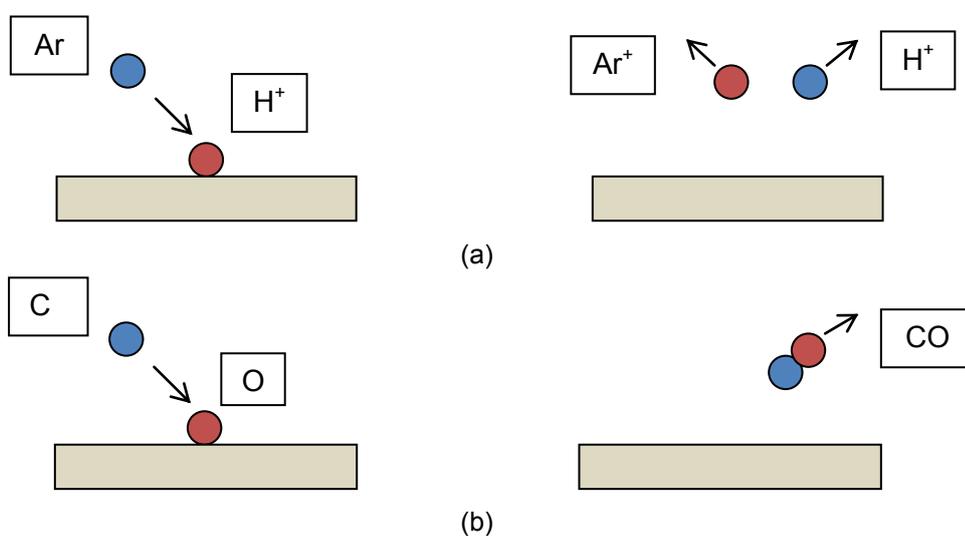


Figura 2.4.1: (a) Processo físico de *sputtering*; (b) processo químico de *etching*.

A ablação pode ser utilizada como um procedimento de limpeza, para a remoção de camadas de polímeros e no processamento de dispositivos semicondutores [35, 36]. É interessante ressaltar que a ablação e a deposição podem ocorrer simultaneamente [37].

2.4.1. Imersão em Plasma (IP)

A Figura 2.4.1.1 ilustra o sistema utilizado para a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) excitado por RF com acoplamento capacitivo.

O sistema é evacuado e em seguida são introduzidos gases ou vapores orgânicos. O plasma é excitado por uma fonte alternada enquanto a amostra é posicionada entre os dois eletrodos durante o processo. Esta técnica é bem estabelecida e pode conferir ao filme propriedades tais como: homogeneidade, uniformidade, ausência de buracos (pinholes em inglês), estabilidade térmica e química, e boa aderência a diversos tipos de substratos [38].

No método de Imersão em plasma (IP), têm-se configuração experimental semelhante ao sistema PECVD, exceto pela polarização da radiofrequência, que é aplicada ao eletrodo porta-amostras. Nesta configuração a amostra é altamente bombardeada por íons positivos de baixa energia e elétrons.

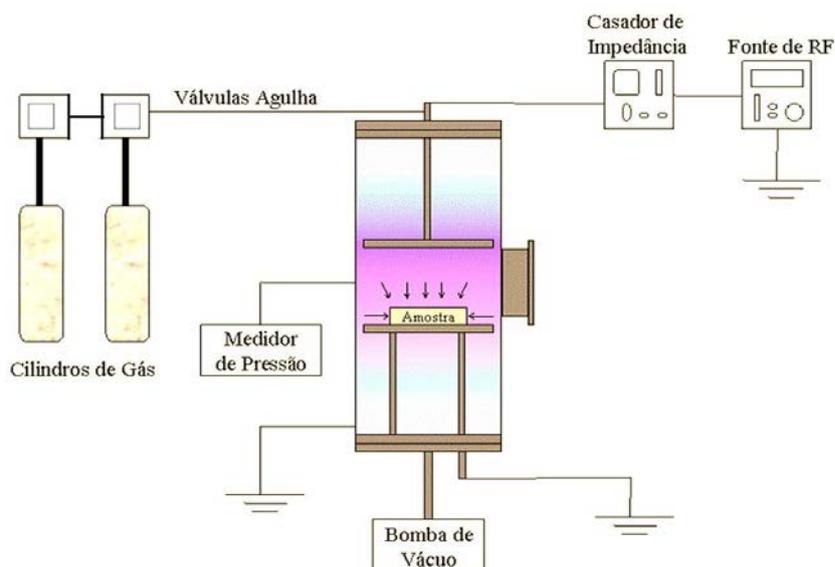


Figura 2.4.1.1: Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD, ou tratamento por Imersão em Plasma (IP).

Quando a descarga elétrica é gerada em gases não polimerizáveis (inorgânicos), como por exemplo, hexafluoreto de enxofre, oxigênio, nitrogênio, amônia, vapor d'água ou uma combinação destes, ocorre apenas um tratamento superficial. Espécies energéticas do plasma interagem com a superfície criando sítios ativos ou radicais livres que podem se rearranjar entre si ou reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve a superfície tratada.

2.4.2. Implantação iônica por Imersão em Plasma (IIIP) ou (IIDIP)

A implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) é uma técnica de deposição de filmes assistido a plasma, alternando em ciclos, duas etapas na formação do filme: (i) a deposição, e (ii) o bombardeamento pela IIIP. Na primeira etapa há a ionização dos gases enquanto a segunda etapa visa acelerar com grande magnitude, os íons em direção ao substrato, uma vez que, só a IIIP não é eficiente para ionizar os gases e direcioná-los ao substrato concomitantemente. Por outro lado, somente a fase de deposição não fornece às espécies, níveis de energia suficiente para ocasionar o fenômeno da alta aceleração e a conseqüente implantação desses íons para dentro da estrutura química dos substratos. A Figura 2.4.2.1 ilustra a configuração experimental dos processos de IIIP.

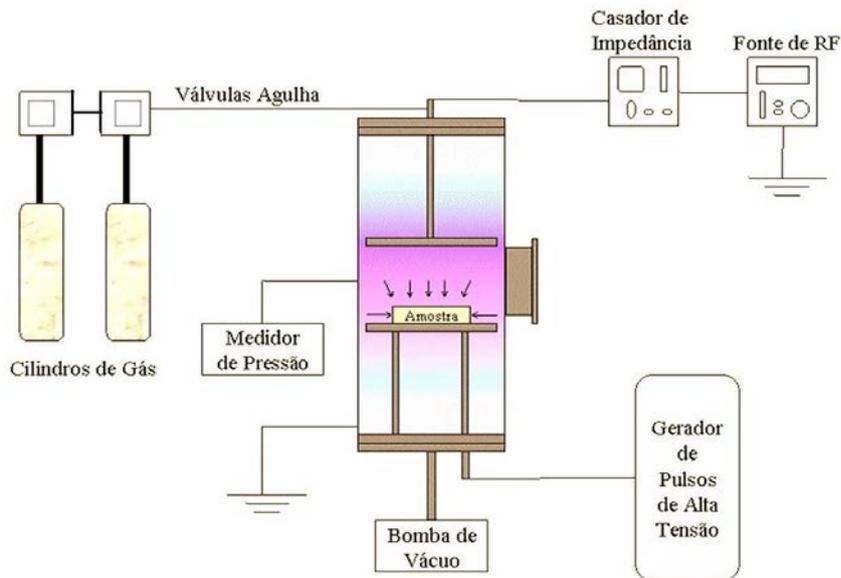


Figura 2.4.2.1: Representação esquemática do processo de Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (IIIP), ou Implantação Iônica por Imersão em Plasmas com Deposição (IIDIP).

O grau de alteração depende da energia dos íons implantados, que pode ser ajustada tanto pelos parâmetros dos pulsos como pelos parâmetros do plasma [39]. As propriedades dos filmes depositados por IIDIP dependerão das características do plasma (composição, pressão de gases, potência) e do pulso de polarização. O ciclo de trabalho do pulso D é um importante parâmetro, pois indica a contribuição das fases de implantação e deposição no processo IIDIP. Ele é definido como:

$$D = t_{on} / (t_{on} + t_{off}), \quad (2)$$

sendo t_{on} o tempo ligado do pulso e t_{off} o intervalo entre os pulsos.

Em amostras depositadas/bombardeadas com altos ciclos de trabalho, ou seja, com valores de t_{on} altos comparados a t_{off} , o processo de implantação será mais efetivo. Para baixos ciclos de trabalho, as propriedades do filme serão mais fortemente influenciadas pelas características do processo de deposição [40].

Na IIDIP, a configuração experimental utilizada é a mesma da empregada no processo de implantação iônica por imersão em plasma. A única diferença é a composição química do gás ou mistura de gases utilizados para gerar o plasma. Compostos orgânicos ou organometálicos são tipicamente empregados para gerar um plasma de deposição, enquanto a polarização do eletrodo inferior com pulsos de alta tensão negativa é a responsável pela aceleração de íons presentes em direção ao eletrodo porta-amostras.

2.4.3 Magnetron-Sputtering

O método de *sputtering* (MS) só passou a ser mais utilizado no início dos anos 70 com o uso de fontes de radiofrequência para gerar o plasma de campos magnéticos, proporcionando ao método mais vantagens sobre outras técnicas de deposição de filmes finos [41].

A técnica de *magnetron sputtering* consiste basicamente do uso de um conjunto de ímãs, colocado estrategicamente em relação ao catodo para gerar um campo magnético com um caminho fechado, conforme ilustrado na figura 2.4.3.1.

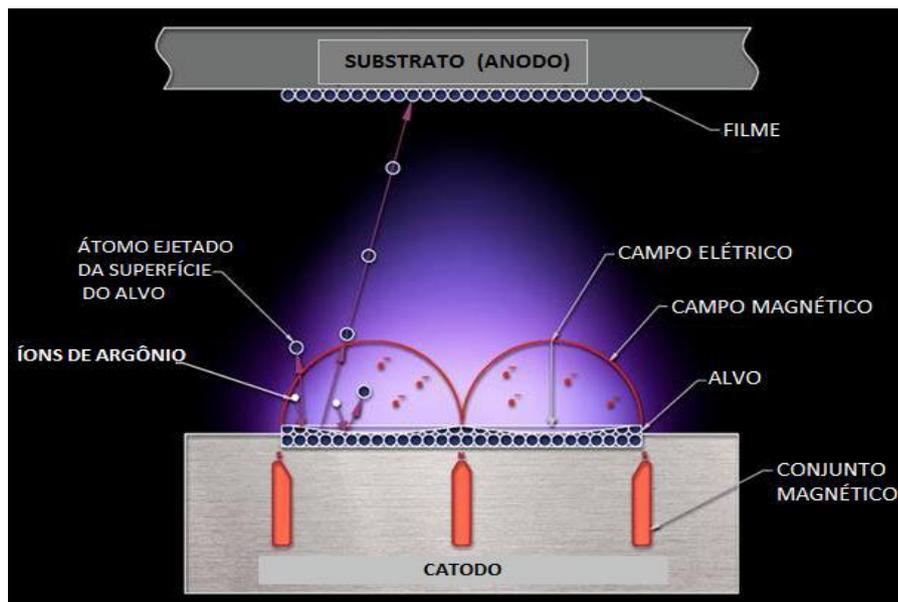


Figura 2.4.3.1: Esquema do método de deposição de filmes finos por *Magnetron Sputtering* [42].

A técnica de RF *magnetron sputtering* apresenta vantagens como: (i) melhor aderência dos filmes depositados nos substratos; (ii) densidade dos filmes depositados equivalente a densidade do substrato; (iii) deposição de filmes a partir de alvos isolantes, refratários ou multicomponentes.

O campo magnético funciona basicamente como uma armadilha de elétrons próxima a superfície do alvo. Os elétrons ficam confinados no campo magnético fazendo com que a densidade do plasma aumente próxima a superfície do alvo, aumentando conseqüentemente a concentração de íons do gás inerte e proporcionando um bombardeamento muito mais eficaz e localizado. O resultado é uma taxa de deposição de 1.000 a 10.000 vezes maior que a do *sputtering* convencional [42].

2.5. Efeito do plasma sobre polímeros

À medida que um íon energético penetra no material, ele transfere energia para a estrutura do polímero através dos mecanismos de freamento eletrônico e freamento nuclear. Pelo freamento eletrônico, o íon transfere energia para a estrutura do polímero suficiente para desencadear processos de excitações, ionizações, vibrações e quebras de ligações.

As quebras de ligações geralmente ocorrem em grupos laterais, liberando espécies químicas da estrutura, tais como H, N, O, CO, CH_x [43]. Estes processos de recombinação de radicais estão esquematizados na Figura 2.5.1. Os radicais livres gerados pela quebra de ligações químicas através das colisões causam reações químicas no polímero, que podem ocorrer no início, no meio, ou no final das cadeias poliméricas.

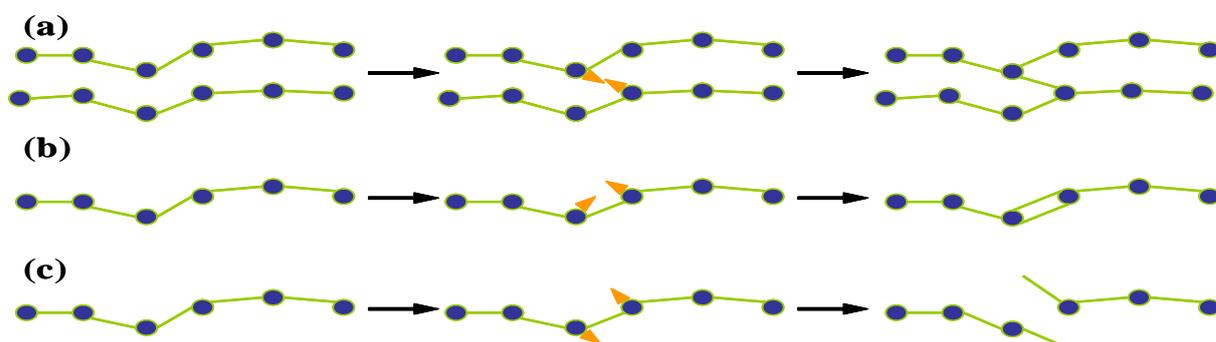


Figura 2.5.1: Representação esquemática dos processos de: (a) entrelaçamento; (b) insaturação; (c) degradação da cadeia.

Para o polietileno, [44] radicais podem ser gerados devido à quebra de ligações covalentes C-C, ou mesmo pela quebra de ligações C-H, podendo ocorrer no meio ou no

final das cadeias poliméricas, havendo possibilidades de se formar ligações insaturadas C=C ou ligações conectando cadeias adjacentes (entrelaçamento ou reticulações, também conhecido em inglês como „cross-links“).

Quando os íons sofrem freamento nuclear, os deslocamentos dos átomos ou segmentos moleculares promovem a degradação da cadeia polimérica, como esquematizado na Figura 2.5.1.c. Isto resulta em produtos com baixo peso molecular ou mesmo produtos voláteis.

As modificações causadas nesses três processos são irreversíveis na estrutura do polímero tratado e conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas superficiais [45]. Eles ocorrem simultaneamente, porém um deles é mais predominante, de acordo com os parâmetros da implantação (dose, massa e energia dos íons) e da estrutura do polímero tratado. Em termos das propriedades mecânicas superficiais, o mecanismo de freamento eletrônico é considerado o mais importante, uma vez que é responsável pelos processos de entrelaçamento das cadeias poliméricas [46].

Por sua vez, o processo de entrelaçamento fortalece as ligações químicas entre as cadeias poliméricas adjacentes e cria pontos de ancoramento. Isto reduz o movimento das cadeias poliméricas e aumenta a estabilidade dimensional das mesmas. Conseqüentemente, a rigidez mecânica bem como as demais propriedades a ela relacionadas, como a dureza, o módulo elástico e resistência ao desgaste aumentam [47]. No caso do PET, acredita-se que ele é beneficiado pela própria biorientação de sua molécula.

Por outro lado, o aumento da densidade de entrelaçamento também resulta no aumento dos pesos moleculares e diminui a dinâmica das cadeias poliméricas. Dessa forma, tal processo também está diretamente relacionado com a molhabilidade superficial do material tratado [48]. Além disso, alterações na estrutura química podem causar a modificação das propriedades elétricas e ópticas exibidas pelo material [49].

2.6. Simulação Computacional (SRIM/TRIM)

Resultados teóricos de simulações computacionais podem fornecer importantes informações de forma satisfatória com dados experimentais. Desta forma, os códigos SRIM e TRIM baseado no método MONTE CARLO são usados para simular os efeitos da implantação de íons em sólidos, incluindo polímeros [50].

De uma maneira geral, a perda de energia total transferida do íon acelerado ao material alvo por unidade de comprimento percorrido pelo íon, obedece à equação 3,

resultante da soma de duas grandezas que representam a transferência de energia em função das colisões destes íons: (i) com elétrons presentes na estrutura do material alvo (S_e); (ii) com núcleos atômicos presentes na estrutura do material alvo (S_n).

$$dE/dx = \rho [S_e(E) + S_n(E)] \quad (3)$$

onde ρ é a densidade do material alvo [50, 51].

O software TRIM e SRIM fornece informações sobre a espessura da camada modificada, determinada pela profundidade de penetração dos íons e sua distribuição espacial na matriz polimérica [51], além de informações sobre a distribuição estatística, distribuição de defeitos, fônons, átomos refletidos, informações sobre elétrons secundários, perfil de perda de energia com a profundidade, vacâncias, e outras informações.

Como entrada de dados, o programa recebe o tipo de substrato, que é o material alvo (PVC, PET e PEBD), e as energias (em elétron-volts) dos íons a serem implantados. Nesse trabalho são considerados íons positivos de nitrogênio ou flúor porque, os íons negativos são repelidos pelo eletrodo inferior polarizado negativamente pela IIIP. O programa, por sua vez, retorna através de um histograma de frequências, o alcance ou profundidade de penetração 99.999 íons incidentes, uma vez que estes são freados, através de colisões com elétrons da matriz do substrato alvo, a fim de se estimar àquela energia, a espessura da camada modificada após a implantação.

Dessa forma, o programa gera uma curva de distribuição normal, ou gaussiana, onde é possível observar os valores médios (mais provável) de alcance, e o valor máximo de profundidade que íon pode atingir dentro da matriz polimérica.

Referências - Capítulo 2

[1] EMSLIE, C. Polymer optical fibres. *Journal of Material Science*, New York, v. 23, p. 2281-2293, 1998.

[2] DENES, F. Mechanisms of plasma polymerization of methyl methacrylate. *Polymer Preprints*, [S.l.], v. 34, p. 685-686, 1993.

[3] DURRANT, S. F. *Discharge composition-film structure relationships in plasma polymerization of hydrocarbonoxygen mixtures*. São Paulo: EBRATS, 1994. p. 257-266.

- [4] JIANG, X. et al. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, New York, v. 83, p. 1875, 2003.
- [5] BEYER, W.; HUPKES, J.; STIEBIG, H. Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 516, p. 147, 2007.
- [6] HAN, J. H. Antimicrobial food packaging. In: AHVENAINEN, R. (Ed.). *Novel food packaging techniques*. Washington: CRC Press, 2003. p. 69-89.
- [7] VERMEIREN, L. et al. Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science and Technology*, Amsterdam, v. 10, p. 77-86, 1999.
- [8] LAGUERRE, M.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. *Progress in Lipid Research*, Oxford, v. 46, p. 244-282, 2007.
- [9] BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. *Active packaging for food applications*. Washington: CRC Press, 2001. 218 p.
- [10] LEE, C. H. et al. Coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol. *Journal of Food Engineering*, London, v. 62, p. 323-329, 2004.
- [11] TOVAR, L. et al. Migration studies to assess the safety in use of a new antioxidant active packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 53, p. 5270-5275, 2005.
- [12] MIN, S.; KROCHTA, J. M. Ascorbic acid-containing whey protein film coatings for control of oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 55, p. 2964-2969, 2007.
- [13] GENNADIOS, A.; WELLER, C. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technology*, New York, v. 44, n. 10, p. 63-69, 1990.
- [14] GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT - Food science and technology*, London, v. 29, n. 1-2, p. 10-17, 1996.
- [15] KROCHTA, J.; DEMULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challengers and opportunities. *Food Technology*, Chicago, v. 51, n. 2, p. 61-74, 1997.
- [16] KLAHORST, S. Applications: credible edible films. *Food Product Design*, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 1-6, 1999.
- [17] FELLOWS, J. P. *Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática*. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. p. 477-478.

- [18] SCHERB, P. *New barrier technologies for PET bottles, beverage and drinks industries*. [S.n.]: [S.l.], 2000. p 30-34.
- [19] AWAKOWICZ, P.; von KEUDELL, A. BIODECON: plasma decontamination in medical technology. *Plasma Processes Polymers*, Weinheim, v. 3, n. 1, p. 75, 2005.
- [20] MURANYI, P.; WUNDERLICH, J.; HEISE, M. Sterilization efficiency of a cascaded dielectric barrier discharge. *Journal of applied microbiology*, Oxford, v. 103, n. 5, p. 1535, 2007.
- [21] HALFMANN, H. et al. Identification of the most efficient VUV/UV radiation for plasma based inactivation of *Bacillus atrophaeus* spores. *Journal of Physics D: Applied Physics*, London, v. 40, n. 19, p. 5907, 2007.
- [22] OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. A. P. L. V. Revisão: principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. *Brazilian Journal of Food Technology*, Campinas, v. 7, p. 161-165, 2004.
- [23] HAN, J. H. Antimicrobial packaging systems. In: HAN, J. H. (Ed.). *Innovations in food packaging*. Baltimore: Elsevier Science & Technology Books, 2005. p. 80-107.
- [24] PADGETT, T. et al. Incorporation of food-grade antimicrobial compounds into biodegradable packaging films. *Journal of Food Protection*, Ames, v. 61, n. 10, p. 1330-1335, 1998.
- [25] SELLIN, N. *Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona*. 2002. 112 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.
- [26] NUNES, L. R.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC*. 2. ed. São Paulo: Braskem, 2002.
- [27] BORGES, C.. *Pack: tecnologia de embalagem, logística e design*. São Paulo: Banas, 2000.
- [28] ISLABÃO, G. I. Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para rotomoldagem. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [29] RUBIN, I. I. *Handbook of plastics materials and technology*. New York: Jonh Wiley & Sons, 1990.
- [30] BOLSONI, E. *Estudo da reprocessabilidade do polietileno de baixa densidade*. 2001.64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.
- [31] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985.
- [32] d'AGOSTINO, R. (Ed.). *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. New York: Academic Press, 1990.

- [33] RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasma and Polymers*, New York, v. 9, p. 35, 2004.
- [34] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1996.
- [35] CURTIS, B. J.; BRUNNER, H. J. J. End-point determination of aluminium CCL4 plasma etching by optical emission-spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, Manchester, v. 125, p. 829, 1978.
- [36] GRIFFITHS, J. E.; DEGENKOLB, E. O. Spectroscopic study of radiofrequency oxygen plasma stripping of negative photoresists.2. Visible spectrum. *Applied Spectroscopy*, New York, v. 31, p. 134, 1977.
- [37] YASUDA, H. Plasma for modification of polymers. *Journal of Macromolecular Science: Parte A - Chemistry*, New York, v. 10, p. 383, 1976.
- [38] RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasma and Polymers*, New York, v. 9, n. 1, p. 35-48, 2004.
- [39] MASCAGNI, D. B. T. *Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio*. 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.
- [40] ANDERS, A. *et al.* Increasing the retained dose by plasma immersion ion implantation and deposition. *Nuclear Instruments And Methods In Physics research. Section B, Beaminteractions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 102, p. 132, 1995.
- [41] ELEUTÉRIO FILHO, S. Magnetron Sputtering planar construção e aplicação. 1991. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas, 1991.
- [42] SILVA, E. P. *Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco*. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.
- [43] LEWIS, M. B.; LEE, E. H. Residual gas and ion-beam analysis of ion-irradiated polymers. *Nuclear Instruments And Methods In Physics research. Section B, Beaminteractions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 61, p. 457, 1991.
- [44] RANBY, B.; RABEK, J. F. *Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers*. New York: Wiley, 1975.

[45] DONG, H.; BELL, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 111, p. 29, 1999.

[46] RAO, G. R.; WANG Z. L. and LEE. E. H. "Microstructural Effects on Surface Mechanical Properties of Ion Implanted Polymers," *J. Mater. Res.* 8, pp. 927-933, 1993.

[47] MITTAL, K. L.; LYONS, C. S.; STROBEL, M. (Ed.). *Plasma surface modification of polymers: relevance to adhesion*. Utrecht: VSP, 1994.

[48] RANGEL, E. C. Influence of Ar⁺ ion irradiation on the properties of plasma polymerized acetylene films. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v.127, p. 93, 2000.

[49] WANG, J. et al. Amorphous carbon nitride films irradiated with argon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, Amsterdam, v. 166, p. 420, 2000.

[50] ZIEGLER, J. F. (Ed.). *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam: Elsevier, 2003.

[51] FINK, D. (Ed.). *Fundamentals of ion-irradiated polymer*. Berlin: Springer, 2004. 404 p.

3. DETALHES EXPERIMENTAIS

Realizado em quatro laboratórios, este trabalho foi conduzido utilizando-se dois sistemas experimentais para o tratamento sobre os substratos, (sistemas i e ii), e em outros dois laboratórios (iii e iv), foram realizados, as caracterizações dos substratos virgens ou tratados:

(i) O tratamento a plasma dos substratos poliméricos e a caracterização para a determinação das propriedades físicas ou físico-químicas da superfície dos polímeros virgens e tratados, foi realizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do Campus Experimental de Sorocaba / UNESP;

(ii) A deposição e análise dos filmes de óxido de titânio pela técnica de Magnetron-Sputtering (MS) foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos (LFF) da Universidade do Minho (UMinho) no Campus de Braga, em Portugal.

As análises dos polímeros tratados ou revestidos aplicados ao acondicionamento de alimentos (Propriedades de barreira ao gás, atividade fotocatalítica e características de acondicionamento), foram realizadas no:

(iii) Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP);

(iv) Laboratório de Embalagens (LABEM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV-MG).

Em seguida, encontra-se uma descrição da metodologia empregada nesse trabalho.

3.1. Preparação dos Substratos de PVC, PET e PE

Amostras de PVC branco, PET provenientes de garrafas de coca-cola (parte externa) e Polietileno de baixa densidade, cedido pela empresa Dow Chemical Company, foram submetidas à limpeza para remoção de impurezas. O tamanho e geometria das amostras

variaram em função da caracterização a ser realizadas após o tratamento, podendo ser retangulares (1,5 cm por 2,5 cm), ou mesmo circulares (4,5 cm ou 10,5 cm de diâmetro) quando a caracterização de barreira ao gás foi requerida.

Inicialmente, os substratos de PVC, PET e PE foram lavados primeiramente em uma cuba ultrassônica (CRISTÓFOLI USC 3881, 2,5 L de capacidade operando a 0,17 kW e 0,8 A) com água destilada. A seguir foram lavadas com detergente em pó (DET LIMP S32 da empresa FARQUIL) diluído em água (1g: 100 ml), para a retirada de resíduos orgânicos. Por fim, as amostras foram imersas em banho ultrassônico contendo álcool isopropílico - ACS (C_3H_8O) da empresa IMPEX com pureza mínima de 99,5 %. Em cada uma das etapas as amostras permaneceram na cuba ultrassônica por 20 min. Terminando o processo de lavagem em água corrente, as amostras foram secas individualmente utilizando um soprador térmico (HG 2000 - B2 da empresa BLACK & DECKER).

3.2. Tratamento a plasma/Descrição do Sistema a Vácuo

3.2.1 Sistema - LaPTec/UNESP

Os tratamentos apresentados neste trabalho pelas técnicas de IP e IIIP foram realizados a partir do sistema ilustrado na figura 3.2.1.1. Vale salientar que este sistema possui uma opção de uso refrigerado, que mantém o eletrodo porta-amostra à temperatura ambiente durante o tratamento.

O reator tem formato cilíndrico, confeccionado a partir de aço inoxidável 304, com 33 cm de diâmetro e 20 cm de altura, equipado com dois eletrodos paralelos circulares de 100 cm de diâmetro a uma separação de 5 cm, é equipado com uma bomba mecânica (marca Edwards, modelo E2M18) de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de vazão, até uma pressão de 10^{-1} Pa. Neste caso as pressões de trabalho (residual + gases SF_6 ou N_2) foram aferidas em 50 mtorr ou 100 mtorr e controladas por um medidor Pirani (marca Edwards, modelo RS 232) e por um sensor de pressão absoluta, do tipo *membrana capacitiva* (marca Edwards, modelo Barocel 600). A pressão de fundo atingida 4×10^{-2} torr foi confirmada por ambos os medidores. Os gases foram introduzidos no reator através de tubos de nylon, passando por válvulas agulhas (marca Edwards, modelo LV-10k).

O resfriamento foi obtido circulando-se água em tubos de silicone, passando internamente pelo eletrodo inferior (porta-amostra) e a temperatura, neste caso, foi aferida por um termômetro digital com precisão de uma casa decimal. Tal procedimento foi feito

para evitar o aquecimento dos substratos poliméricos durante o tratamento. Para se maximizar a potência elétrica transmitida ao plasma, foi usado um casador de impedância modelo MB-300 da marca Tokyo Hi-Power. Neste trabalho, potências de descarga da fonte de radiofrequência foram aplicadas nos experimentos desde 25 W até 150 W.



Figura 3.2.1.1.: Foto do sistema empregado no tratamento dos polímeros. Este sistema está instalado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos do Campus Experimental da UNESP.

Uma fonte de alta tensão da marca GBS-Elektronik GmbH modelo RUP 6-20, com magnitude de pulsos regulável de 0 a 20 kV, foi empregada para as técnicas de IIIP ou IIDIP, e pulsos negativos, variando entre -500 V e -4000 V foram aplicados ao eletrodo porta-amostras, enquanto a radiofrequência foi aplicada ao eletrodo superior. Os pulsos negativos de tensão e a largura (ou duração) dos pulsos foram monitorados à frequência de 300 Hz, através de um osciloscópio digital, modelo TDS 2014 da empresa Tektronix. Para este trabalho. Considerando, portanto que o ciclo de trabalho foi fixado em 0,03 s, o tempo em que os pulsos negativos foram aplicados tiveram duração de 30 μ s. Mais adiante, uma série de tratamentos por IIIP foi feito com um valor de pulso de alta tensão fixado em -2400 V, enquanto o tempo ativo de duração dos pulsos foi variado entre 30 e 500 μ s

Os detalhes experimentais da configuração eletrônica do sistema deste sistema podem ser observados na ilustração indicada na Figura 3.2.1.2.

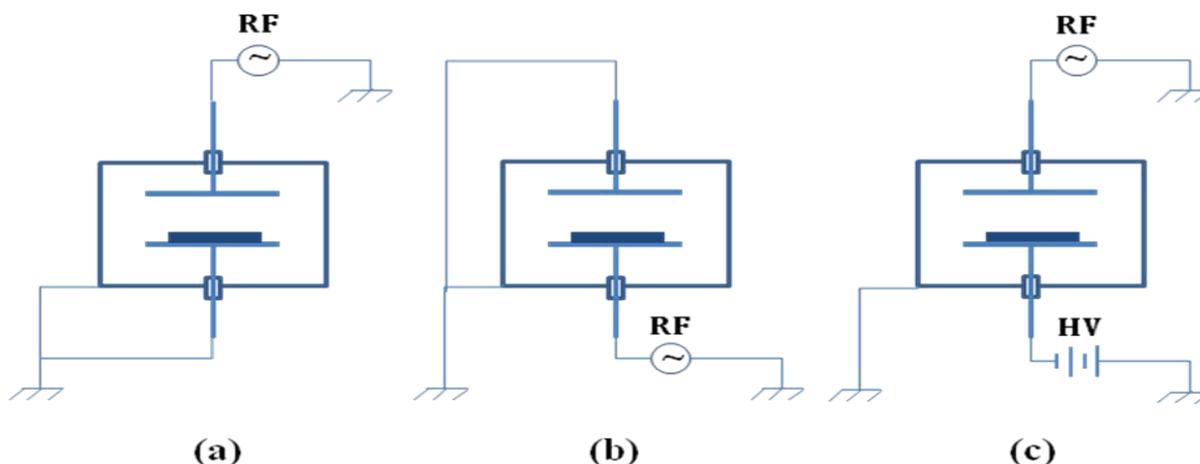


Figura 3.2.1.2.: Configurações de polarização elétrica utilizadas no sistema a vácuo ilustrado na figura 3.2.1.1: (a) técnica de IP anodo ou PECVD, (b) técnica de IP catodo (c) técnica de IIIP ou IIDIP.

As três configurações elétricas definem o acoplamento dos eletrodos inferior e superior ao terra, à fonte de radiofrequência, e à fonte de alta tensão, definindo portanto, a técnica de tratamento ou deposição utilizada neste trabalho. Em todos os casos a carcaça do reator foi aterrada segundo as normas NBR 54 para aterramento de sistemas de potência de baixa tensão. Em (a), tem-se a imersão em plasmas com rf polarizada no eletrodo superior enquanto o eletrodo inferior é aterrado, essa configuração é denominada IP anodo. Em (b), a polarização da rf ocorre no eletrodo inferior (porta-amostras) enquanto o eletrodo superior é aterrado, denominada por IP catodo. Em (c), na técnica IIIP, o eletrodo inferior é polarizado com a fonte de alta voltagem enquanto a rf é polarizada no eletrodo superior. Nos três casos, a carcaça do reator é aterrada.

3.2.2 Sistema - LFF/UMinho

O sistema a vácuo pertencente ao LFF da Uminho [1], foi utilizado exclusivamente para deposições de filmes finos de óxido de titânio (TiO_2). Este sistema consiste de uma câmara cilíndrica de aço inox com dimensões de 30 cm de diâmetro por 40 cm de altura. A câmara é equipada com dois eletrodos circulares com diâmetro de 12 cm separados por uma distância de 8 cm. Sobre o eletrodo inferior, um alvo de titânio com 99,9% de pureza, 10 cm de diâmetro e uma área circular de $78,5 \text{ cm}^2$, foi posicionado a uma distância de 6 cm dos substratos, fixados ao eletrodo superior.

A câmara foi evacuada por uma bomba mecânica de palhetas rotativas, para geração do vácuo até uma pressão de 1×10^{-1} Pa. Então, ligou-se a bomba difusora, permitindo alcançar uma pressão de base de 1×10^{-3} Pa. Em seguida o gás argônio com 99,9% de pureza em diferentes pressões foi adicionado mediante um fluxo controlado de 50 sccm e, uma descarga elétrica foi aplicada com corrente constante de 0,2 A ou 0,45 A mediante tensões da ordem de 500 V.

Após a estabilização da descarga, o gás oxigênio foi introduzido imediatamente na câmara, em diferentes pressões, com fluxo controlado de 10 sccm. O tempo de tratamento foi fixado em 3600 s para todas as condições experimentais, e os substratos utilizados foram o PET, PE e vidro. A foto do sistema de deposição pode ser vista na Figura 3.2.2.1.



Figura 3.2.2.1: foto do sistema empregado na deposição de TiO_2 sobre os polímeros. Este sistema está instalado no LFF da Uminho, dedicado à técnica de Magnetron-Sputtering [1].

Após a coleta dos dados resultantes da caracterização das superfícies (virgens e modificadas), o programa ORIGIN Lab, versão 7.0 ou 8.0 foi utilizada para plotar os gráficos resultantes dos dados obtidos. O programa SRIM/TRIM versão 2008 foi utilizado para simular a implantação dos íons ou F⁺, SF₅⁺ ou N⁺ quando projetados nos polímeros.

3.3. Espectroscopia de Transmissão na região do Ultravioleta-visível Infravermelho próximo

A espectroscopia óptica é uma técnica que pode fornecer algumas características de filmes finos, tais como espessura e constantes ópticas, pela sua interação com a luz. As constantes ópticas descrevem como a luz é refletida ou se propaga através de um material. As técnicas ópticas são métodos eficazes para a análise de filmes finos, pois são precisas, não destrutivas e requerem pouca ou nenhuma preparação da amostra. Medidas ópticas podem ser realizadas através do método de transmitância ou refletância de luz [2].

No espectro de transmitância, as constantes ópticas e a espessura são determinadas através da análise da luz transmitida através da amostra. O índice de refração, n , de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, v , conforme a Equação 1.

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Uma maneira de se calcular a razão entre as intensidade de luz que atravessa a amostra com filme (T), e a intensidade de luz incidente (T_0), pode ocorrer através da Equação 2, onde h é a espessura do filme depositado, k , A , B , C e D são constantes relacionadas com o índice de refração do ar, do filme fino e do substrato [3]. Não há uma correlação entre essas constantes, e as curvas de $T(\lambda)$ geradas nessa caracterização para os filmes e superfícies submetidas à essa técnica.

$$T = \frac{A + B \cos(2kh) + C \sin(2kh)}{D + E \cos(2kh) + F \sin(2kh)} \quad (2)$$

O fenômeno pode ser compreendido através da ilustração da figura 3.3.1. As propriedades ópticas dos polímeros transparentes foram avaliadas por meio de um

espectrômetro óptico modelo Lambda 750 da empresa Perkin Elmer. A Figura 3.3.2 ilustra a foto deste instrumento.

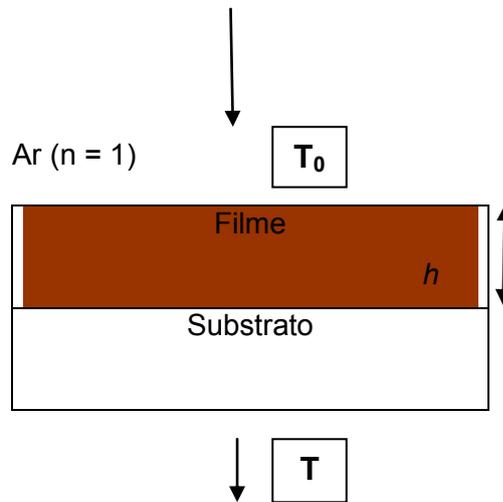


Figura 3.3.1: Interação da luz com a amostra contendo um filme fino de espessura h .



(a)



(b)

Figura. 3.3.2: (a) Fotografia do espectrômetro uv-vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância; (b) Fotografia do porta-amostra localizado na parte interna do equipamento.

Este equipamento permite a detecção na faixa espectral de 190 a 3300 nm com resolução de 0,17 nm na região do azul e 0,2 nm na região do vermelho. Inicialmente, foi obtido um espectro de referência (amostras virgens), utilizando-se somente o substrato (sem o filme depositado), posicionado no centro da plataforma, e o espectro foi obtido através do software da Perkin Elmer. Posteriormente, o filme depositado sobre o substrato, foi posicionado no centro da plataforma e, através dos dados resultantes do programa do

equipamento, o espectro de transmitância do filme $T(\lambda)$ foi obtido em função do comprimento de onda [4].

3.4. Ângulo de Contato

Quando uma gota de um determinado líquido entra em contato com a superfície de um sólido, ela pode se espalhar, indicando que o sólido é receptivo àquele líquido, ou pode formar uma gota quase esférica, resultado da baixa afinidade entre o sólido e o líquido. Esta propriedade é chamada de molhabilidade.

Qualitativamente, pode-se determinar a receptividade de uma superfície a um dado líquido, depositando-se uma gota sobre ela e analisando se houve espalhamento ou não da gota. Todavia, resultados quantitativos podem ser obtidos através de medidas do ângulo de contato [5]. O ângulo de contato, θ , é definido pela intersecção da reta tangente à gota com aquela que define a superfície da amostra, conforme esquematicamente ilustrado na Figura 3.4.1 em três situações distintas.

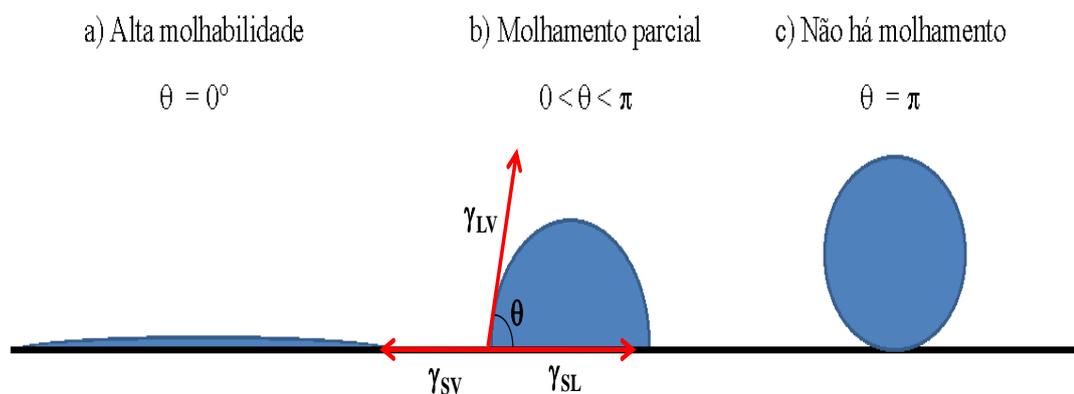


Figura 3.4.1: Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) alta molhabilidade, (b) molhabilidade parcial e (c) baixa molhabilidade.

Quando o líquido se espalha sobre a superfície, indicando que há afinidade entre a gota e a superfície do substrato, têm-se ângulos menores que 90° . Entretanto, quando valores de ângulos de contato são maiores que 90° , pode-se dizer que não houve afinidade entre a gota e a superfície do substrato. Uma situação intermediária pode ocorrer caracterizando-se a superfície como parcialmente hidrofílica ou parcialmente hidrofóbica.

O ângulo de contato formado pela interação da gota com a superfície entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação 3, conhecida como equação de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

Sendo:

γ_{SV} a tensão superficial na interface sólido-vapor;

γ_{SL} a tensão superficial na interface sólido-líquido;

γ_{LV} a tensão superficial na interface líquido-vapor;

θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

Para a realização destes ensaios, foi empregado um goniômetro da marca *Ramé Hart* modelo 100-00 e o programa RHI 2001 *Imaging*, disponibilizado no equipamento. A Figura 3.4.2 ilustra a foto do instrumento utilizado para as medidas de θ .



Figura 3.4.2: Foto do goniômetro modelo Ramé-Hart 100-00 utilizado para as medidas de ângulo de contato através do método da gota séssil.

As medidas de molhabilidade deste trabalho foram conduzidas utilizando-se água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra de modo aleatório, e o ângulo de contato foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados correspondem à média aritmética dos 30 valores obtidos, seguidos de seus respectivos desvios padrão [6].

3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) possibilita o estudo das superfícies de sólidos com resolução nanométrica. O uso dessa técnica para o estudo de polímeros tem se

difundido muito, uma vez que o custo e a manutenção do equipamento são inferiores aos dos microscópios eletrônicos modernos, além de permitir obter novas informações sobre a superfície de polímeros, tais como, morfologia, e rugosidade superficial, entre outras. A Figura 3.5.1 ilustra o funcionamento do microscópio de força atômica.

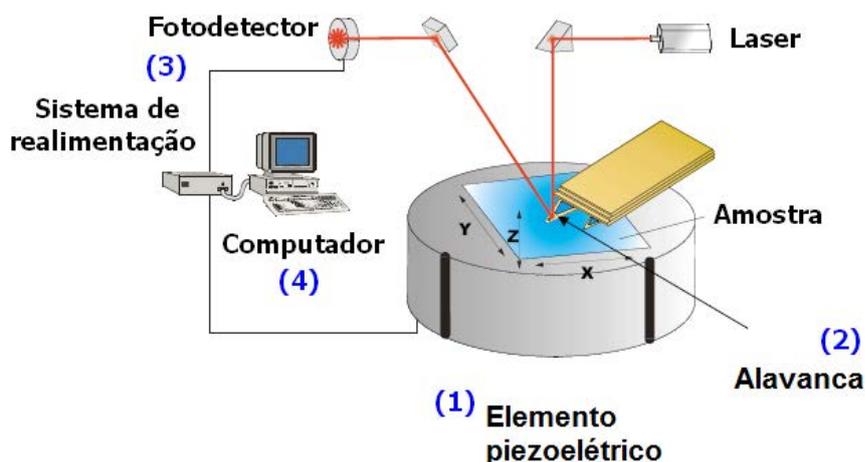


Figura 3.5.1: Esquema de aquisição de imagens através do microscópio de força atômica [7].

O microscópio de força atômica consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior há uma ponta com dimensão de alguns micrometros. Sob esta ponta, existe um nanotubo de carbono, responsável pela interação com os átomos ou moléculas da amostra. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezo-elétricas, capazes de realizar movimentos nas três dimensões (xyz), com precisão de angstroms (Å).

Durante esta varredura, emprega-se também um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre a alavanca e reflete em um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de deflexão para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição da alavanca de forma a manter o contato com a amostra durante a varredura, e permitir a obtenção da imagem. A imagem obtida é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma dos picos e vales gerados pelo deslocamento vertical da ponta durante o escaneamento [8].

A rugosidade superficial, RMS (R_{rms}) é o desvio padrão do valor da altura em cada ponto (h_i) em relação a altura média (\bar{h}) dentro de uma dada área, e é dada matematicamente pela equação 4, enquanto a Figura 3.5.2, em sequência, revela a foto do

microscópio de força atômica modelo XE-100 da empresa Park Instruments, que foi utilizado para caracterização topográfica.

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2} \dots\dots\dots(4)$$

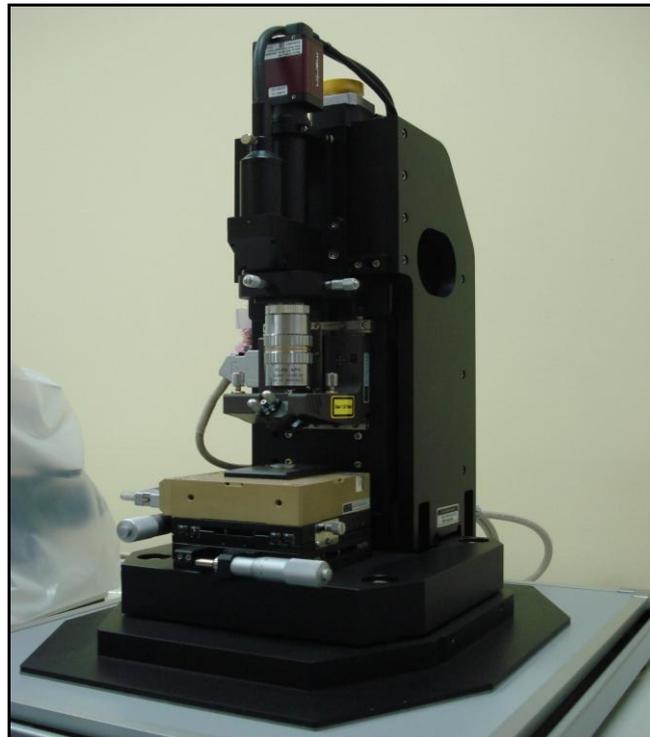


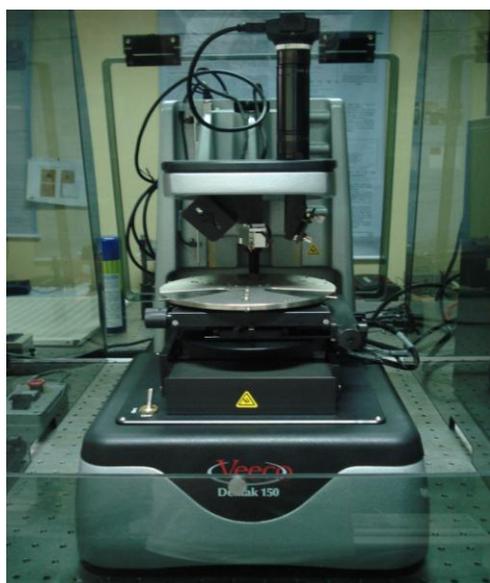
Figura 3.5.2: Fotografia do microscópio de força atômica modelo XE-100 da marca Park Systems utilizado para analisar a topografia das amostras.

3.6. Perfilometria e Medidas de espessura

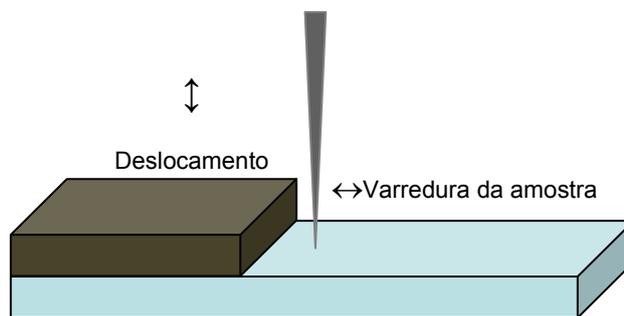
Medidas de espessura *ex-situ* de filmes finos podem ser obtidas através de um equipamento denominado perfilômetro, modelo Dektak 150 da empresa Veeco, ilustrado na figura 3.6.1.(a) através de um degrau formado no filme depositado.

Sinais elétricos proporcionais ao tamanho do degrau são captados por um detector acoplado à ponta, e, por conseguinte, este sinal analógico é convertido para o formato digital e processado pelo computador na forma de perfil vertical. Admite-se que o comprimento do deslocamento vertical da ponta é diretamente proporcional à espessura do filme depositado. O esquema pode ser entendido através da Figura 3.6.1 (b). O sinal digital resultante é analisado por um computador que fornece o valor da espessura.

Este instrumento possui capacidade de medir espessuras a partir de 100 Å. Para a realização das medidas, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro coberto por uma máscara sobre metade de sua superfície. O mascaramento foi realizado com fita de Kapton (Poliamida), da empresa 3M, especialmente indicadas para processos em baixa pressão, como os processos a plasma.



(a)



(b)

Figura 3.6.1: (a) Fotografia do perfilômetro modelo Dektak 150 da marca Veeco utilizado para medir espessuras dos filmes; (b) Representação esquemática da medida de espessura por perfilometria.

Após a deposição dos filmes, a fita de Kapton foi retirada, e, então, um degrau entre a região mascarada e a região exposta ao plasma foi formada. Para cada amostra foram realizadas 10 medidas de espessura em diferentes regiões próximas à interface do degrau. A média aritmética destes 10 valores acompanhada de seus respectivos desvios padrão [4] pode ser calculada para se obter a espessura do filme, com boa aproximação.

3.7. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de transmissão ou absorção na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros, pois além de não ser destrutiva, fornece importantes informações, tais como composição química, estrutura configuracional e conformacional [9]. A técnica é baseada na interação de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de 2,5 a 25 μm , ou números de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com

a amostra. Esse intervalo abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas. Esta técnica permite a identificação da estrutura molecular dos compostos químicos. Ao atravessar o material, energia é absorvida do feixe causando movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas que o constituem.

Tal fenômeno ocorre somente para as moléculas que apresentam variação em seu momento de dipolo elétrico durante as oscilações. Espécies homonucleares, tais como O_2 , N_2 e Cl_2 não são detectadas por não apresentarem variações de momento de dipolo durante a oscilação [10].

Na prática, a identificação das ligações moleculares é realizada a partir da comparação das frequências absorvidas com frequências tabeladas [11]. Uma amostra colocada em um espectrômetro infravermelho e exposta a diferentes comprimentos de onda absorve luz quando a radiação incidente corresponde à diferença entre os níveis de energia eletrônica de uma dada ligação. As frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade dela. Os modos de vibração que simulam a variação linear das distâncias interatômicas são chamados de estiramento, e quando ocorre a modificação dos ângulos entre ligações, ou entre ligações e um plano de referência, tal modo pode ser entendido como: deformação angular [12].

A Figura 3.7.1 ilustra os modos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos AB_2 .

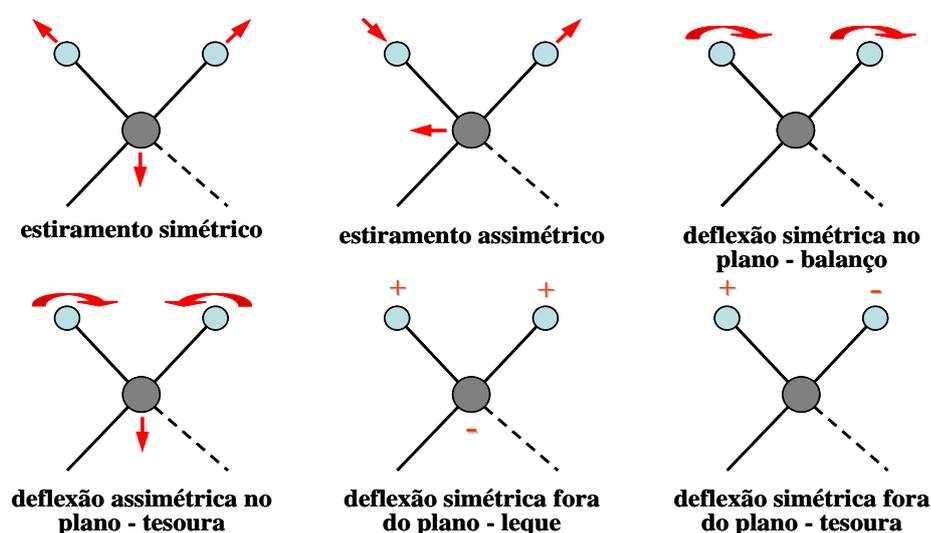


Figura 3.7.1: Esquema dos modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas de grupos AB_2 . Os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página.

O instrumento utilizado nesta caracterização foi um espectrômetro Jasco 410, e pode ser visto na Figura 3.7.2. Este equipamento possui um divisor de feixes de KBr com resolução dentro da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .



(a)



(b)

Figura 3.7.2: (a) Fotografia do espectrômetro infravermelho modelo Jasco FTIR-410 utilizado para caracterizar a estrutura química dos substratos poliméricos; (b) acessório ATR onde a amostra é pressionada contra a superfície do cristal (prisma).

Para a obtenção dos espectros de Infravermelho das amostras de PVC, PET e PE tratadas por IP e IIIP nas séries T_H e T_C , foi utilizado o acessório de refletância total atenuada (ATR) horizontal de reflexão simples HATR MIRacle™. O prato de amostragem do acessório tem um cristal circular de 2 mm, dois espelhos direcionadores de feixe de infravermelho e uma abraçadeira de compressão controlada por um micrometro, que permite o contato íntimo entre as superfícies do polímero investigado e do acessório de refletância (prisma). Este procedimento está ilustrado na Figura 3.7.3.

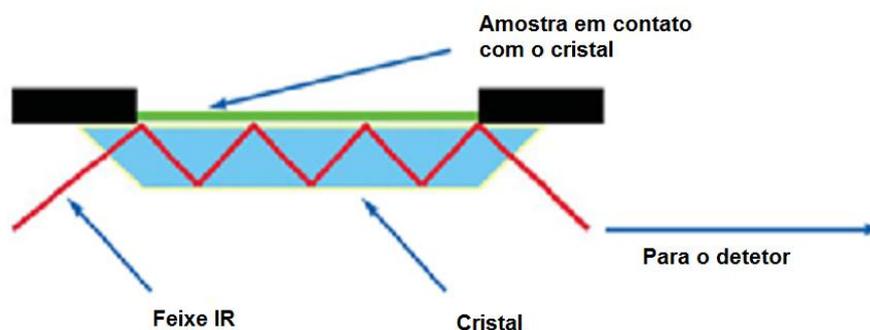


Figura 3.7.3: Esquema ilustrativo da reflexão total atenuada do FTIR-ATR [13].

O princípio desta técnica baseia-se no fato de quando um feixe de radiação infravermelha passa de um meio mais denso (prisma) para um menos denso (amostras poliméricas de PVC, PET ou PE), pode ocorrer reflexão total. A fração do feixe de radiação

incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado valor crítico, a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra, cuja profundidade de penetração é dada pela equação 5.

$$D = \lambda / \{2\pi n_1[\text{sen}^2(\theta) - (n_2/n_1)^2]^{1/2}\} \quad (5)$$

onde:

D = profundidade de penetração;

n_1 = índice de refração do cristal ATR (prisma);

n_2 = índice de refração da amostra;

θ = ângulo de incidência (considera-se 90° , ou seja, incidência perpendicular).

λ = comprimento de onda da radiação incidente (onda evanescente).

Se a amostra absorve em certo comprimento de onda, haverá uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro [13]. Para um polímero, a profundidade de penetração está na faixa de 0,05 a 0,2 λ , e com isso, o caminho óptico varia de 0,25 a 5 μm .

3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, XPS, é uma técnica comumente usada em análises de superfície com profundidade típica de 1 a 10 nm para polímeros. Ela permite a identificação dos elementos químicos presentes em camadas próximas à superfície e seus estados de ligação [14]. O princípio físico da técnica XPS é baseado no efeito fotoelétrico [15]. Um feixe de raios-X com energia $h\nu$ conhecida irradia a amostra arrancando elétrons dos átomos de camadas próximas da superfície. Através da medida da energia cinética dos elétrons emitidos, E_c , a energia de ligação dos elétrons, E_b , pode ser calculada via equação 6. Nesta equação, ϕ é a função trabalho do espectrômetro, um fator que corrige o ambiente eletrostático no qual o elétron é formado e medido.

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \quad (6)$$

Como a energia de ligação é uma característica do orbital do qual o elétron foi emitido, a determinação desta energia de ligação permite a identificação da espécie

responsável pela emissão do elétron. Em um espectro típico XPS aparecem três tipos básicos de picos: os devidos aos processos de (i) fotoemissão de níveis de valência, (ii) fotoemissão de níveis internos, (iii) os picos devidos às transições Auger excitadas por fótons de raios X. Os processos ii e iii podem ser entendidos através do esquema ilustrativo da Figura 3.8.1.

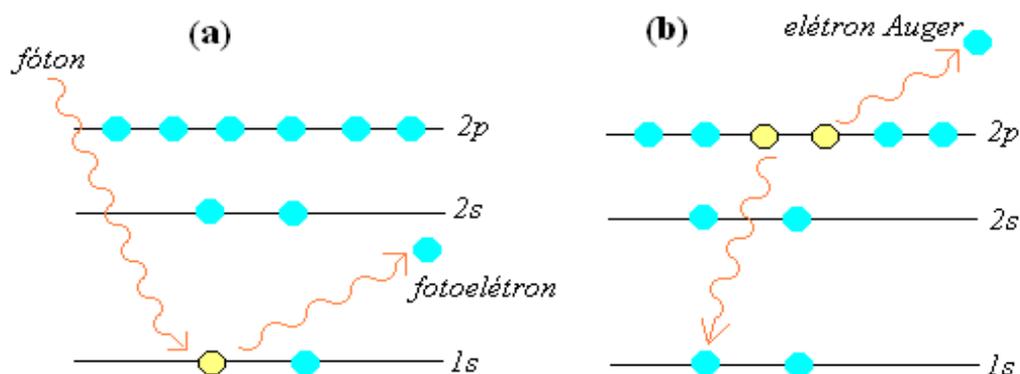


Figura 3.8.1: Processo de (a) emissão do fotoelétron; (b) relaxação com emissão de elétron Auger [16].

O pico fotoelétrico C 1s referente a C-C e/ou C-H, centrado em 284,8 eV foi utilizado como referência de energia de ligação [18]. Os picos de alta resolução podem ser deconvoluídos em suas componentes usando um perfil Gaussiano com base linear. Buscou-se através desta técnica, *à priori*, a informação composicional de elementos químicos inseridos na superfície das amostras, antes e após o tratamento a plasma.

A identificação dos elementos presentes na superfície destes filmes é feita diretamente pela determinação das energias de ligação a partir dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece a informação quantitativa sobre a proporção de átomos presentes na superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor.

A análise foi realizada empregando-se uma fonte de radiação de K α do magnésio como fonte excitadora, em ambiente de ultra alto vácuo, com energia de 1253,6 eV e potência de 40 W. O ajuste dos picos foi realizado através do programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas de background geradas pelo método de Shirley [17].

O sistema destinado para o XPS foi utilizado para se determinar a composição de espécies químicas presentes na superfície das amostras antes e após a fluoração. Este equipamento encontra-se instalado no Departamento de Física da UFPR sob responsabilidade do professor Dr. Wido Schreiner.

3.9. Difração de Raios X

Uma das técnicas mais importantes para a determinação de uma estrutura cristalina é conhecida como difração de raios-X. Quando um feixe de raios-X é incidido num material sólido, uma fração deste feixe é espalhada para todas as direções. O efeito de espalhamento ocorre devido aos elétrons e íons presentes na estrutura cristalina do material. Portanto, quando as distâncias entre os átomos de uma estrutura cristalina estiverem próximas ao comprimento de onda do feixe incidente, será possível observar a periodicidade das relações de fase entre os espalhamentos, e o resultado da difração de raios-X poderá ser examinado de vários ângulos [19].

A lei de Bragg, mostrada na equação 7, estabelece a condição para que ocorra a interferência construtiva de raios X.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (7)$$

Aqui n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), θ , é o ângulo de incidência dos raios X. O efeito de difração de raios X é, portanto dependente do comprimento de onda do feixe incidente e da diferença de caminho percorrida pelos raios X. Examinando atentamente dois planos paralelos separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , o esquema ilustrativo da lei de Bragg pode ser entendido observando a Figura 3.9.1.

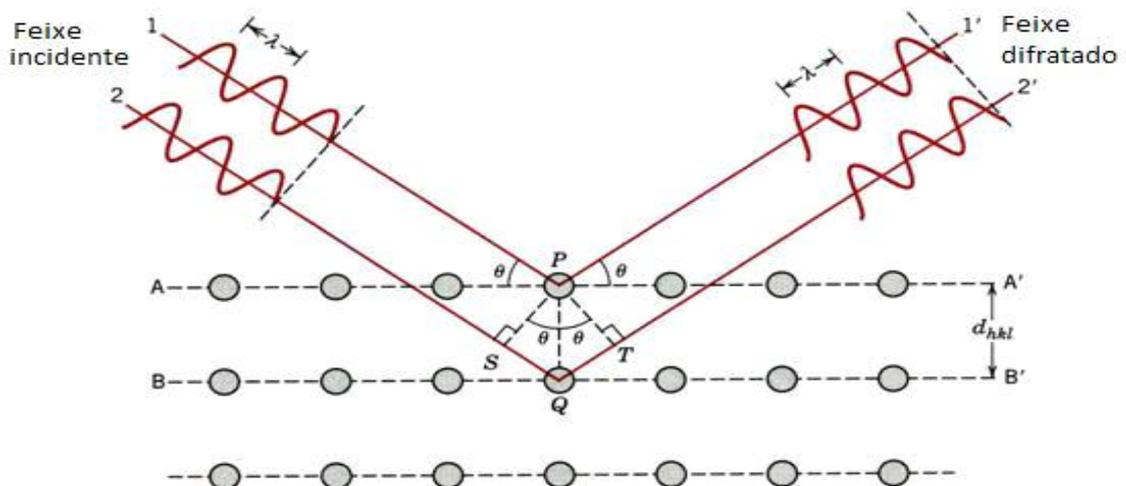


Figura 3.9.1: Difração de raios X por planos de átomos, definido pela Lei de Bragg [19].

3.10. Taxa de Transmissão ao vapor de água (TTVA)

Através da colaboração com o grupo de pesquisa do Departamento de Tecnologia de Embalagens da UNICAMP, amostras de filmes de PE flexíveis e de garrafas PET, cortadas na forma de círculo com diâmetro de 11 cm, foram submetidas ao ensaio de TTVA (Taxa de Transmissão ao Vapor de Água), de acordo com a norma internacional ASTM a 75% de umidade relativa à temperatura de 25° C, uma vez que, muitos alimentos são susceptíveis à umidade [20].

Dessa forma, utilizaram-se cápsulas circulares ($\varnothing = 90$ mm) com paredes impermeáveis, contendo 25 g de cloreto de cálcio anidro. Os filmes foram vedados na junção filme/cápsula com auxílio de parafina. Após a montagem, as cápsulas foram acondicionadas em dessecadores contendo solução saturada de cloreto de sódio.

As condições utilizadas no experimento foram 25 °C e gradiente de 75% de umidade relativa. Por meio de pesagens diárias até peso constante avaliou-se o ganho de peso associado à umidade permeada pelo filme. Para determinação da TTVA foram feitas cinco medidas de espessura dos filmes em posições aleatórias utilizando-se um micrômetro analógico (Mitutoyo). A TTVA foi calculada pela equação 8:

$$TTVA = \frac{w}{t \times A} \quad (8)$$

Onde:

TTVA = taxa de transmissão ao vapor de água ($\text{g.dia}^{-1}.\text{m}^{-2}$);

W/t = coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear da curva de ganho de massa em função do tempo (g.dia^{-1});

A = área do filme (m^2).

3.11. Acondicionamento de filmes finos antimicrobianos

O emprego de filmes inibidores de biofilmes pode em tese apresentar maior consistência na prática, do que o uso direto de antimicrobiano nos alimentos, pois o antimicrobiano migra lenta e gradualmente da embalagem para a superfície do alimento, onde se mantém na concentração necessária para inibir o desenvolvimento de microorganismos [24]. Dessa forma, filmes finos de TiO_2 foram obtidos por Magnetron-

sputtering, porque acredita-se que este filme estimula as atividades antimicrobianas quando submetido à fotocatalise através de sua interação com a radiação monocromática (luz visível).

Dentre as análises realizadas sobre o filme de óxido de titânio, efeito da pressão de pulverização total da atividade fotocatalítica foi avaliado através da medição das taxas de degradação do corante aniônico *rodamina-B* ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) com peso molecular 479 g/mol em solução aquosa com concentração de 0,5 g/mol sob irradiação UV vis na faixa do azul. O teste de fotodegradação foi realizado em uma câmara utilizando-se três lâmpadas de 15 W com $\lambda = 254$ nm e energia incidente de $80 \pm 5 \mu W cm^{-2}$ em diferentes tempos.

Referências - Capítulo 3

[1] TEIXEIRA V. et al. Iron-doped photocatalytic TiO_2 sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. *Materials Science and Engineering: B*, Lausanne, v. 138, p. 144–150, 2007.

[2] WILLIAMS, R. Applications of fourier transform spectrometry in the ultraviolet, visible, and near-ir. *Applied Spectroscopy Reviews*, New York, v. 25, n. 1, p. 63 1989.

[3] TORRES, J. et al. A simple method to determine the optical constants and thickness of Zn_xCd_{1-x} thin films. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 289, p. 238, 1996.

[4] SANT'ANA, P. L. *Tratamento a plasma polímeros comerciais transparentes*. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

[5] MASCAGNI, D. B. T. *Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio*. 2009. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.

[6] BURKARTER, E. *Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico*. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

[7] FERREIRA, A. J. B. *Estudo da influência da micro/nanoestrutura superficial na adesão de filmes finos de $TiNx$ em materiais de tereftalato de polietileno (PET)*. 2009. 00 f. Dissertação (Mestrado em Física de Materiais Avançados) – Universidade do Minho, Uminho, 2009. p. 43.

[8] CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.

[9] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciencia dos polimeros: um texto basico para tecnólogos e engenheiros*. Sao Paulo: Artliber, 2002.

- [10] SKOOG, D. A.; F. J. HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental* 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [11] SCHEINMANN, F. *An introduction to spectroscopy methods for identification of organic compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [12] PINE, S. H. et. al. *Organic chemistry*. Tokyo: McGraw Hill, 1960.
- [13] BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p. 38-40.
- [14] CZANDERNA, A. W. *Methods of surface analysis*. Amsterdam: Elsevier, 1989. Cap. 4, p. 86.
- [15] EISEBERG, R.; RESNIK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [16] SANTOS, D. C. R. *Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma*. 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, 2004.
- [17] NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by X-Ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Amsterdam, v. 228, p. 145-150, 2005.
- [18] MOULDER, J. F.; CHASTAIN, J. (Ed.). *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification*. Eden Prairie, Minnesota: Perkin Elmer Corp./Physical Electronics Division, 1992.
- [19] CALLISTER JR., W. D. *Ciência e engenharia de materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [20] OLIVEIRA, L. M. et al. *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), 1996.
- [21] GENNADIOS, A.; WELLER, C. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technology*, New York, v. 44, n. 10, p. 63-69, 1990.
- [22] GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT - Food science and technology*, London, v. 29, n. 1-2, p. 10-17, 1996.
- [23] KLAHORST, S. Applications: credible edible films. *Food Product Design*, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 1-6, 1999.
- [24] SILVEIRA, M. F. A. et al. Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. *Food Control*, New York, v.18, p.1063-1067, 2007).

4. RESULTADOS

4.1. Propriedades de superfície do PVC, PET e PE sem tratamento

4.1.1 Identificação da estrutura química

Com respeito à estrutura química do PVC branco *virgem*, a Figura 4.1.1.1 mostra o espectro de infravermelho obtido utilizando-se o acessório ATR. A comparação entre as bandas presentes no espectro do plástico sem tratamento, com as bandas presentes no espectro do plástico tratado a plasma, permite a investigação de possíveis modificações estruturais [1] após o tratamento a plasma.

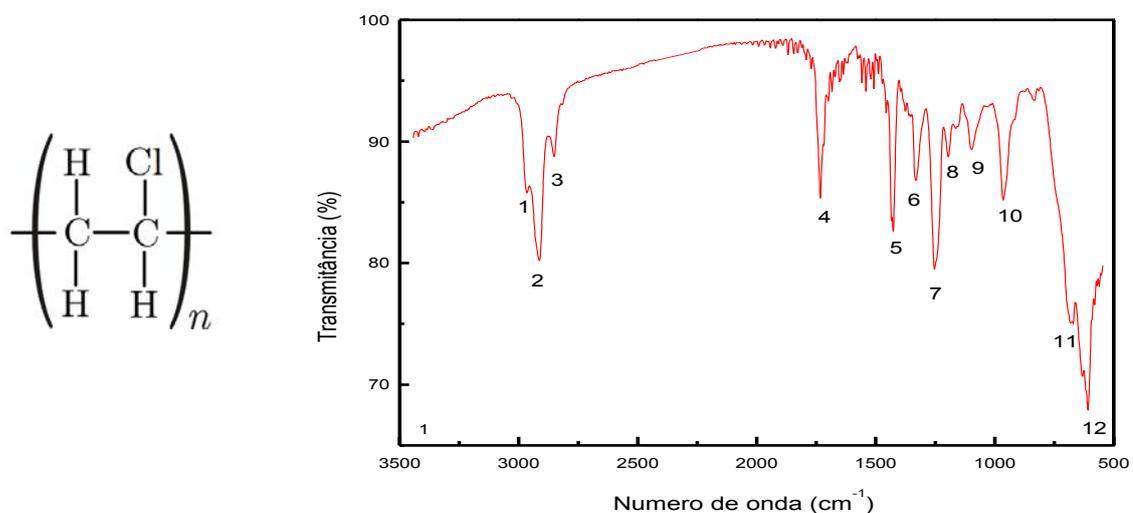


Figura 4.1.1.1: Espectro de absorção no infravermelho por ATR em substrato de PVC virgem.

Considerando onze atribuições segundo trabalhos da literatura [2, 3], visto na figura, percebe-se que os resultados estão pertinentes. Vale salientar que a técnica não detectou a presença de ftalatos (aproximadamente em 1600 cm^{-1}).

Observa-se pela Tabela 4.1.1.1 que o PVC branco apresenta atribuições referentes ao grupo C-Cl entre 625 cm^{-1} e 695 cm^{-1} , devido aos estiramentos da ligação carbono-cloro, cujos tipos de vibrações podem ser conformacional em 690 cm^{-1} e tática em 635 cm^{-1} . Outros trabalhos na literatura estão de acordo com as atribuições da Tabela 4.1.1.1, para valores de números de onda entre 960 cm^{-1} e 2965 cm^{-1} , que revelam ligações químicas, principalmente formadas por carbono e hidrogênio, caracterizando o caráter químico dos alcanos.

Tabela 4.1.1.1: Bandas de absorção no infravermelho do PVC virgem.

Identificação	Absorção (cm^{-1})	Ligação	Atribuição
1	2965	(C-H) do HCCl	Estiramento
2	2900	(C-H)	Deformação axial
3	2851	(C-H) alifáticos do CH_2 e CH_3	Deformação axial
4	1732	(C=O)	Estiramento
5	1435	(C-H)	Deformação
6	1330	(C-H) do HCCl	Deformação
7	1253	$\text{CH}_2\text{-Cl}$	Angular simétrica
8	1194	(C-O) de fenóis	Deformação angular
9	1097	(C-C)	Estiramento
10	964	CH_2	Rotação
11	681	(C-Cl)	Deformação angular
12	Entre 625 e 695	(C-Cl)	Deformação axial

A Tabela ainda revela a presença de oxigênio no PVC, que provavelmente ocorreu durante o processamento deste material. Essa hipótese foi confirmada mais adiante pelas medidas de XPS, que detectou a porcentagem de O no material sem tratamento em aproximadamente 11%.

Já o espectro de infravermelho da Figura 4.1.1.2, revela a identificação dos principais grupos químicos presentes na superfície do PET sem tratamento [4] (garrafa de coca-cola 2 L., lado externo da garrafa interagindo com o feixe incidente). O acessório ATR foi utilizado para a obtenção do espectro. Não foi encontrada no espectro do PVC, a presença de ftalatos em 1755 cm^{-1} .

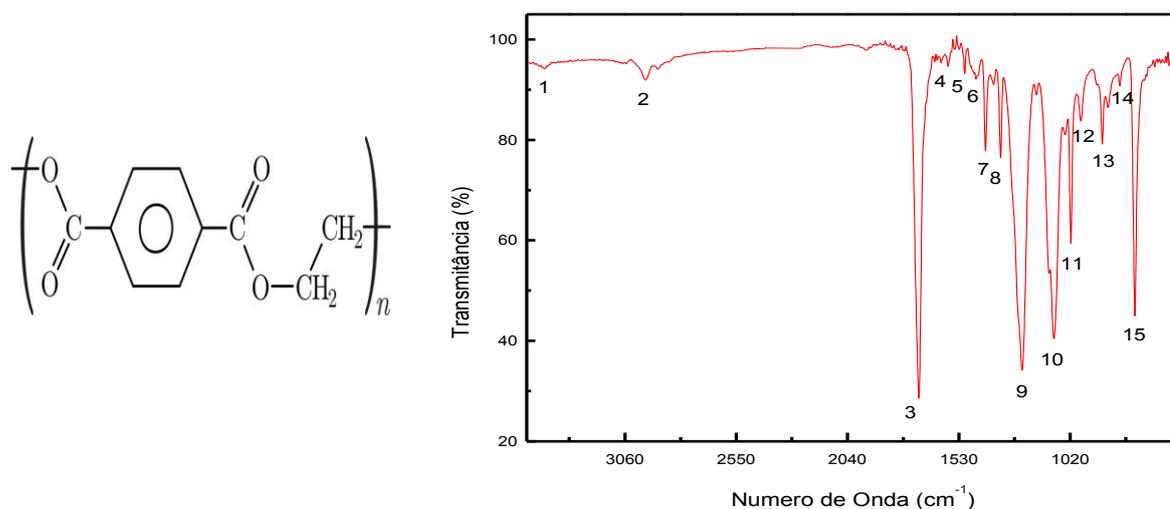


Figura 4.1.1.2: Espectro de absorção no infravermelho por ATR no substrato de PET virgem.

A Tabela 4.1.1.2 apresenta o espectro de infravermelho do PET virgem, e as atribuições relativas às ligações químicas das espécies moleculares presentes na amostra.

O espectro revela a presença de bandas em 1715 cm⁻¹ associadas ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila, em 1246 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C–O da carboxila do grupo éster, 1100 cm⁻¹ da ligação O–C do grupo O–CH₂ e uma banda 724 cm⁻¹ característica da vibração fora do plano dos hidrogênios adjacentes do anel aromático. As bandas de estiramento C=O são, em grande parte, mais intensas, apresentando largura média, ou seja, não são tão agudas quanto às relativas aos estiramentos de ligações C=C, nem tão largas quanto às de estiramento O-H participando de ligações de Hidrogênio.

Pode ser observada uma banda de absorção em 2970 cm⁻¹ pelo estiramento C–H e em 3050 cm⁻¹ do C–H ligado ao anel aromático. Além disso, há também uma banda de absorção em 3430 cm⁻¹ relacionada ao estiramento do grupo -OH. Isto pode ser um indício de que, durante o processo de fabricação há incorporação de grupos -OH ao longo das cadeias poliméricas. A presença destes grupos pode indicar a presença de aditivos.

Outra possibilidade é a hidrofilição da região mais superficial do material pela difusão de vapor d'água presente na atmosfera. Esse mecanismo de difusão ocorre de forma mais intensa nas regiões amorfas do material, ou mesmo na superfície onde os átomos possuem mobilidade maior. A presença de grupos contendo enxofre pode indicar a presença de aditivos ou mesmo nos processos de limpeza do material, chamados de bandas espúrias. Logo, o preparo das amostras submetidas à caracterização foi feito de maneira sistemática a fim de evitar uma possível contaminação, e a presença de bandas espúrias nos substratos poliméricas.

Tabela 4.1.1.2: Bandas de absorção no infravermelho do PET virgem.

Identificação	Absorção (cm ⁻¹)	Ligação	Atribuição
1	3430	(O-H) associado	Deformação axial
2	2965	(C-H) alifático de CH ₃ e CH ₂	Deformação axial
3	1715	Carbonila de ésteres-saturados	Deformação axial
4	1580	NH ₂	Deformação axial simétrica no plano
5	1504	N-H	Deformação axial
6	1460	-(CH ₂) _n	Deformação axial
7	1407	CH ₂ adjacente	Deformação axial
8	1338	SO ₂ (sulfona)	Deformação axial assimétrica
9	1240	(C-O) de éter aromático	Deformação axial
10	1094	(C-O) de álcool secundário	Deformação axial
11	1017	S=O (sulfóxido)	Deformação axial devido à conjugação
12	970	-CH=CH-	Deformação angular
13	872	R ₂ C=CH ₂	Deformação angular
14	792	R ₂ C=CHR	Deformação angular do C-H fora do plano
15	724	-(CH ₂) _n (para n>3)	Deformação angular de cadeia

Já a Figura 4.1.1.3, mostra um espectro de infravermelho típico do polietileno [5]. Este material é composto por cadeias carbônicas ligadas com o hidrogênio através de ligações covalentes. Insaturações podem ser observadas na matriz, à medida que o material sofre um ou mais processos de reciclagem. Observa-se no espectro, bandas em 3600 cm⁻¹ referentes ao estiramento da ligação -OH, em 2930 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações -CH₂ e -CH₃.

Em 1465 cm⁻¹ foi observado uma banda aguda referente à deformação assimétrica das ligações -CH₃, e por fim, próximo à 720 cm⁻¹, foi observada uma banda referente à deformação C-H.

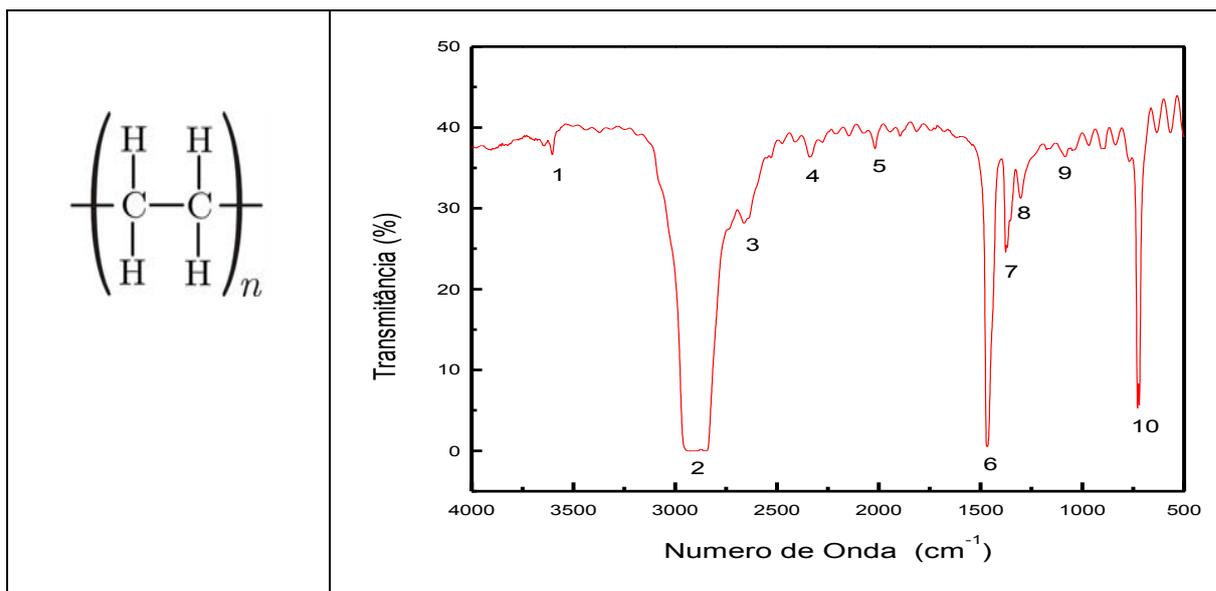


Figura 4.1.1.3: Espectro de absorção no infravermelho por ATR no substrato de PEBD virgem.

A Tabela 4.1.1.3 apresenta as bandas identificadoras do PE virgem, e suas atribuições relativas às ligações químicas das espécies moleculares presentes na amostra.

Tabela 4.1.1.3: Bandas de absorção no infravermelho do PE virgem.

Identificação	Absorção (cm ⁻¹)	Ligação	Atribuição
1	3600	(O-H)	Estiramento
2	2930-2890	(C-H) alifáticos das ligações CH ₂ e CH ₃	Deformação axial
3	2662	ácido fosforoso (aditivo)	U -OH
4	2340	absorção de aminas e compostos relacionados	U N-H ⁺
5	2018	bandas harmônicas ou de combinação	compostos inorgânicos (CN; SCN, OCN) receptores
6	1465	-(CH ₂) _n para até n=2	Deformação angular
7	1376	CH ₃	Deformação angular
8	1302	(C-O)	Deformação angular de éster insaturado
9	1083	(C-O)	Deformação angular de álcool
10	720	-(CH ₂) _n para até n>2	Deformação angular

Os grupos identificados na Tabela com os números 3, 4 e 5 levam a crer que um ou mais aditivos podem ter sido incorporados durante o processo de fabricação ou mesmo por processos de limpeza, já que os compostos detectados nestes números de onda, não se referem à grupos químicos presentes na estrutura original do PE.

Salienta-se que o PET e o PE têm maior aceitação para acondicionamento de alimentos por não conter cloro em sua estrutura.

É interessante comentar que a presença das bandas no espectro depende da interação da onda infravermelha com os grupos presentes na superfície. Geralmente a penetração do feixe de ondas incidentes na região infravermelho dentro da amostra é maior que a espessura da camada modificada nos tratamentos por IP. Já na IIIP, por sua vez, a espessura da camada modificada pode ser bem maior que a espessura da camada promovida pelo tratamento por imersão em plasma sem implantação. Sendo assim, na IIIP é possível que a estrutura atômica dos polímeros implantados sofra interação com a radiação incidente para se gerar o espectro. Assim os resultados de identificação da estrutura química por esta técnica se tornaram pertinentes restritamente às análises do material virgem ou tratado por IIIP.

4.1.2 Molhabilidade via ângulo de contato

A Tabela 4.1.2.1 mostra os valores médios de ângulo de contato de três gotas do líquido de prova (água deionizada) depositadas em locais aleatórios das amostras de PVC, PET e PE sem tratamento, com os respectivos desvios-padrão. Os valores de ângulo de contato representam para três gotas depositadas, a média aritmética de 30 valores calculados pelo software.

Tabela 4.1.2.1: Valor médio calculado de ângulo de contato para os substratos virgens utilizados nesse trabalho.

<i>Substrato sem tratamento a plasma</i>	<i>Valor médio ± desvio padrão (°)</i>
PVC	70 ± 4
PET	66 ± 5
PEBD	74 ± 1

Os resultados estão de acordo com a literatura, que revelam uma molhabilidade parcial dos polímeros com a água deionizada medida pelo método da gota séssil, à

temperatura ambiente [6]. O estudo da molhabilidade desses materiais para acondicionar alimentos é interessante, pois muitos alimentos são susceptíveis à umidade.

Uma das principais funções das embalagens nos alimentos é evitar ou diminuir a transferência de umidade entre o alimento e a atmosfera circundante. Por isso a permeabilidade ao vapor de água deve ser a mais baixa possível [7].

Por possuir caráter hidrofílico, as embalagens à base de amido, por exemplo, têm sido recentemente desenvolvidas para estas aplicações, porém, apresentam baixas propriedades de barreira ao vapor de água. Diante disso, estratégias vêm sendo desenvolvidas para melhorar a estabilidade dos filmes à umidade [8], dentre os quais a tecnologia a plasma pode ser aplicada a fim de melhorar o caráter de molhabilidade, e se possível, espera-se melhorar a barreira ao vapor de água, utilizando-se as mesmas técnicas de plasma (IP ou IIIP).

4.1.3 Morfologia superficial

Outro aspecto importante para aplicações em dispositivos optoeletrônicas e em embalagens alimentícias é a morfologia superficial dos substratos, que influencia em interação com líquidos em contato, ou então para a adesão e rugosidade superficial de filmes finos depositados sobre o mesmo. A Figura 4.1.3.1 apresenta as imagens de AFM dos substratos virgens de PVC, PET e PE.

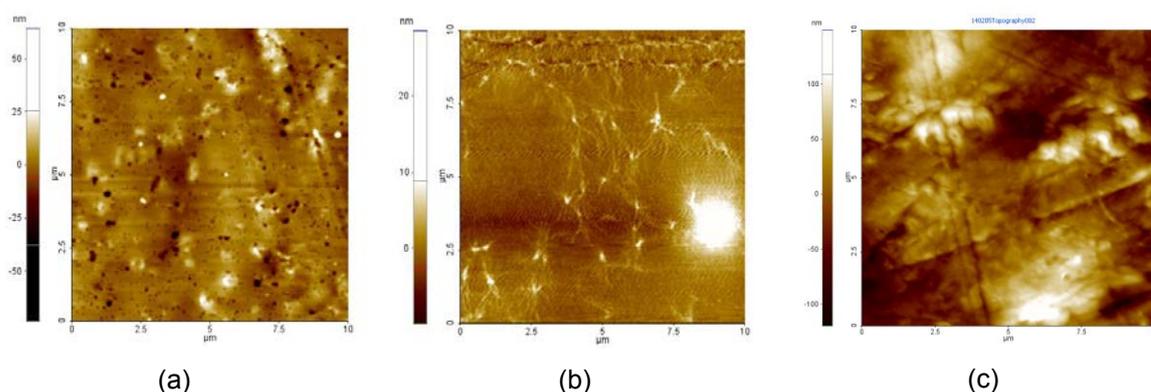


Figura 4.1.3.1: Imagens de (10 μm × 10 μm) de AFM do PVC, PET e PE. Em (a) a rugosidade R_{rms} do PVC foi 4,38 nm; (b) a rugosidade R_{rms} do PET foi de 1,79 nm; (c) a rugosidade R_{rms} do PEBD foi de 42,7 nm.

De acordo com a figura 4.1.3.1 (a) observa-se para o PVC virgem uma alta densidade de *pinholes*, devido à ausência de cadeias poliméricas nessas regiões. Observa-se pela escala que esses buracos possuem profundidade de até dezenas de nanômetros,

representando, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que a rugosidade média do PVC. A rugosidade rms foi de 4,39 nm. Já na figura 4.1.3.1 (b) observa-se a imagem por AFM do PET virgem, que por sua vez, se caracteriza pelo alinhamento das fibras e pela ausência de *pinholes*. A rugosidade rms do PET foi de 1,79 nm. Por último, na Figura 4.1.3.1 (c), observa-se a imagem por AFM do PE virgem, cuja topografia irregular, revela riscos em diferentes direções e profundidades, que podem ter sido produzidos, devido ao processo de limpeza. A rugosidade R rms do PE foi de 42,7 nm.

4.1.4 Transparência óptica no visível

Para aplicações como substratos em dispositivos opto-eletrônicos ou mesmo como embalagens alimentícias, uma propriedade que deve ser preservada durante o processo de tratamento a plasma é a alta transmitância óptica do polímero, na faixa do visível. Logo, são apresentados na Figura 4.1.4.1, os espectros de UV-Vis-NIR das amostras de PET e PE e vidro, sem tratamento a plasma, na faixa espectral de 190 nm a 3300 nm.

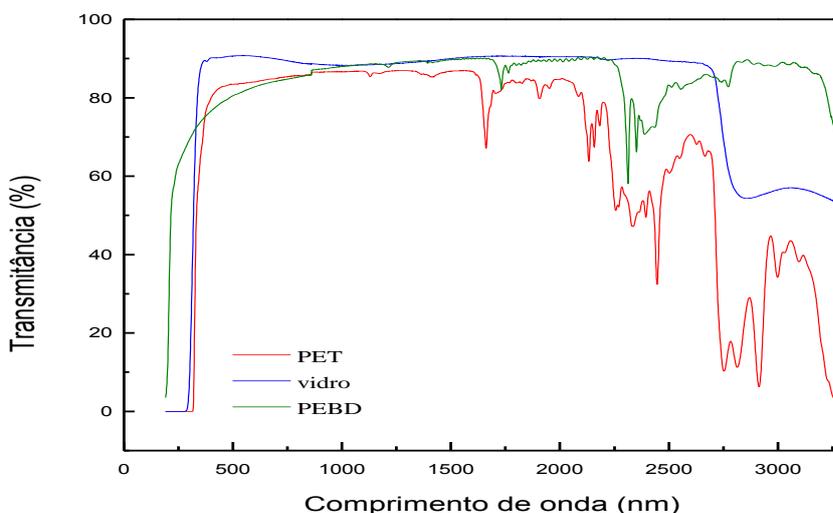


Figura 4.1.4.1: Espectro de transmitância na região do UV-vis-NIR do PET (espessura 0,49 mm), PE virgem (espessura 50 μ m) e da lâmina de vidro (espessura 1 mm). O PVC branco, por ser opaco, não é susceptível a essa caracterização.

Neste caso, nota-se alta transmitância na região do visível, com queda progressiva das curvas abaixo de 400 nm. A maior transmitância óptica do PET na região do visível é de aproximadamente 82 %, para o PE, 75%, e para a lâmina de vidro 90%. Esses valores podem ser explicados, provavelmente devido ao tipo de processo de fabricação destes

plásticos. O PVC devido à extrusão, o PET devido à biorientação molecular, e o PE devido ao processo de extrusão por sopro.

Considerando que a radiação UV está presente no ambiente de plasma, no qual as amostras estão submetidas, independente das condições ou parâmetros adotados, e observando pela figura 4.1.4.1 que, os referentes polímeros apresentam alta absorção de radiação na faixa do ultravioleta visível. Não obstante, vale reportar que, Halfmann [9] já havia notado que a radiação incidente nesses plásticos, na faixa de comprimento de onda $230 \text{ nm} \leq \lambda \leq 280 \text{ nm}$, é eficiente para a redução de esporos de *B. atrophaeus* sobre a superfície. Para outros esporos (por exemplo, *Aspergillus niger*), radiação abaixo de 200 nm é mais eficiente. Dessa forma, espera-se que, os substratos mantenham a alta transparência óptica na região do visível, concomitante ao caráter estéril após a radiação UV-vis, gerada no plasma após o tratamento a plasma.

4.2. Simulação SRIM/TRIM

Em paralelo, foram realizadas simulações computacionais de implantação iônica, utilizando-se pacotes computacionais como o SRIM/TRIM [10] para se avaliar a profundidade que o bombardeamento iônico pode modificar a matriz polimérica. A Figura 4.2.1 mostra as curvas de distribuição normal, similares para todos os polímeros, onde o eixo y representa a fluência ou dosagem (número de íons incidentes no alvo por unidade de área), e x representa a profundidade ou alcance destes íons na matriz polimérica.

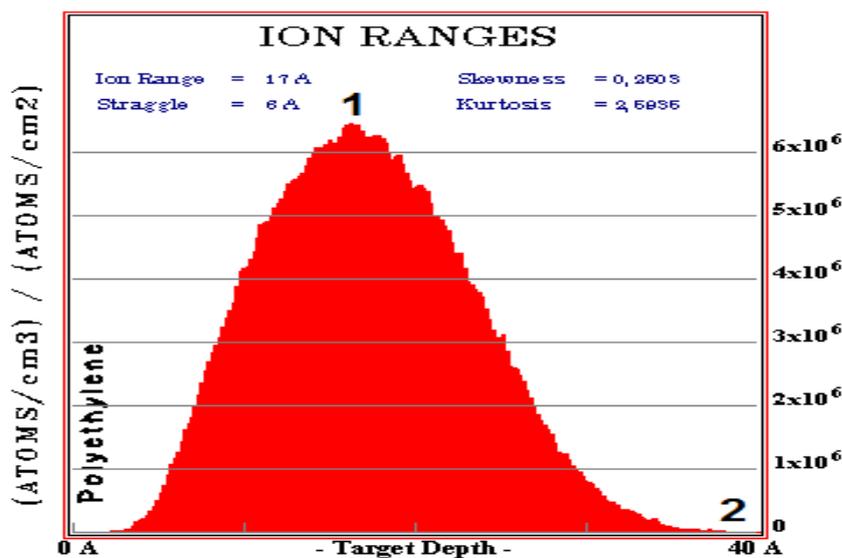


Figura 4.2.1: Gráfico de distribuição normal da fluência ou dose de íons N^+ , projetados sobre o PE em função do alcance ou profundidade: (1) valor médio, e em (2) valor máximo.

A alteração promovida nas amostras após sofrer um bombardeamento iônico depende da temperatura e do material alvo, do tipo de íon e suas energias cinéticas.

Apresenta-se os resultados da simulação na Tabela 4.2.1 considerando a incidência perpendicular de íons flúor (F^+), (SF_5^+) e nitrogênio (N^+), sobre os substratos: PVC com densidade $\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$, PET com densidade $\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$ e PE com densidade $\rho = 0,93, \text{ g/cm}^3$, com energias de 1 keV e 2,4 keV. Os valores de densidade são fornecidos pelo programa SRIM.

Tabela 4.2.1: Profundidade (Angstroms) dos íons incidentes flúor (F^+), (SF_5^+) e nitrogênio (N^+) para os três polímeros investigados, usando as energias incidentes de 0,1, 1 keV e 2,4 keV. Os índices **(1)** e **(2)** representam os valores de alcance, médio e máximo, respectivamente, conforme atribuídos no gráfico da figura 4.7.1.

<i>Tipo de íon incidente</i>	<i>Energia inicial (keV)</i>	<i>Valores de alcance de íons no PVC (A)</i> $\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$	<i>Valores de alcance de íons no PET (A)</i> $\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$	<i>Valores de alcance de íons no PE (A)</i> $\rho = 0,93, \text{ g/cm}^3$	
F^+	0,1	(1) 18	(1) 12	(1) 15	
		(2) 50	(2) 27	(2) 40	
	1	(1) 70	(1) 45	(1) 65	
		(2) 175	(2) 125	(2) 170	
	2,4	(1) 115	(1) 90	(1) 120	
		(2) 300	(2) 225	(2) 250	
SF_5^+ ou Te	1	(1) 66	(1) 57	(1) 79	
		(2) 120	(2) 100	(2) 130	
	2,4	(1) 101	(1) 65	(1) 115	
		(2) 200	(2) 150	(2) 190	
	N^+	1	(1) 75	(1) 60	(1) 70
			(2) 200	(2) 150	(2) 175
2,4		(1) 145	(1) 110	(1) 133	
		(2) 350	(2) 275	(2) 280	

Vale ressaltar que, foi simulado também a energia de 0,1 keV associado à energia de saída da fonte de rf (100 W) porque a superfície dos polímeros tratados com SF_6 a 100 W da rf apresentou os maiores valores de θ em função da potência da rf, aferidos imediatamente após a retirada das amostras na câmara de vácuo. Acredita-se que houve ionização do SF_6 gerando $SF_5^+ + F^-$. Após as colisões, considera-se que há uma distribuição normal de radicais livres em função da profundidade, devido à quebra de ligações químicas (dissociação) por impacto de íons energéticos. O íon Telúrio (Te^+) foi usado na simulação porque o programa não reconhece o radical SF_5^+ como íon incidente, e pela tabela

periódica, entende-se que estes íons têm massa atômica próxima, (em torno de 129 u.m.a), servindo de base para analisar os valores de alcance médio e máximo, retornados pelo programa, para os três polímeros investigados.

A distribuição dos íons gera uma matriz em perfil de íons implantados, pois o grau de desvio ou espalhamento destes íons ocorre aleatoriamente. Admite-se que nitrogênio consegue atingir regiões ligeiramente mais profundas, quando estimulados com a mesma energia para a implantação, já que o íon SF_5^+ perde energia considerável com as colisões quando encontra a superfície do alvo. Parte dessa energia é dedicada para a dissociação do radical SF_5^+ .

O alcance de íons projetados na matriz, (seja F^+ ou N^+), que contém maiores espaços vazios e sua microestrutura é maior, pois o átomo tem maior mobilidade em transladar por espaços vazios, diminuindo a perda de energia em colisões nucleares ou eletrônicas [11]. Mais adiante, alguns autores relatam a dissipação discreta de energia através de fônons gerados em função da ativação térmica, ou aquecimento devido ao bombardeio.

Conclui-se que às mesmas condições de irradiação, o PET ofereceu maior resistência à penetração em relação ao PVC. A presença do anel aromático confere de fato, maior resistência contra bombardeios iônicos, o que na tabela explica os menores valores de penetração para o PET em relação ao PVC ou PE.

O PE por sua vez possui uma estrutura menos densa, e menos ramificada. Espera-se que as mesmas energias associadas à implantação de íons de flúor e nitrogênio promovam uma profundidade igual ou maior de penetração destes íons. Ainda sim o efeito do aquecimento pelo bombardeio pode influenciar na profundidade de penetração, já que as distâncias interatômicas aumentam, e a força de ligação covalente se torna menor, isso leva a crer que a estrutura se torna menos resistente à penetração de íons.

4.3. Efeito do tratamento a plasma (T_H)

A partir desta presente seção apresentam-se os resultados obtidos com tratamentos realizados com SF_6 e N_2 discriminando em seções, nomeadas respectivamente, por T_H e T_C , os experimentos realizados sem sistema de refrigeração (T_H), e com sistema de refrigeração (T_C), cujos índices „H“ e „C“, foram originados do inglês „hot“ e „cold“.

À priori, medidas realizadas após o tratamento a plasma indicam que são atingidas temperaturas entre 60 °C e 100 °C devido ao bombardeamento iônico e eletrônico na imersão em plasma, ou em um ambiente frio: (ii) T_C , (refrigerado de forma proposital), uma

vez que, a temperatura é um parâmetro que pode influenciar nas propriedades físicas e químicas de substratos poliméricos.

4.3.1. Tratamento com plasmas de SF₆

Inicialmente foi feita uma análise comparativa entre as técnicas de plasmas excitados na IP, e na IIIP para os tratamentos com flúor no PVC e no PET. O PE não resistiu à alta temperatura dentro da câmara, embora o tempo de tratamento fosse relativamente curto (300 s) e degradou-se sobre o eletrodo porta-amostra.

4.3.1.1 Ângulo de contato

Os resultados revelam que a técnica de deposição por IP provocou um aumento bastante significativo nos valores de ângulo de contato do PVC e do PET enquanto a potência da RF foi variada em 50 W e 100 W nos tratamentos com tempo de 300 s e pressão de 50 mtorr de SF₆. Dessa forma, o maior valor de θ foi 142° para o PVC e 126° para o PET. Já na IIIP, foram obtidos baixos valores de θ , mesmo em atmosfera contendo flúor reativo. Os parâmetros da IIIP foram -2400 V, 30 μ s e 300 Hz. A Tabela 4.3.1.1.1 mostra os valores médios de θ medidos imediatamente após a quebra do vácuo.

Tabela 4.3.1.1.1: Valor médio calculado de ângulo de contato para os substratos (a) PVC e (b) PET tratados com 50 mtorr de SF₆ por 300 s às potências de 50 W e 100 W na condição T_H, para as três técnicas de plasma.

Amostra	Técnica	RF (W)	PVC θ_i (°)	PET θ_i (°)
1	IP anodo	50	94,2 ± 1	98,1 ± 2
2	IP anodo	100	114,7 ± 1	100,2 ± 2
3	IPcatodo	50	103,0 ± 1	98,0 ± 2
4	IP catodo	100	123,0 ± 1	112,5 ± 2
5	IIIP	50	15,7 ± 2	27,1 ± 3
6	IIIP	100	22,3 ± 2	24,0 ± 3

Acredita-se que a superfície do PVC, tratado por imersão em plasmas de flúor, pode ter se tornado estruturalmente semelhante ao politetrafluoretileno (TeflonTM), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 4.3.1.1.1. Alguns pesquisadores confirmam a alta hidrofobicidade deste material com $\theta = 110^\circ \pm 5^\circ$ [12]. O PET também pode ter incorporado flúor na sua matriz através de ligações químicas com o carbono, em razão dos altos valores de θ .

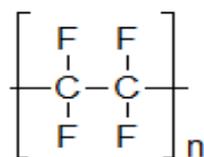


Figura 4.3.1.1.1: Estrutura química do politetrafluoretileno (Teflon™).

Devido à ação do plasma, a quebra de ligações químicas covalentes C-H ou C-Cl e a consequente recombinação, podem dar origem à formação de ligações C-F, após o tratamento com flúor por IP, que de fato comprova o aumento do caráter hidrofóbico dos polímeros submetidos a esse tratamento.

No caso do tratamento por IP, o aumento da potência fornecida ao plasma de SF₆ intensifica o bombardeamento iônico. Dessa forma, um número maior de espécies fragmentadas na superfície, disponibiliza um maior número de sítios ativos para a ligação C-F, o que justifica os maiores valores de θ na imersão. A geometria do reator também influencia no grau de bombardeamento iônico. No presente caso, onde o reator é equipado por eletrodos circulares paralelos excitados por rf, o bombardeio mais intenso ocorre no eletrodo inferior (porta-amostra), e pode ser explicado por D'Agostino [13].

Notou-se que o mesmo mecanismo não ocorre comparativamente na técnica de IIIP, que por sua vez, tornou hidrofílicas as amostras de PVC e PET, mesmo em atmosfera contendo flúor. Diante disso, os menores valores de θ foram: 15 ° para o PVC e 18° para o PET. Acredita-se que a alta energia de aceleração dos íons positivos em direção ao eletrodo inferior, promove maiores taxas de sputtering e/ou etching, ou mesmo a consequente alta temperatura devido ao bombardeamento em maior magnitude, pode inibir a inserção de flúor na superfície dos substratos poliméricos porque reduz a adsorção de espécies precursoras.

Sendo assim ocorreu alteração em θ porque a dinâmica de adsorção e dessorção na superfície induzem alterações de composição e estrutura na superfície. Após a quebra do vácuo, espécies contendo O incorporam facilmente em sítios ativos na superfície, e a alta temperatura age como um catalisador para os processos de oxidação, o que explica os baixos valores de θ na IIIP em ambiente aquecido.

Considera-se até este ponto da discussão, que dois fatores foram determinantes no aumento de hidrofobicidade: (i) o grau de fluoração; (ii) rugosidade superficial.

O grau de molhabilidade das amostras imediatamente após o tratamento tem seu efeito amplificado com o aumento da rugosidade da superfície porque se aumenta a área disponível para que íons provenientes do plasma possam se ligar quimicamente com átomos da superfície. Quanto maior o grau de flúor incorporado na superfície, maior o

caráter hidrofóbico, confirmados pelos altos valores de θ , o que implica na não-atração química entre a superfície fluorada e o líquido de prova.

Por outro lado, na implantação iônica, o grau de bombardeamento e o conseqüente aumento de temperatura se tornam preponderante no aumento da distância das ligações químicas, enfraquecendo as forças de ligações e promovendo assim, maior tendência de quebrar as ligações químicas na superfície. Isso resulta no aumento da energia da superfície, então os radicais livres e ligações pendentes tendem a capturar o oxigênio atmosférico, principalmente após a quebra do vácuo, os quais, grupos contendo oxigênio e outros radicais polares podem se recombinar por ligações de Hidrogênio.

A disponibilidade de íons de flúor na imersão em plasma pode ser um fator determinante na reorganização de grupos moleculares e radicais livres, que influencia nos valores de θ . No caso da admissão do flúor dentro do reator, dificilmente estarão disponíveis, íons F^+ porque a energia de ionização é relativamente alta (17,4 eV). Podem estar disponíveis na fase plasma, *clusters* com carga +1, por exemplo, CF_2^+ , mas não em plasmas contendo puramente hexafluoreto de enxofre.

Já o íon F^- não é atraído para o eletrodo com pulsos negativos (caso da IIIP), o que pode explicar a ausência de um agente de hidrofobicidade (o que seria a incorporação de flúor nas amostras implantadas, nesta condição). De fato houve aumento do caráter hidrofílico da superfície dos substratos poliméricos após a IIIP, medidos após a quebra do vácuo, mesmo em atmosfera contendo flúor reativo. Posteriormente, os íons alojados se difundem para a superfície. Essa idéia é pertinente, pois através das medidas de envelhecimento, foi observado um aumento considerável nos valores de θ após certo período, o que justifica os baixos valores iniciais de θ , medidos imediatamente após a quebra do vácuo.

4.3.1.2 Morfologia superficial

Analisando a morfologia superficial do PVC e PET tratado por IP e IIIP, as Figuras 4.3.1.2.1 (a) e 4.3.1.2.1 (b) mostram respectivamente, imagens de AFM (5 μm x 5 μm de área) da superfície do PVC sem tratamento e tratada em plasma de SF_6 a pressão de 50 mtorr e tempo de 300 s pela técnica de IP. Já as figuras 4.3.1.2.1 (c) e 4.3.1.2.1 (d) mostram imagens de AFM (5 μm x 5 μm de área) da superfície do PVC tratadas por IIIP a 50 W e a 100 W da RF, respectivamente. Os parâmetros da IIIP foram -2400 V, 30 μs e 300 Hz. Os pontos claros nas imagens representam os picos (regiões mais altas) enquanto os pontos escuros, os vales (regiões mais profundas).

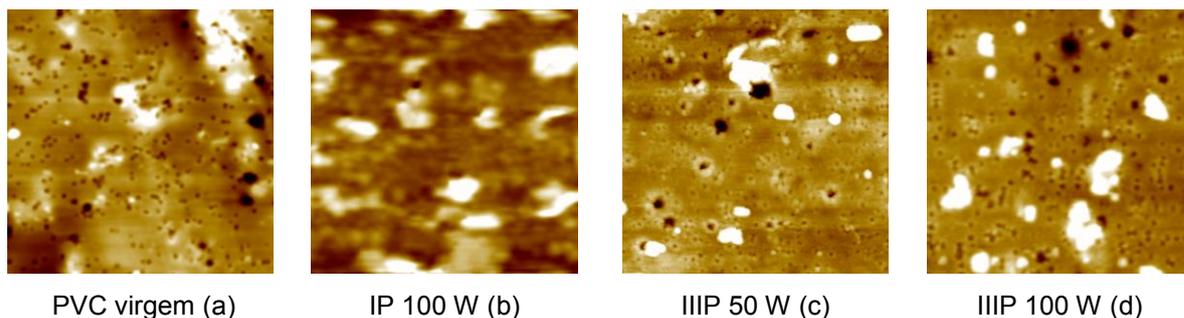


Figura 4.3.1.2.1: Imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PVC (a) sem tratamento (b) tratada com plasmas de SF_6 a 100 W por IP (c) tratadas por IIIP a 50 W da RF (d) tratadas por IIIP a 100 W da fonte de RF. Os valores de rugosidade RMS para essas imagens de AFM são (a) 4.4 nm, (b) 49.5 nm, (c) 6.1 nm e (d) 12.6 nm.

A superfície do PVC sem tratamento é irregular, apresentando uma alta densidade de buracos. Esses buracos, normalmente denominados *pinholes*, ocorrem devido à ausência de cadeias poliméricas ao nível da superfície do PVC. A superfície do PVC apresentada na Figura 4.3.1.2.1 (a) exibe uma rugosidade RMS de 4.4 nm. No entanto, a amostra de PVC tratada por imersão em plasma (IP catodo), exibe uma rugosidade R_{rms} bem mais alta, em torno de 50 nm, mesmo não exibindo *pinholes*. Isto pode indicar a formação de ligações laterais, ou seja, entrelaçamento entre as cadeias poliméricas vizinhas, reduzindo a presença de *pinholes*, [14] devido aos processos de insaturações, que podem ocorrer no início, meio ou final das cadeias, criando pontos de ancoramento e aproximando cadeias adjacentes [15].

Por outro lado, observa-se um aumento discreto da rugosidade da superfície das amostras tratadas por IIIP, cujos valores finais foram de 6.1 nm e 12.6 nm, para as potências de 50 W e 100 W da RF, respectivamente. Neste caso, o aumento da rugosidade, contribuiu para que um maior número de ligações polares, contendo O, fossem introduzidas na superfície, aumentando assim, a hidrofilição. Não houve redução brusca da densidade de *pinholes*, representando um número relativamente baixo ou moderado de ligações laterais, ou seja, um menor grau de entrelaçamento ao nível da superfície.

Admite-se, contudo que o tratamento em ambiente aquecido mostrou-se na IIIP, ineficiente para a fluoração dos substratos, já considerando que íons de F^- são repelidos das amostras. O efeito resultante foi causado pela reação de espécies de baixa energia não carregadas com superfície.

A Figura 4.3.1.2.2 mostra a modificação morfológica introduzida pelas diferentes configurações a plasma nas amostras de PET coca-cola, em comparação à superfície sem tratamento. O comportamento observado qualitativo, exceto na IP catodo, é equivalente ao discutido para as amostras de PVC. No entanto, em valores absolutos, a rugosidade RMS

da amostra de PET tratada por IP, figura 4.3.1.2.2 (b), atinge um valor de 4.7 nm, inferior aos valores de rugosidade do PVC tratado.

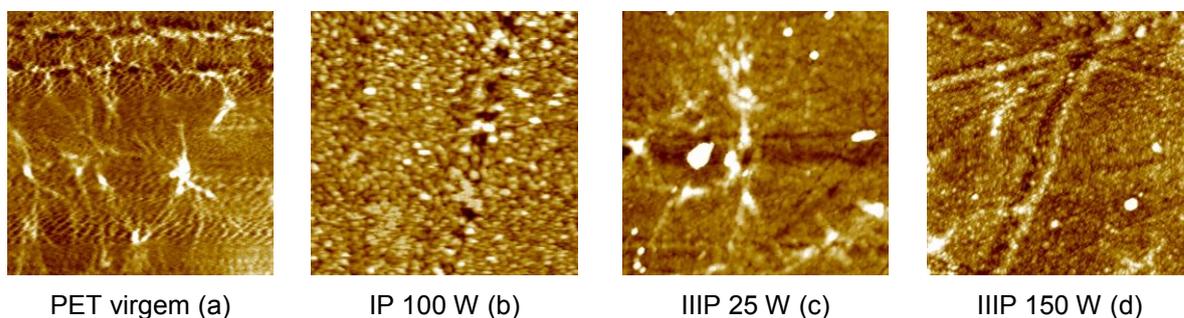


Figura 4.3.1.2.2: Imagens de AFM (5 μm x 5 μm de área) da superfície do PET (a) sem tratamento (b) tratada com plasmas de SF_6 a 100 W por IP (c) tratadas por IIIP a 25 W da RF (d) tratadas por IIIP a 150 W da fonte de RF. Os valores de rugosidade RMS para essas imagens de AFM são (a) 1.8 nm, (b) 4.7 nm, (c) 2.6 nm e (d) 2.5 nm.

Observa-se das imagens de AFM que a superfície dos substratos de PET é relativamente lisa, ou seja, apresenta morfologia mais regular que a morfologia das amostras de PVC. De fato, a rugosidade RMS do PET foi de 1.8 nm para essas imagens de AFM. Além disso, a superfície do PET é isenta de *pinholes*. Nesse aspecto, os substratos de PET, contendo em sua estrutura, anel aromático ou duplas ligações, são, portanto, mais rígidas e assim, oferecem maior resistência ao bombardeio iônico, e as alterações morfológicas induzidas pelo bombardeio iônico são mais sutis, conseqüentemente, os valores de rugosidade R rms foram de fato, menores comparados aos valores de rugosidade do PVC.

Além disso, os resultados de molhabilidade do PET em função da potência da rf mostraram valores de θ ligeiramente menores que os valores de θ do PVC, independente do novo caráter de molhabilidade das superfícies tratadas (hidrofílico ou hidrofóbico), para todas as condições. Vale salientar que, a rugosidade mais acentuada, pode significar que o material tratado possui maior área disponível para receber radicais ou grupos químicos incorporados na superfície que podem garantir o caráter de molhabilidade desejado.

4.3.1.3 Propriedades ópticas

Nessa seção são discutidas as alterações de transmitância óptica dos substratos na região do visível. O gráfico da Figura 4.3.1.3.1 apresenta as curvas de transmitância óptica na faixa de 190 nm a 3300 nm em função do comprimento de onda referente ao tratamento

do PET por IP com plasmas de SF₆. As curva associada à potência de 0 W, refere se ao material virgem.

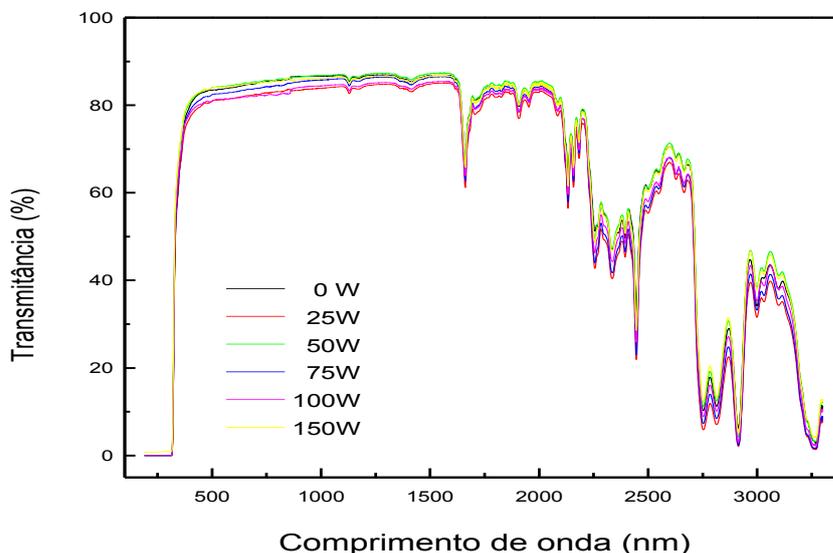


Figura 4.3.1.3.1: Espectros de transmittância óptica na faixa de comprimento de onda entre 190 nm e 3300 nm para as amostras de PET tratadas à T_H nas mesmas condições por IP catodo com plasmas de SF₆.

Percebe-se que na região do visível, as amostras apresentaram uma transmittância em torno de 80 %. Uma queda levemente progressiva de transmittância óptica para todas as curvas do gráfico, na faixa de 300 a 700 nm. Abaixo de 400 nm, uma queda brusca de transmittância ocorreu para todas as amostras. Tal fato já era esperado uma vez que o PET absorve a radiação UV [16].

Vale salientar que para potências de até 100 W, a queda de transmittância é proporcional com aumento da potência da rf, exceto para a configuração de 150 W da rf, cuja transmittância aumentou em relação ao material virgem. Essa condição pode ser vantajosa quando essas embalagens, especialmente os filmes que acondicionam alimentos, uma vez que o consumidor pode observar com maior nitidez, a qualidade e aparência dos alimentos envolvidos neste tipo de embalagem.

Admite-se que o aquecimento da amostra durante o tratamento amplifica o efeito de perda de cristalinidade devido a distorções nas cadeias poliméricas, ratificando a desorientação das moléculas. Vale salientar que o PVC, por ser opaco, não foi submetido a essa técnica de caracterização. Acredita-se que o efeito de perda de transmittância de até 10% na região do visível, das amostras tratadas por IP, pode ser efeito da alta temperatura dentro do reator durante o tratamento, devido ao bombardeamento iônico. A influência da temperatura pode ser predominante em relação ao tratamento, já que a sobreposição das

curvas em função de λ não segue uma sequência crescente ou decrescente em função do aumento da potência da rf. Talvez o coeficiente de absorção possa ser um fator que influencia nos valores de transmitância para as condições de Δ rf, entretanto, em materiais amorfos, não uma relação evidente que explique a sobreposição das curvas de forma não seqüencial. Pode ser então que o deslocamento das moléculas na estrutura amorfa das cadeias poliméricas ocorreu devido ao efeito da temperatura, que de fato, aumenta a distância entre as moléculas vizinhas na cadeia.

Do ponto de vista do rearranjo espacial, pode ocorrer o entrelaçamento entre moléculas da cadeia, insaturações, ou mesmo distorções do esqueleto principal das cadeias que impede a livre passagem da radiação incidente naquele comprimento de onda, o que reflete na perda de intensidade da radiação incidente naquela faixa de λ .

Vale salientar, que a nova estrutura formada na superfície devido a recombinação decorre de eventos estatísticos, o que pode desvincular o efeito da recombinação de ligações pendentes e radicais livres com um aumento sequencial da potência da rf, a fim de associar um possível valor de $T(\lambda)$, que seja representativo para cada condição. Mais adiante, considerando que as mesmas amostras de PET não sofreram alteração significativa de rugosidade, não é possível estabelecer uma relação entre a perda de transmitância com a morfologia observada para estas amostras, via AFM.

De forma análoga as mesmas condições foram estabelecidas para a técnica de IIIP, como mostra a Figura 4.3.1.3.2, e portanto, uma comparação foi feita entre as técnicas de tratamento a plasma de baixa energia (IP) e de alta energia (IIIP).

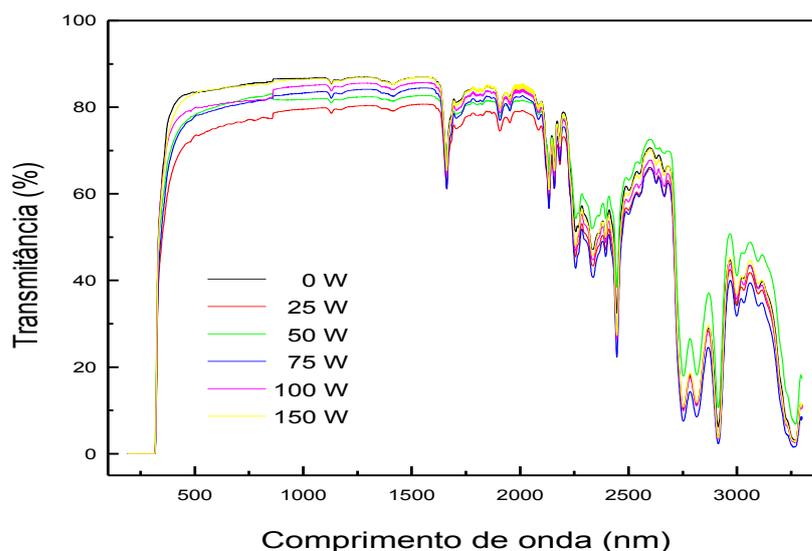


Figura 4.3.1.3.2: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de (190 nm – 3300 nm) para as amostras de PET tratadas à T_H por IIIP catodo com plasmas de SF_6 .

Como uma tendência geral ocorreu uma queda levemente progressiva de transmitância na faixa do visível, e diminui progressivamente para λ abaixo de 400 nm. Dessa forma, o tratamento a plasma influenciou discretamente, embora a forma das curvas de transmitância do PET foi mantida.

Para altas potências há uma maior fragmentação de espécies por quebra de ligações, e a conseqüente recombinação entre diferentes espécies do plasma, ocasionando maior entrelaçamento e distorções nas cadeias rearranjadas, diminuindo desta maneira, o livre caminho da radiação incidente no material [17]. Isso explica porque a perda de transmitância no visível é mais acentuada na IIIP em relação à IP, já que na IIIP, a energia incidente no plasma é bem maior que na IP, devido à alta aceleração dos íons em direção ao substrato, e o conseqüente desarranjo estrutural é mais intenso e preponderante para os polímeros submetidos à implantação iônica.

Na IIIP, íons são projetados para dentro da matriz polimérica, em quantidade discreta, alojando-se nas vacâncias (regiões não ocupadas por átomos ou moléculas). Se considerarmos que a concentração de íons no plasma é 5 ordens de grandeza menor que as partículas neutras, o plasma é rarefeito. Considerando ainda que a IIIP nesta condição, não alterou de forma significativa, os valores de rugosidade, parece que o pulso aplicado tem efeito menor (ou nenhum) comparado ao efeito da potência. Sendo assim não há evidência do efeito da técnica de IIIP com as alterações de perda considerável de $T(\lambda)$.

Admite-se então que o efeito da temperatura é predominante na perda de transmitância devido à alta desordem estrutural resultante no tratamento a plasma, sem sistema de refrigeração. Para as aplicações propostas, os resultados não foram satisfatórios para as duas técnicas, embora na IP, algumas condições de potência da rf mantiveram a alta transmitância do material na região do visível. Espera-se dessa forma, que a mudança na composição química do plasma não altere as conclusões obtidas nesta seção, uma vez que a temperatura dentro do reator, também irá aumentar significativamente em plasmas de nitrogênio.

4.3.2. Tratamento com plasmas de N₂

Inicialmente foi feita uma análise comparativa entre as técnicas de plasmas excitados com baixa energia (IP), e com alta energia (IIIP) para os tratamentos com N₂ no PVC e no PET. Desta forma, utilizou-se 50 mtorr deste gás por 300 s na câmara de vácuo aplicando as mesmas potências de descarga da radiofrequência (25 W a 150 W), e os mesmos

parâmetros da implantação iônica (-2400 V, 30 μ s e 300 Hz). O PE novamente, não resistiu à alta temperatura dentro da câmara e degradou-se.

4.3.2.1 Ângulo de contato (θ).

A análise comparativa entre os resultados obtidos pela aplicação das técnicas de IP e IIIP foi realizada de maneira equivalente ao tratamento com flúor, sendo assim, analisando as propriedades físico-químicas de superfície dos substratos tratados em relação ao virgem (não tratado), quando a composição química do plasma é alterada. Observando os valores de θ e na Tabela 4.3.2.1.1, nota-se que o caráter de hidrofiliçidade foi revelado para os polímeros tratados com nitrogênio para ambas as pocias de descarga elétrica da rf.

Tabela 4.3.2.1.1: Valor médio calculado de ângulo de contato para os substratos PVC e PET tratados com 50 mtorr de N₂ por 5 minutos às potências de 50 W e 100 W na condição T_H, para as três técnicas.

Amostra	Técnica	RF (W)	PVC θ_i (°)	PET θ_i (°)
1	IP anodo	50	23,4 \pm 1	37,5 \pm 1
2	IP anodo	100	30,9 \pm 1	30,4 \pm 1
3	IPcatodo	50	28,9 \pm 1	38,8 \pm 1
4	IP catodo	100	25,5 \pm 1	64,7 \pm 1
5	IIIP	50	14,2 \pm 2	25,7 \pm 2
6	IIIP	100	23,6 \pm 2	22,0 \pm 2

Uma observação importante é que, nas mesmas condições, pela técnica de IP, foram obtidos valores altos de ângulo de contato para o tratamento com SF₆ e, desta vez, valores baixos para o nitrogênio.

Com o tratamento usando nitrogênio, pode ter havido a criação de grupos polares na superfície incluindo, por exemplo, grupos (NH₂) amino, os quais propiciam aumento do caráter hidrofílico, em que a ligação química com a água é feita por pontes de hidrogênio [18].

Reações de oxidação, por exemplo, formação de peróxidos, ligações com grupos carbonila, carboxila, hidroxila são favoráveis em sítios ativos das cadeias principais que foram quebradas, formando-se ligações covalentes simples ou duplas. No caso do PET, como foi detectada também na amostra virgem, uma banda de FTIR bem discreta, referente ao grupo contendo ligações químicas N-H. Admite-se que o próprio processamento das garrafas, pode ser responsável pelo caráter moderadamente hidrofílico porque na fórmula

da estrutura química do PET, não há nitrogênio em seu monômero, mas talvez em alguns de seus processos de fabricação, onde uma pequena incorporação e a conseqüente difusão de nitrogênio pode ocorrer: Sendo assim, espera-se que uma pequena porcentagem de nitrogênio pudesse ser detectada nas amostras tratadas, e que, a porcentagem de O incorporado pudesse ser detectada em maior porcentagem.

Os resultados desta série, ao contrário do tratamento com flúor, conferem um caráter hidrofílico às amostras tratadas para as duas técnicas aplicadas (IP e IIIP). Neste caso, o menor valor de ângulo de contato foi de 9° para potências de 75 W da rf, e em torno de 40° para potências menores que 75 W da rf. Este comportamento foi similar dentre os três plásticos selecionados para o tratamento a plasma.

Uma das causas da hidrofilição pode ocorrer pela recombinação dos hidrogênios facilmente perdidos em ligações laterais, levando a formação de grupos polares contendo O (exceto na fluoração, já que a ligação C-F também é polar), já que são recombinados com a integração do oxigênio nas ligações covalentes simples ou por duplas ligações. Este efeito foi comprovado por Rangel [19] e Dong [20], embora o material seja diferente, já que em algumas condições, a reação com o oxigênio pode ocorrer, para diversos materiais.

4.3.2.2 Propriedades ópticas

O gráfico da Figura 4.3.2.2.1 apresenta as curvas de $T(\lambda)$ na faixa de 190 nm a 3300 nm em função do comprimento de onda para o tratamento do PET por IP com N_2 .

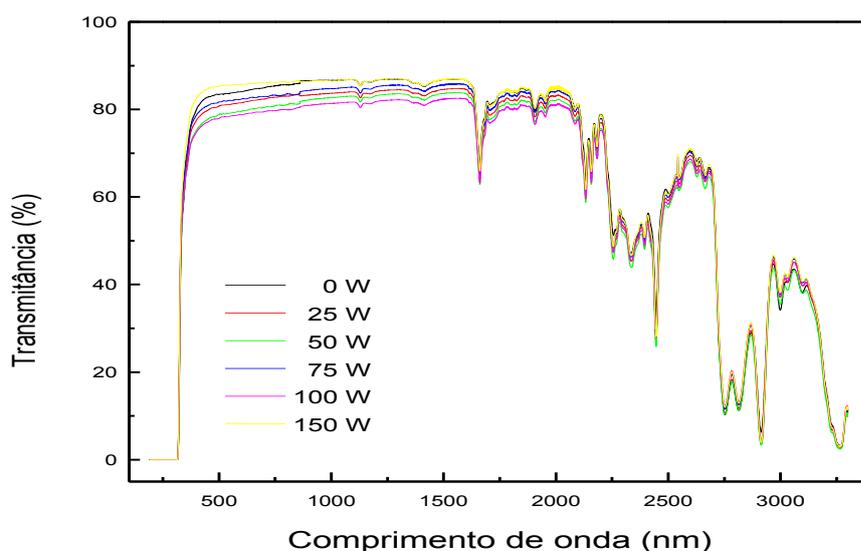


Figura 4.3.2.2.1: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de (190 nm – 3300 nm) para as amostras de PET tratadas à T_H por 300 s com 50 mtorr de N_2 por IP.

Percebe-se que na região do visível, as amostras apresentaram uma transmitância em torno de 80 %. Dentro da região do visível há uma queda levemente progressiva de transmitância óptica, sendo que, abaixo de 400 nm, há uma queda brusca de transmitância para todas as curvas do gráfico da Figura 4.3.2.2.1. A variação (queda) de $T(\lambda)$ das amostras tratadas com nitrogênio ocorreu em até 12 % aproximadamente, sendo essa variação, ligeiramente maior que a variação (queda) de (λ) das amostras tratadas com SF_6 .

Parece que o efeito da excitação por rf nos átomos de nitrogênio, torna a atmosfera do plasma mais reativa e intensifica os efeitos de bombardeio sobre o PET, uma vez que são átomos mais leves, podendo causar maior quebra de átomos na superfície, deslocamento de átomos na superfície e mudanças estruturais. Mesmo assim, a análise destes resultados leva a crer que o efeito da temperatura é preponderante para explicar a queda de transmitância óptica, de forma análoga ao tratamento com flúor no PET, na seção 4.3.1.3, cujos valores de $T(\lambda)$ também foram reduzidos nos tratamentos por IP e IIIP nessa mesma faixa de comprimentos de onda.

As mesmas condições foram estabelecidas para a técnica de IIIP, como mostra a Figura 4.3.2.2.2, e portanto, uma comparação foi feita entre os resultados obtidos mediante a aplicação das técnicas de tratamento por IP e por IIIP.

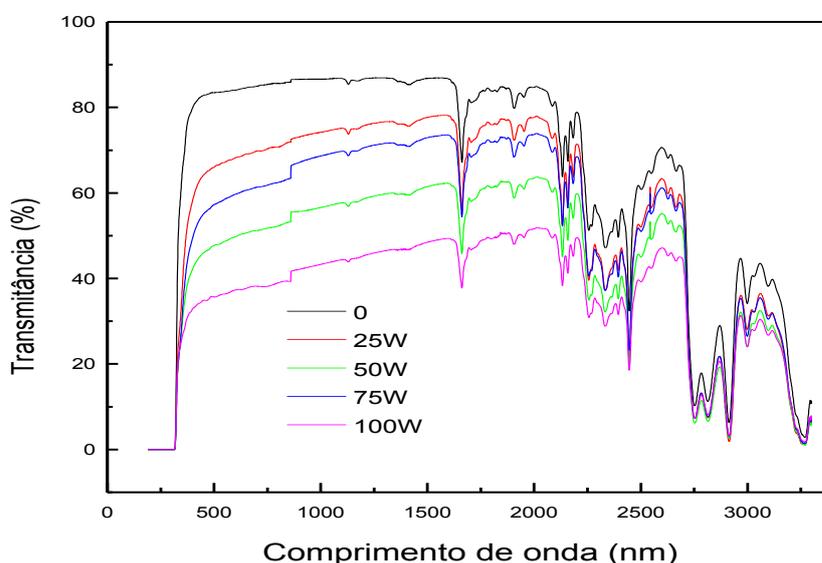


Figura 4.3.2.2.2: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de (190 nm – 3300 nm) para as amostras de PET tratadas à T_H nas mesmas condições por IIIP com plasmas de N_2 .

Percebe-se que na região do visível, as amostras apresentaram uma queda considerável de transmitância. Para os dois gases empregados, existe a tendência de se reduzir bruscamente a transmitância das amostras de PET com absorção máxima na região

do ultravioleta. As quedas nas curvas de transmitância são mais pronunciadas quando as amostras foram submetidas à técnica de IIIP. Neste caso, em relação ao material virgem, houve perda de até 15 % com SF₆ e de até 50% aproximadamente com plasmas de N₂. Não há evidências na literatura de que essa redução de 15% ocorreu devido ao efeito do tratamento ou da temperatura.

Já na IIIP, acredita-se que mecanismo de freamento nuclear, foi predominante para ocasionar deslocamentos intensos na matriz polimérica, e, portanto, uma discussão sobre os mecanismos de freamento referentes à simulação SRIM/TRIM pode ser útil, principalmente quando se analisa o efeito da Implantação iônica na matriz polimérica, onde esses mecanismos explicam o alcance máximo dos íons de Te⁺ ou SF₅⁺ e N⁺ quando, projetados para dentro da matriz polimérica.

Comparando-se as técnicas de IP e IIIP, sabe-se que a IIIP causa maior aumento de temperatura na superfície dos substratos, o que aumenta a distância entre os átomos da matriz polimérica e enfraquece suas ligações químicas. De fato a simulação revela maior profundidade dos íons injetados em relação à reestruturação induzida na IP, podendo criar uma barreira à radiação incidente. O efeito de insaturação por sua vez, amplifica o efeito da barreira, induzindo a formação de pontos de ancoramento, podendo reduzir a passagem da radiação a ser transmitida no material, explicando a alta redução de T (λ). Essa barreira também inviabiliza a passagem de gases e vapor de água, conforme discutido nos resultados de TTVA.

4.3.3. Efeito do envelhecimento

Com o objetivo de analisar a estabilidade tanto do caráter hidrofóbico como hidrofílico induzido pelos tratamentos a plasma aqui discutidos em função do tempo de exposição à atmosfera [21–23] foram tratadas amostras de PVC, PET ou PE em plasmas de SF₆ e N₂. Neste sentido a ativação da superfície é ponto chave para a sua aplicação e deve ser estável com o tempo.

O comportamento das curvas de θ (t) é similar entre as técnicas usadas para o tratamento a plasma sobre os polímeros, mas que dependeu da composição química do plasma. Cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade o que permite a reordenação de grupos polares do interior do material para a superfície, através de movimentos translacionais e vibracionais o que faz com que o caráter hidrofóbico ou hidrofílico possa inclusive variar em função do tempo de envelhecimento, notado também por Darbello [24].

A fim de se avaliar o comportamento de ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento, dos polímeros em função das técnicas de plasma, são introduzidas as curvas de θ (t) em até 15 dias, na série de tratamentos conforme ilustrado na Figura 4.3.3.1 em (a) com SF_6 e em (b) com N_2 .

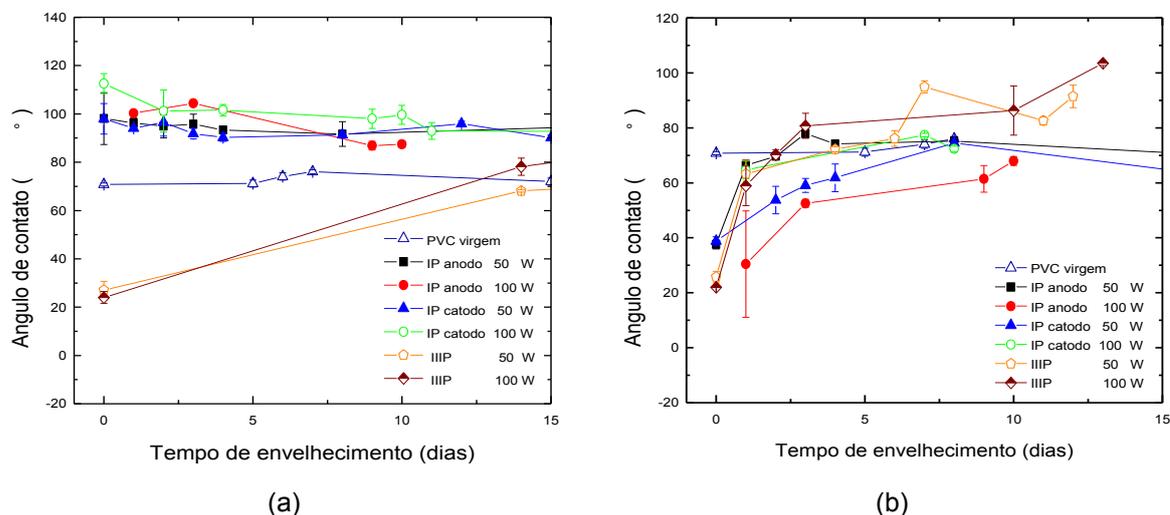


Figura 4.3.3.1: Valores de ângulo de contato das amostras de PVC tratadas com (a) SF_6 , e em (b) N_2 em função do tempo de envelhecimento, na condição T_H .

Admite-se que as ligações polares formadas pelo tratamento com nitrogênio não são estáveis no tempo, independentemente da técnica aplicada. Esperava-se que o grau de entrelaçamento entre cadeias adjacentes pudesse ser menor, e neste caso, as cadeias poliméricas possuem mobilidade para rotacionar seus grupos polares para a superfície, e o caráter original de molhabilidade é de fato, reestabelecido após um período. No caso do tratamento com flúor na IP os valores de θ são levemente reduzidos, ou mesmo mantidos constante. Entende-se que o material está perdendo ligações polares C-F ao longo do tempo.

No caso da IIIP, pode ter havido difusão do flúor para a superfície do material ao longo do tempo, isso decorre dos baixos valores de θ imediatamente após a quebra do vácuo. Neste caso, a camada superficial inicialmente regida pela presença de grupos contendo O, com afinidade à água, é então ativada pela presença de flúor que se difundiu para a superfície, já que a alta temperatura na IIIP durante o tratamento favorece esse mecanismo de difusão.

A incorporação de flúor promove certa estabilidade termodinâmica na superfície, e acredita-se que as ligações CF, CF_2 ou CF_3 resultam em ligações laterais que havia sido pendente pela ejeção de hidrogênio. Tal fato foi observado na literatura com considerável

aumento de rigidez, e mudança de coloração nas amostras tratadas, que por sua vez, tornaram-se levemente amareladas.

Já é sabido que o mecanismo de fluoração na superfície eleva os valores de ângulo de contato, aferidos pelo mesmo método (gota séssil) [25]. Entende-se que o caráter hidrofóbico de uma superfície, segundo Kim, pode ser aumentado ou estabilizado devido à substituição de ligações C-H ou grupos que contenham oxigênio por ligações C-F ou pela incorporação de grupos CF_2 e CF_3 para a superfície do polímero após o tratamento usando a fonte de flúor [26]. Embora ligações C-F são altamente polares, estas espécies quando presente na superfície de um material irá aumentar a hidrofobicidade devido à não atração do flúor com o oxigênio do líquido de prova.

Zanini em 2008 e Chuang em 2009 comprovaram que a fluoração da superfície do polímero pode ser conseguida por meio de radicais de flúor gerados no plasmas contendo flúor. Polímeros fluorados têm propriedades únicas, incluindo boa estabilidade química e menores taxas de permeação a gases (melhor barreira aos gases) [27, 28].

Com respeito às superfícies dos polímeros tratados cujos valores iniciais de $\theta < 90^\circ$, e observando a literatura, acredita se que a radiação ou bombardeamento induz a degradação das cadeias de polímero e converte as ligações do grupo químico éster de espécies de terminal - COOH [29].

Alguns grupos polares podem ser formados como resultado do bombardeio de íons sobre a superfície. Esse fenômeno evidencia a reação ocorrida levando à abertura do anel aromático, e conduzindo à formação de espécies contendo O na superfície do polímero [29]. Conclui-se que, a razão das alterações nos valores de ângulo de contato com o tempo de envelhecimento pode ser bem menor para polímeros que contêm muitas ligações cruzadas, quando não há evidências do mecanismo de difusão, pois os mesmos limitam a mobilidade das cadeias poliméricas [30] e, por conseguinte, a reordenação de grupos polares na superfície se atenua. Conforme há a recombinação das ligações pendentes, a energia de superfície vai se reduzindo e o caráter de envelhecimento tende à estabilização.

4.3.4. Análise da composição química por XPS

O XPS foi realizado em amostras de PVC de forma a revelar a concentração dos elementos químicos carbono, oxigênio, cloro, flúor e nitrogênio na superfície das amostras de PVC, já envelhecidas por 30 dias, e os resultados estão revelados na Figura 4.3.4.1. O PVC $(C_2H_3Cl)_n$, é composto por de cerca de, 33% de carbono, 16% de cloro e 50% de

hidrogênio. Como o hidrogênio não é detectado por XPS, as concentrações em peso obtidas para o PVC virgem são consistentes.

Tabela 4.3.4.1: Concentração de átomos de carbono, oxigênio, cloro, flúor e nitrogênio na superfície das amostras de PVC, inferidos por XPS.

Gás	Amostra	Potência rf (W)	Técnica	E do C 1s (eV)	θ (°)	% átomos			% átomos	
						C	O	Cl	F	N
	PVC virgem	0	-	291	76	50	11	38	0	0
SF ₆	T8	25	IIIP	300	112	8	13	3	75	0
	T6	100	IP catodo	300	142	8	3	2	86	0
	T9	100	IP anodo	289,6	103	43	12	1	44	0
N ₂	T4	100	IIIP	292	9	52	33	3	0	3

Uma percentagem baixa (~11%) de contaminantes de oxigênio é detectada, mesmo no material como recebido. Entre outros processos, aumenta-se o grau de fragmentação de ligações químicas, e o mesmo acontece com a emissão de espécies a partir do sólido. Como átomos de hidrogênio e cloro são grupos laterais na estrutura do PVC, eles são muito propensos a se perder após bombardeamento. Átomos de carbono também podem ser ejetados com a quebra de ligações da cadeia principal do polímero. Os radicais livres gerados podem reagir com H₂O e O₂ atmosférico, incorporando oxigênio e grupos contendo oxigênio dentro da camada tratada.

Os dados de XPS das amostras de PVC mostram que o tratamento a plasma remove o cloro da superfície do PVC. Além disso, quando nas configurações IIIP e cátodo em plasmas de SF₆, a quantidade de carbono na superfície é reduzida. Por outro lado, a concentração de átomos de flúor aumenta consideravelmente (~75%). Para o tratamento com plasma de nitrogênio, nota-se que contrariamente ao esperado não se observa quase incorporação de átomos de nitrogênio, até porque a dosagem na implantação é baixa. Há na verdade, uma concentração mais alta de átomos de oxigênio. Em geral, atribui-se à composição superficial o caráter hidrofóbico/hidrofílico do material.

A presença destes grupos pode estar associada à recombinação das ligações pendentes nos sítios ativos do PET com o O₂ no reator durante o tratamento. Esperava-se que os espectros de FTIR das amostras de PET ou PE implantadas pudessem identificar a presença de alguns destes grupos, portanto, uma série de análises da estrutura química da

superfície destes substratos foi realizada via tratamento com nitrogênio por IIP, sobre o PE e PET, variando-se a voltagem da fonte de alta tensão aplicada, e no PE, uma série de tratamento variando-se o tempo de ciclo de trabalho, como mostra a Figura 4.3.4.1.

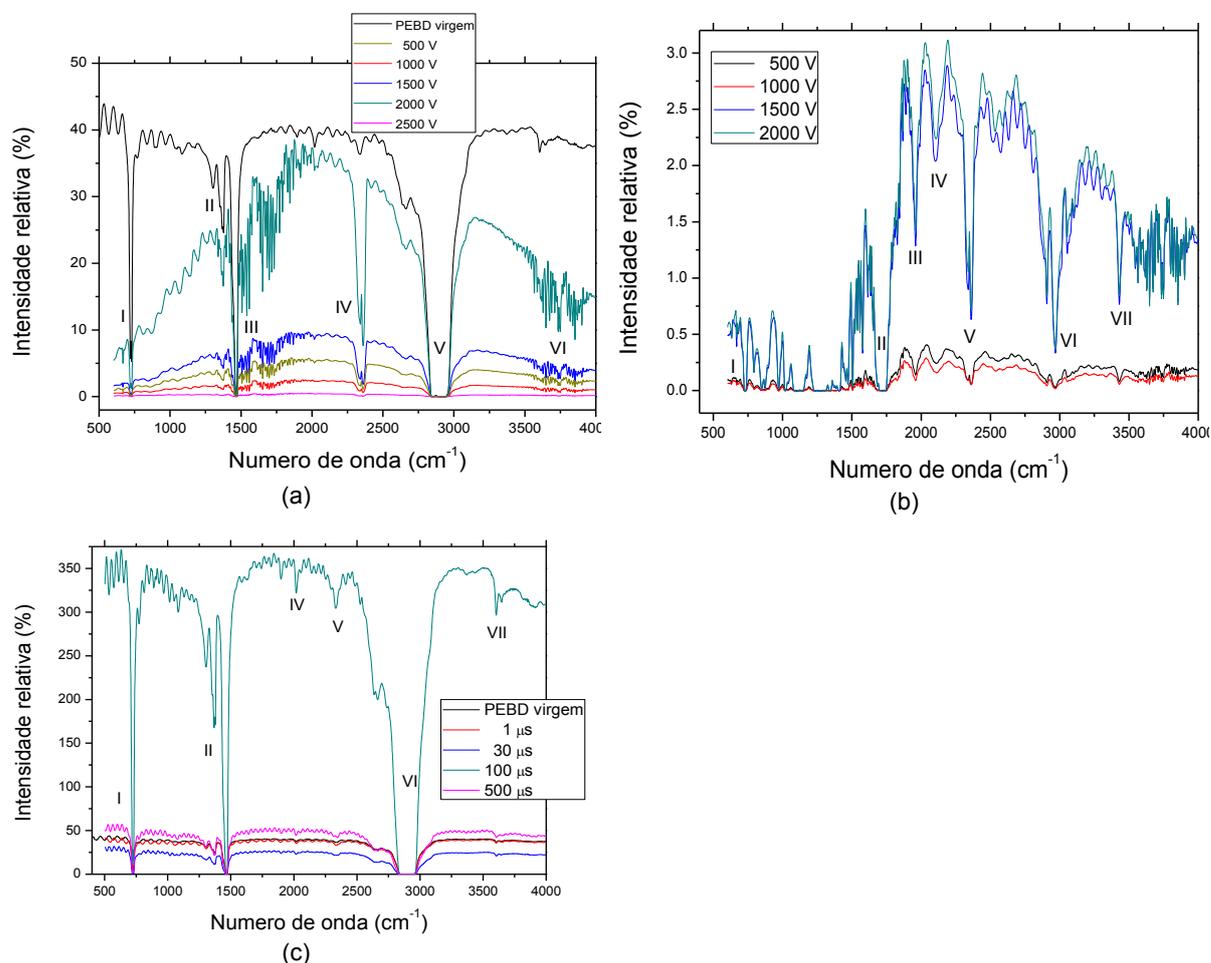


Figura 4.3.4.1: Espectros de FTIR por transmissão. Em (a) no PEBD, e em (b) no PET, tratados por IIP com 13,3 Pa de N₂ excitados a 25 W da rf por 300 s com tempo de ciclo de 30 μs enquanto a voltagem da fonte de alta tensão variou de -500 V a -2500 V. Em (c), -1000 V foi aplicado ao PEBD variando-se o tempo de ciclo entre 1 μs e 500 μs, e mantendo-se constante os demais parâmetros.

As atribuições dos grupos químicos presentes observadas nos espectros de FTIR-ATR para o PET, na figura 4.3.4.1(b), leva a crer que, após a implantação iônica com nitrogênio foi notada a alta intensidade próximo a 1717, 1342, 1260, 1124, 1104 e 1021 cm⁻¹ atribuído a vibrações polares dos grupos C-O, C=O, além de grupos alifáticos apresentando vibrações em torno de 1581 a 1507 cm⁻¹, com baixa intensidade. Depois da implantação iônica, houve absorção em 1600-1700 e 1400-1000 cm⁻¹, cuja intensidade aumentou com aumento da voltagem aplicada ao eletrodo inferior. Assim como o PVC, os espectros indicaram bandas intensas em 1617 cm⁻¹ referente à carbonila e, para altos valores de

voltagem aplicada ao eletrodo inferior, grupos C=C foram presenciados em razão da absorção em 1238 cm^{-1} . Prosseguindo com a identificação de grupos formados sobre a superfície do PET, pelo bombardeio de íons nitrogênio acelerados com $-2,4\text{ keV}$ da fonte de alta tensão, indicam que grupos ésteres são degradados, e grupos hidroxilas são formados através da quebra de ligações covalentes em torno de $6,4\text{ eV}$, do C=C e 8 eV para C=O.

A análise do espectro de infravermelho foi revelada na figura 4.3.4.1 (c), para que novos grupos moleculares na superfície do PE tratado com voltagem de -1000 V para diferentes intervalos de tempo entre pulsos de alta tensão negativo aplicados no PE fossem revelados, incluindo a condição de tratamento para o tempo de ciclo de $30\text{ }\mu\text{s}$. Os demais parâmetros foram idênticos aos espectros referentes às condições (a) e (b).

Bandas situadas no espectro FTIR entre $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ apareceram como resultado da oxidação na superfície, confirmando as vibrações dos grupos C=O e C=C. Vibrações fora do plano de C=C insaturados apareceram entre $968\text{ e }888\text{ cm}^{-1}$. A presença dos grupos hidroxila foi atribuída às vibrações na região entre $3200\text{ e }3700\text{ cm}^{-1}$ podendo estar conectadas às ligações de hidrogênio em 3500 cm^{-1} ou mesmo sem conexões ou pontes de Hidrogênio em 3738 cm^{-1} .

Em todos os casos, se a amostra não é retirada do ambiente de vácuo, o efeito da incorporação desses grupos e a formação de insaturações não podem estar relacionados com as propriedades de mobilidade, dessa forma, nenhuma detecção de grupos polares pode ser observada após o tratamento ou após a irradiação nos polímeros. Rao *et. al* [31] haviam observado a presença de grupos carbonila (polares) após a IIP quando amostras de polietileno foram submetidas à IIP, além de carboxilas, aldeídos e cetonas, quando tratados com nitrogênio, oxigênio ou argônio.

A insaturação, representada pela presença de ligações C=C foi notada, embora com menos intensidade que as ligações C-H. Adicionalmente, grupos da família “vinil” foram notados na região de baixa absorção do FTIR usando o acessório ATR, sendo eles: (i) em 887 cm^{-1} atribuído aos grupos vinilideno: $>\text{C}=\text{CH}_2$; (ii) em 906 cm^{-1} atribuído aos grupos vinil- $\text{C}=\text{CH}_2$; (iii) em 964 cm^{-1} atribuído aos grupos vinileno: $-\text{CH}=\text{C}<\text{H}-$

As bandas observadas nos espectros da Figura 4.3.4.1 são semelhantes para todas as amostras de PE, mas as intensidades são ligeiramente diferentes. A região de cerca de 740 cm^{-1} revela deformação no plano das ligações C-H, enquanto em 2900 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H das ligações de hidrocarboneto. A banda em cerca de 1490 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico das ligações C-H. Em 2300 cm^{-1} associados à ligação tripla entre C e N, já em 2900 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações $-\text{OH}$ ligados à

CH₂ e CH₃. E por fim, em 3600 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações –OH livre (grupos hidroxila), [32] que são responsáveis pela hidrofilição via IIIP.

A diferença entre os espectros de FTIR obtidos a partir das amostras tratadas e não tratadas foi evidenciada para valores de números de onda ligeiramente menores. Esta variação é mais evidente para 500 μs, condição esta pelo qual a intensidade dos picos de IV, V e VI, tal como identificado na Figura (c) torna-se mais forte, o que dá causou um forte estiramento da ligação C-H. As bandas referentes a 1350 cm⁻¹ e 2300 cm⁻¹ revelam o efeito de insaturação, tal como confirmado pela literatura devido à ação do bombardeio (transferência de momento) de espécies do plasma sobre a superfície dos polímeros, conforme relatado por Rao [31].

As modificações causadas são em tese, irreversíveis na estrutura do polímero que sofreu insaturações em seu esqueleto, e conseqüentemente, suas propriedades físico-químicas superficiais podem ser pouco alteradas ou tendendo à estabilização. Por sua vez, o processo de entrelaçamento fortalece as ligações químicas entre as cadeias poliméricas adjacentes e cria pontos de ancoramento. Isto reduz o movimento das cadeias poliméricas e aumenta a estabilidade dimensional das mesmas. Conseqüentemente, o comportamento de molhabilidade superficial do material tratado pode se tornar estável no envelhecimento, viabilizando algumas aplicações práticas onde esse caráter deve ser mantido.

4.4. Efeito do sistema de refrigeração no tratamento superficial

Observando a nova série de resultados revelados a partir desta seção 4.4, foi possível avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas de superfície resultantes da aplicação das técnicas de tratamento por IP, e por IIIP, referentes aos tratamentos com flúor no PVC e no PET. Já o PE foi usado como substrato nos tratamentos com nitrogênio a fim de avaliar possíveis melhorias nas propriedades de barreira ao vapor de água.

4.4.1. Tratamento com plasmas de SF₆

A análise comparativa entre as condições T_H e T_C pode ser estimada observando os resultados de θ, quando o porta amostra foi mantido refrigerado durante o tratamento. Nesta ocasião, o tempo de tratamento foi de 900 s, mantendo-se os mesmos 50 mtorr de pressão a 25 W e 100 W da rf. A temperatura do porta-amostras foi aferida após a quebra do vácuo, e registrou-se uma temperatura de 25,5 ° C (T_C).

O PE não foi escalado para o tratamento com SF₆, pois, não há resultados obtidos nas mesmas condições sobre este polímero, sem o uso do sistema de refrigeração, uma vez que o PE se degradou no reator quando a condição T_H foi gerada no ambiente de vácuo durante o tratamento, na qual os filmes de PE foram submetidos.

4.4.1.1 Ângulo de contato (θ)

A partir de então, uma série de tratamentos foi realizada para as técnicas de IP e IIIP. Sendo assim, foi possível estabelecer uma relação entre essas duas técnicas de tratamento, e os resultados foram gerados na Tabela 4.4.1.1.1.

Tabela 4.4.1.1.1: Ângulo de contato em função da potência da rf para as amostras de PVC e PET, tratadas com 50 mtorr de SF₆ por 900 s pelas três técnicas de plasma a 25,5 °C.

Amostra	Técnica	RF (W)	PVC θ_i (°)	PET θ_i (°)
1	IP anodo	25	103 ± 1	120 ± 1
2	IP anodo	100	103 ± 2	109 ± 2
3	IPcatodo	25	101 ± 1	126 ± 2
4	IP catodo	100	142 ± 1	124 ± 1
5	IIIP	25	112 ± 2	133 ± 1
6	IIIP	100	114 ± 1	127 ± 2

À priori os polímeros PVC e PET tiveram comportamento similar de ângulo de contato em função da potência da rf, quando o tratamento foi efetuado sem refrigeração, exceto na IIIP, porque os valores de θ na IIIP foram cada vez menores em função do aumento da potência na condição T_H, sendo 11°, o menor valor de θ_i . Isto é, o caráter hidrofóbico das amostras ocorreu preferencialmente na Imersão em Plasmas, não havendo saturação de flúor na Implantação Iônica. Por outro lado, na Tabela 4.4.1.1.1, foram observados valores altos de θ_i na IIIP, sendo 142° o maior valor medido no PVC tratado com flúor á 100 W de potência da rf. Este fato evidencia que o mecanismo de fluoração ocorreu para as duas técnicas.

Nos primeiros estágios do processo de reestruturação química, as ligações laterais são quebradas de forma mais natural ou imediata, e assim existe probabilidade de recombinação, para diminuição do potencial químico (estado de menor energia), ocorrendo em função da presença de elementos que tem afinidade com os íons presentes no plasma. Dessa forma, a composição química, se torna o fator principal para a alteração do caráter de

molhabilidade dos substratos tratados. Desse modo, a incorporação de flúor se torna acessível ou plausível nesse tipo de atmosfera, e parece que a técnica interfere de maneira sutil para a definição do caráter superficial da amostra presente nessa atmosfera.

4.4.1.2 Propriedades ópticas

Nesta seção são discutidas as alterações de transmitância óptica dos substratos na região do visível tratados com 50 mtorr de plasmas de SF₆ em ambiente com porta-amostras refrigerado por 900 s, variando-se a potência da rf. O gráfico da Figura 4.4.1.2.1 mostra as curvas de T(λ).

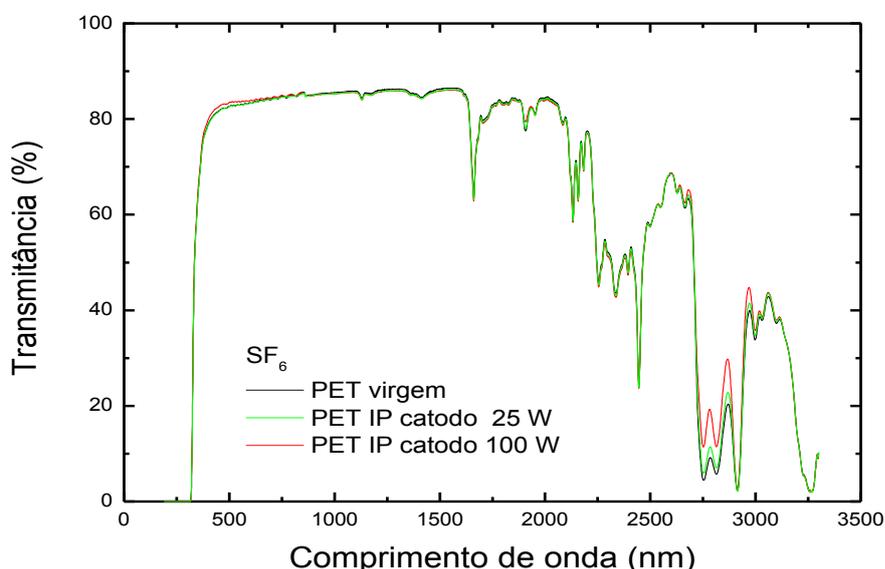


Figura 4.4.1.2.1: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de 190 nm – 3300 nm para as amostras de PET tratadas à T_c por IP com 50 mtorr de SF₆ à 25 W e 100 W da rf por 900 s.

Como uma tendência geral a transmitância mantém-se praticamente constante na faixa de λ de 300 a 700 nm e diminui progressivamente para λ abaixo de 400 nm.

De fato, as curvas de T(λ) sofreram algumas alterações, em comparação com o gráfico das amostras de PET tratado em ambiente sem refrigeração, realizado em condições similares. Em todas as curvas houve aumento, de transmitância óptica em relação ao PET virgem de aproximadamente 5% para as duas técnicas de plasma, embora discreto, este resultado é consistente com a aplicação de embalagens alimentícias, pois a alta transparência no visível pode ser um critério de compra do consumidor, para a seleção de embalagens nas prateleiras.

Admite-se ainda que, a refletância diminui ligeiramente, e que tal fato é favorecido pela baixa rugosidade superficial do PET. Nota-se que a alta temperatura era o responsável pela perda de intensidade de radiação transmitida no visível, após o tratamento na imersão em plasmas. O gráfico da Figura 4.4.1.2.2, mostra as curvas de transmitância óptica das amostras tratadas por IIIP.

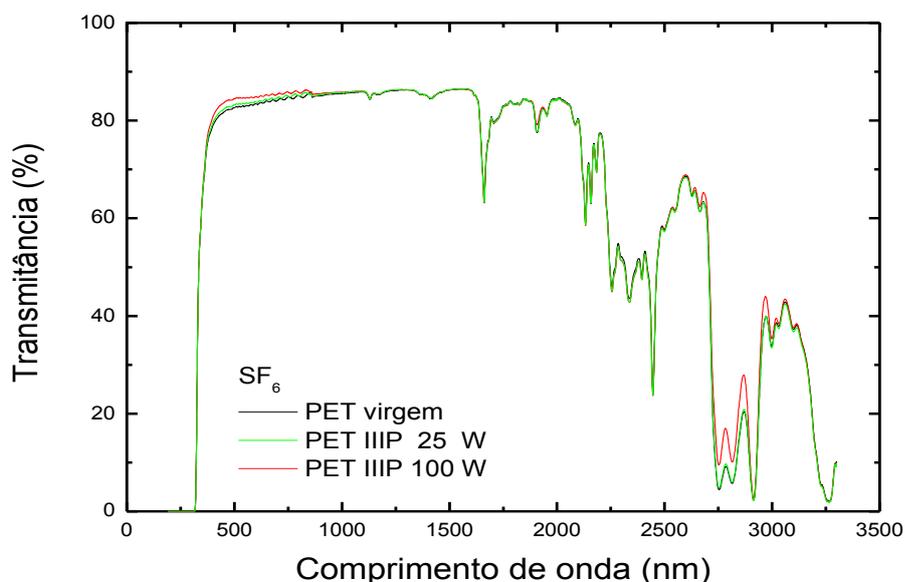


Figura 4.4.1.2.2: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de 190 nm – 3300 nm para as amostras de PET tratadas à T_c por IIIP com 50 mtorr de SF_6 à 25 W e 100 W da rf por 900 s. Os parâmetros da implantação iônica foram: -2400 V, 300 Hz e 30 μs .

De forma análoga, a baixa temperatura favoreceu o aumento da transmitância óptica na região do visível. Pode ser que a espessura camada modificada, e a modificação estrutural em nível de superfície não foi preponderante para a perda de transmitância óptica no visível. Acredita-se que a baixa temperatura atuante durante o tratamento, tende a manter a distância entre as ligações químicas covalentes, e dessa forma, a força de ligação entre os átomos da superfície. Como resultado disso, os efeitos de descolamento de planos atômicos, ou deslocamento do esqueleto das cadeias é minimizado, o que pode resultar no não impedimento da livre passagem da radiação incidente, o que explica os altos valores de $T(\lambda)$, após o tratamento a plasma, para as duas técnicas usadas.

4.4.2. Tratamento com plasmas de N_2

Inicialmente foi feita uma análise comparativa entre as técnicas de plasmas excitados na IP, e na IIIP para os tratamentos com flúor no PVC e no PET. Nesta ocasião, o tempo de

tratamento foi de 900 s, mantendo-se os mesmos 50 mtorr de pressão a 25 W e 100 W da rf. A temperatura do porta-amostras foi aferida após a quebra do vácuo, e registrou-se uma temperatura de 25,5 °C. Esta condição foi denominada T_c para todos os resultados apresentados nesta seção.

4.4.2.1 Ângulo de contato (θ)

Mediante o efeito da baixa temperatura do porta-amostras durante o tratamento dos substratos, as propriedades termodinâmicas dos polímeros tratados foram avaliadas inicialmente pelo caráter de molhabilidade via ângulo de contato. Nesse instante, a Tabela 4.4.2.1.1 mostra os valores de ângulo de contato do PVC e PET em função da potência da rf utilizando-se o sistema de refrigeração (condição T_c). Sendo, 50 mtorr de N_2 empregados, para o tempo de tratamento de 900 s.

Tabela 4.4.2.1.1: Ângulo de contato em função da potência da rf para as amostras de PVC e PET, tratadas com 50 mtorr de N_2 por 900 s pelas três técnicas de plasma a 25,5 °C.

Amostra	Técnica	RF (W)	PVC θ_i (°)	PET θ_i (°)
1	IPcatodo	25	0	0
2	IP catodo	100	1 ± 1	0
3	IIIP	25	12 ± 1	10 ± 1
4	IIIP	100	9 ± 2	4 ± 1

A Tabela revela um aumento considerável no caráter de molhabilidade dos polímeros tratados com N_2 . Considerando que a medição de θ logo após a quebra do vácuo ocorreu em ambiente com temperatura bem próxima à temperatura dos substratos durante o tratamento por IP e IIIP, é importante mencionar que nos primeiros estágios do processo de reestruturação química, as ligações laterais são quebradas de forma mais natural ou imediata, e assim existe probabilidade de recombinação, para diminuição do potencial químico (estado de menor energia), ocorrendo em função da atratividade de Coulomb, de elementos que tem afinidade com os íons que formam os radicais pendentes no substrato. Estes radicais são denotados como “sítios ativos”.

Dessa forma, a composição química, se torna o fator complementar para a alteração do caráter de molhabilidade dos substratos tratados, já que o fator físico ocorreu pela transferência de momento dos íons do plasma em direção ao substrato, que causou, por consequência, na quebra de ligações químicas na superfície e a geração de radicais livres no substrato que se ligam facilmente com grupos polares.

Considerando, pois, que não existe incorporação de flúor, ligações de hidrogênio com grupos polares, como hidroxilas, peróxidos, aminas e carboxilas, se tornam prováveis nesse tipo de atmosfera, e conseqüentemente, constituindo o mecanismo de hidrofilição da superfície tratada com nitrogênio, o que sustenta a hipótese levantada sobre a qual, existe formação de ligações de Hidrogênio na interface entre o líquido de prova e as moléculas recombinadas. Quantitativamente, a baixa rugosidade também é um fator combinado, no entanto, os resultados de infravermelho mostraram alta absorção devido à presença dos radicais polares e altamente reativos como o -O, -OH, -COOH- e outros, apontados como os responsáveis pela ligação química com os sítios ativos dos substratos imersos no plasma de nitrogênio.

Com o intuito de revelar o efeito quantitativo da alta molhabilidade das amostras tratadas com nitrogênio, uma nova série de experimentos foi realizada mediante obtenção de θ em função de quatro diferentes tempos de duração dos pulsos de alta tensão: 1, 30, 100 e 500 μ s, e os valores de θ são apresentados na Tabela 4.4.2.1.2. Para todos esses tempos, a temperatura foi mantida em 25,5 °C durante o tratamento. O PVC foi rejeitado devido à baixa aceitação para acondicionamento direto com alimentos ou bebidas, porque contém cloro em sua estrutura.

Tabela 4.4.2.1.2: Ângulo de contato em função do tempo de ciclo da alta voltagem para amostras de PET e PEBD tratados à pressão de 13.33 Pa com 100 mtorr of N₂ por 300 s, à 25 W of RF. Os parâmetros da Implantação Iônica foram: -1000 V e 300 Hz.

(tϕ) Tempo de ciclo (μs)	PET θ_i (°)	PEBD θ_i (°)
virgem	70 \pm 4	76 \pm 2
1	51.3 \pm 1	30 \pm 1
30	46.0 \pm 1	24 \pm 1
100	31.1 \pm 2	17 \pm 2
500	19.1 \pm 1	9 \pm 1

Para as três técnicas, o tratamento com N₂ hidrofiliça a superfície dos polímeros para todos os tempos de ciclo. Adamson e Gast [33] associaram a alta molhabilidade com a atração eletrostática entre dipolos formados por grupos contendo oxigênio incorporado à superfície dos polímeros, com as moléculas de água (líquido de prova), assim como outros autores [34].

As transformações estruturais provocam melhorias na dureza superficial, molhabilidade, atividade química de superfície, ligações cruzadas e outras propriedades. Independentemente da eficácia do tratamento, a redução de θ , foi observada por Rangel, Gadioli e Cruz [35] e Yasuda *et al.* [36].

Após a implantação iônica Lee, Mizuno e Gam, notaram a redução do ângulo de contato de alguns polímeros tais como o polietileno [37- 39], poliestireno [40, 41], PTFE [42], silicone [43], poliuretano [44], poliamida [45] e policarbonato [46], tratados com nitrogênio por IIP mediante algumas poucas dezenas de keV de energia, entretanto a influência da dose de íons (fluência) nos valores de θ é pequena, já que a dosagem é baixa na IIP.

Coincidentemente os valores de θ decresceram ordenadamente com o aumento da duração dos pulsos. Talvez a alta concentração de radicais livres ou instáveis aumenta discretamente com o aumento do período (on) durante a aplicação dos pulsos, no qual existe alta aceleração de íons do plasma em direção às amostras, o que pode aumentar o número de ligações quebradas, devido ao aumento do bombardeio das amostras. Esse fato implica no entendimento sobre a formação de novos grupos químicos contendo O, ao longo das cadeias poliméricas, que tende a satisfazer a neutralidade química das ligações na interface sólido-líquido.

A diminuição da energia livre ocorre naturalmente à medida que as ligações químicas das cadeias vão sendo satisfeitas a fim de promover estabilidade química através de ligações covalentes, ligações de Hidrogênio ou mesmo por forças de Van der Waals. Vale ressaltar que as moléculas necessitam de mobilidade para se ligar a radicais adjacentes ou próximos. Com a formação de insaturações ou com o aumento de ligações π a mobilidade ou dinâmica de cadeias se torna mais sutil, e as recombinações tendem a um estado de saturação. A partir de então, acredita-se que os valores de θ (t) são pouco alterados.

Para aplicações que visam à interação embalagem-alimento, é possível então melhorar a adesão química da cadeia polimérica com açúcares (que apresentam, por sua vez, grupos polares) em certas condições de tratamento, principalmente usando nitrogênio. Vale mencionar que a superfície dos plásticos tratados também se torna interessante ou adequada também para outras aplicações, como em pinturas industriais, adesão de camadas protetivas, janelas autolimpantes/ópticas, relatado por Lee *et al.* [47].

4.4.2.2 Propriedades ópticas

São discutidas as alterações de transmitância óptica dos substratos na região do visível quando tratados com 50 mtorr de plasmas de N_2 em ambiente refrigerado por 900 s, variando-se a potência da rf. Não há o comparativo de curvas, pois em virtude, dos resultados acumulados, acredita-se que esta condição, favorece ao melhor desempenho do PET, quanto ao caráter de alta transmitância no visível. Neste sentido, o gráfico da Figura 4.4.2.2.1 mostra a curva de transmitância óptica referente ao PET tratado por IP.

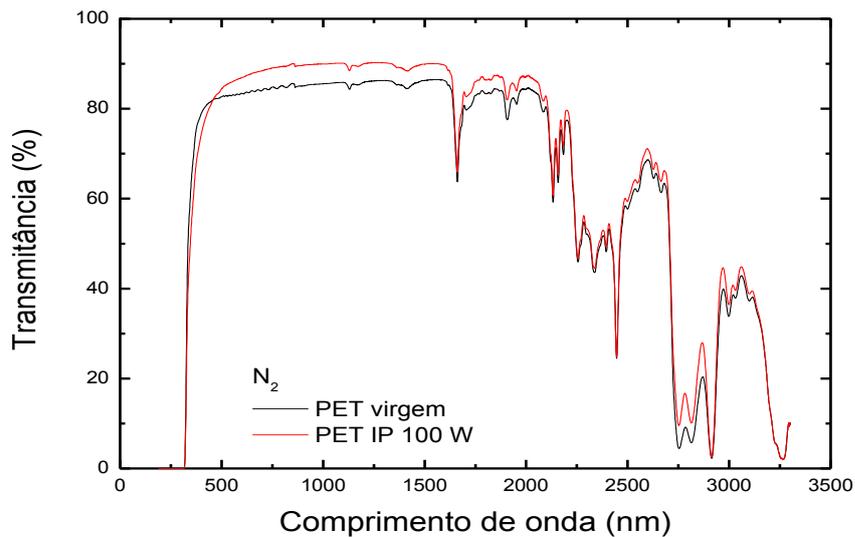


Figura 4.4.2.2.1: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de (190 nm – 3300 nm) para as amostras de PET tratadas à T_C com 50 mtorr de N_2 a 25 W ou 100 W da rf por 900 s pela técnica de IP.

De fato, as curvas de $T(\lambda)$ para o PET revela um aumento considerável de transmitância óptica no visível, em comparação com o tratamento quente, realizado nas mesmas condições. A Figura 4.4.2.2.2 mostra as curvas de $T(\lambda)$ para o PET tratado por IIIP.

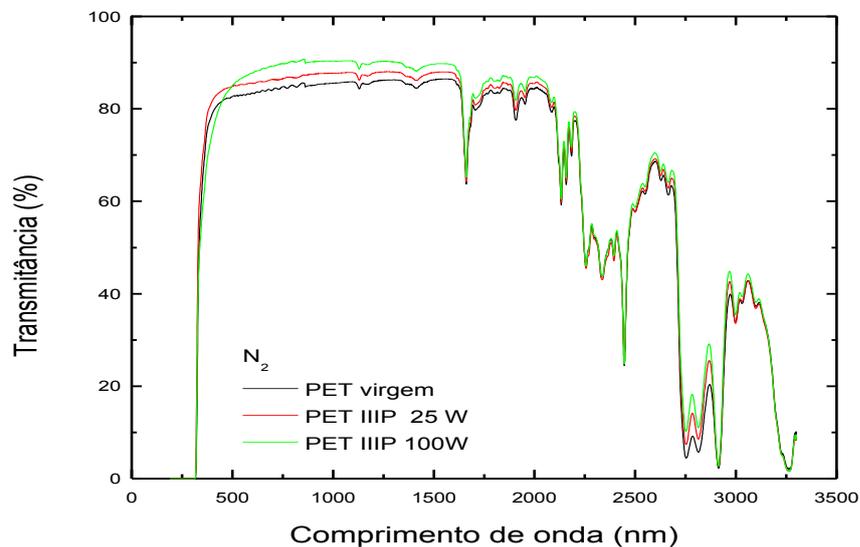


Figura 4.4.2.2.2: Espectros de transmitância óptica na faixa de comprimento de ondas de (190 nm – 3300 nm) para as amostras de do PET tratados à T_C com 50 mtorr de N_2 a 25 W ou 100 W da rf por 900 s pela técnica de IIIP catodo. Os parâmetros da implantação iônica foram: -2400 V, 300 Hz e 30 μ s.

Tal aumento de transmitância óptica em relação ao PET virgem de aproximadamente 10% para as duas técnicas de plasma. A aposta feita no sistema de refrigeração fez sentido, e essa condição se mostrou vantajosa já que o ganho de tranmitância óptica que se

buscava, foi notado também no gráfico da Figura 4.4.2.2.2, pois se temia que a alta voltagem pudesse intensificar o efeito físico de quebra de ligações de forma abundante ou amplificada, de forma a causar distorções estruturais indesejáveis na matriz polimérica.

A alta transmitância favorece as aplicações em acondicionamento dos alimentos porque reflete as características dos mesmos, quando uma inspeção visual é feita pelo consumidor nas prateleiras dos mercados que vendem alimentos embalados por estes materiais.

Os gráficos apresentados na seqüência mostram, respectivamente, as curvas de transmitância óptica em função do comprimento de onda das amostras de PET na Figura 4.4.2.1.3 (a), e PE na Figura 4.4.2.1.3 (b), tratadas por IIP com 100 mtorr de N₂ a 25 W da rf por 300 s aplicando-se -1000 V de tensão da fonte (equivalendo a 1 keV na simulação). Nesta série, o tempo de ciclo da fonte de alta tensão foi variado entre 1, 30, 100 e 500 μ s.

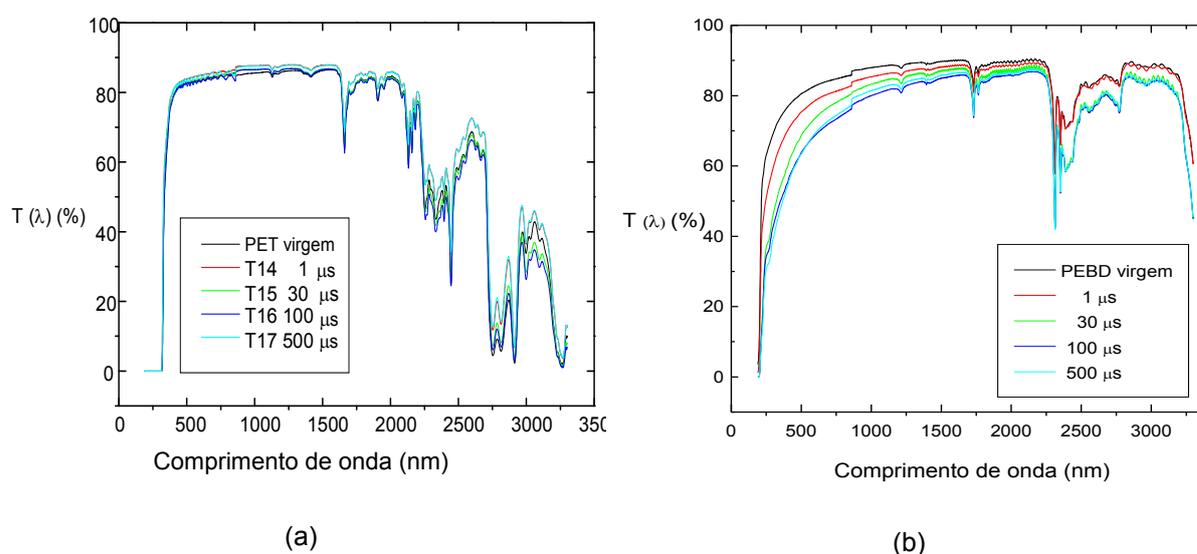


Figura 4.4.2.1.3: Espectros de transmitância óptica na faixa do Lambda 750 para as amostras de (a) PET e em (b) PEBD da Dow Chemical Company, tratados à T_C com 50 mtorr de N₂ a 25 W ou 100 W da rf por 300 s. Os parâmetros da implantação iônica foram: -2400 V, 300 Hz enquanto o tempo de ciclo foi variado entre 1, 30, 100 e 500 μ s.

Como uma tendência geral, a transmitância mantém-se praticamente constante na faixa de λ de 300 a 700 nm e diminui progressivamente para λ abaixo de 400 nm em (a). Já em (b), a redução ocorre para o PE de maneira mais intensa no visível. Percebe-se que o polietileno possui uma matriz estrutural sem muitas ligações duplas ou cruzadas em relação ao PET, e por isso, se torna mais sensível ao bombardeamento, e a conseqüente recombinação de ligações pendentes, que se forma a partir do movimento de átomos adjacentes em torno dos átomos ligantes ou vice-versa.

Colisões nucleares são de fato, mais intensas em relação ao PET, que possuem cadeias com maior energia de ligação, e dessa forma, mais resistentes às colisões com núcleos durante o bombardeio iônico. Isso indica que o PE é mais susceptível aos efeitos que a irradiação causa durante o tratamento, havendo então possível perda de passagem livre quando a luz visível atravessa o PE. Esse fato pode ser sustentado porque existiu uma relação entre a perda de $T(\lambda)$ no visível e a formação de ligações conjugadas duplas e triplas, estimulada pela recombinação de radicais instáveis quimicamente, ou mesmo por outros defeitos estruturais causados pela irradiação [48, 49].

De um modo geral, a mudança de cor pode ocorrer devido à irradiação, e é geralmente irreversível mas alguns centros de cor [50]. A mudança de cor é de particular interesse para aplicações ópticas, tais como óculos de sol ou de proteção e janelas especiais, que têm tons de cores diferentes, com uma melhor resistência a riscos, o que pode viabilizar o uso desses materiais como substratos para lentes.

4.4.3. Efeito do envelhecimento

A fim de se avaliar o comportamento de envelhecimento dos polímeros em função das técnicas de plasma, são introduzidas as curvas de $\theta(t)$ em até 30 dias no gráfico da Figura 4.4.3.1.

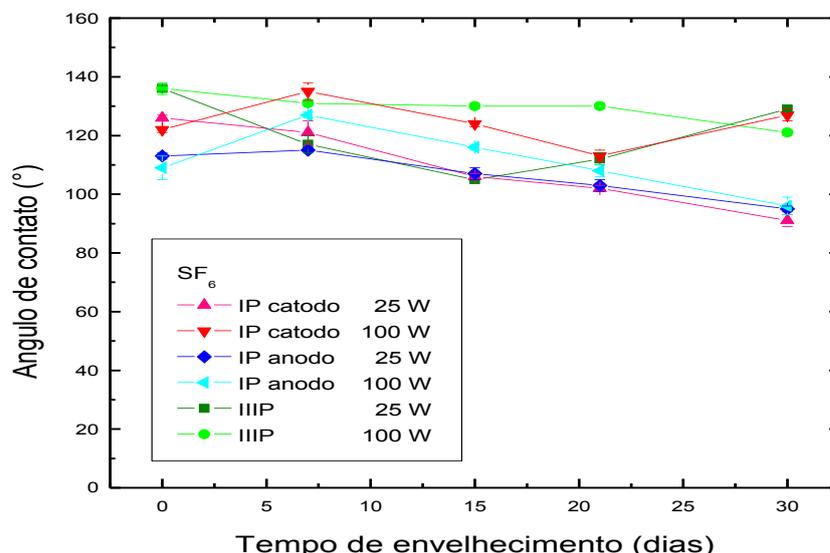


Figura 4.4.3.1: Valores de $\theta(t)$ das amostras de PET tratadas com 50 mtorr plasmas de SF_6 em função do tempo de envelhecimento; As três técnicas foram empregadas com potências de 50 W e 100 W da rf por 900 s. Os parâmetros da Implantação Iônica foram -2400 V, 300 Hz e 30 μs .

Houve de modo geral, maior estabilidade no comportamento de $\theta(t)$ em até 30 dias, principalmente para as amostras submetidas à IP. De forma geral, como tendência notada nos tratamentos a plasma, percebe-se que o comportamento dos polímeros têm sido similar, sendo que, os substratos tratados sem um sistema de refrigeração, apresentam maiores variações nos valores de θ com o tempo de envelhecimento, independente do gás empregado nos tratamentos.

Entretanto para a imersão em flúor nos substratos refrigerados houve maior estabilidade porque a redução de temperatura causa aproximação dos átomos que participam das ligações covalentes, levando ao aumento considerável na força das ligações, o que pode inibir o efeito da mobilidade acentuada na matriz polimérica a partir do momento em que há a exposição na atmosfera, pois as mesmas têm seu movimento de rotação restringido, impedindo a migração massiva de grupos polares, peróxidos, aminas, -OH, ou grupos contendo oxigênio, para a superfície.

A insaturação quando aparece, pode ser resultado da recombinação de ligações pendentes que foram quebradas durante o bombardeamento iônico criando-se então, pontos de ancoramentos que restringem a rotação de grupos polares para a superfície ou para o interior da matriz. Tal fato resulta em um efeito combinado que resulta na estabilidade termodinâmica na matriz polimérica.

4.5. Propriedades de barreira ao vapor de água

A Tabela 4.5.1 mostra os resultados de permeação ao vapor de água do PET tratado ao vapor de água com seus desvios padrão (σ), em ambiente refrigerado ($T_C = 25,5\text{ }^\circ\text{C}$).

Tabela 4.5.1: Resultados de TTVA no PET tratadas por IP e IIIP usando 100 mtorr de N_2 .

PET	Parâmetros	Espessura (mm)	TTVA ($\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{dia})$)	(σ)
Virgem	-	0,050	6,12	0,33
T 26	IP 25 W 300 s	0,050	0,91	0,19
T 27	IP 100 W 300 s	0,049	1,04	0,27
T 28	IP 25 W 600 s	0,049	0,95	0,20
T 29	IP 100 W 600 s	0,048	0,99	0,17
T 29.1	IP 150 W 900 s	0,048	0,93	0,24
T 41	IIIP 25 W -500 V 300 s	0,062	1,05	0,35
T43	IIIP 25 W -1000 V 300 s	0,048	1,05	0,17
T44	IIIP 25 W -1500 V 300 s	0,049	0,88	0,11

Os filmes hidrofílicos apresentam aumento na permeabilidade ao vapor de água com o aumento da espessura. Não se sabe ao certo o quanto disto é efeito químico, e quanto é físico. Hagenmaier e Shaw em 1990, Mchugh *et al* em 1993 [51, 52] Park e Chinnan [53] em 1995, reportaram que este comportamento anômalo ocorre porque os componentes hidrofílicos absorvem água ocasionando mudanças estruturais nos filmes com diferentes espessuras. No entanto, quando esses filmes foram comparados com os filmes sintéticos, apresentaram uma maior permeabilidade ao vapor de água, como o PE que apresenta uma taxa de permeabilidade considerável. Desta forma, tratamentos hidrofóbicos podem ser úteis para melhorar a barreira deste material.

Os resultados indicam que o tratamento a plasma interfere na propriedade de barreira ao vapor de água de filmes de PET e PE. O valor da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TTVA) está diretamente relacionado às variáveis do tratamento a plasma, à espessura e ao material do filme, conforme notado por Struller *et al* [54].

A Tabela 4.5.2 mostra os resultados de permeação a vapor de água do PE tratado com seus desvios padrão (σ) em ambiente refrigerado ($T_c = 25,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi variada a técnica de tratamento, potência da rf, tempo de tratamento e voltagem da fonte de alta tensão quando a técnica de implantação iônica foi usada.

Tabela 4.5.2: Resultados de TTVA no PE tratadas por IP e IIIP (300 Hz e 30 μs) usando 100 mtorr de N_2 .

PEBD	Parâmetros	Espessura (mm)	TTVA (g/(m ² x dia)	(σ)
Virgem	-	0,050	6,40	0,41
T 22	IP 25 W 300 s	0,044	3,70	0,32
T 23	IP 100 W 300 s	0,044	0,41	0,08
T 24	IP 25 W 600 s	0,043	0,81	0,15
T 25	IP 100 W 600 s	0,045	0,74	0,02
T 25.1	IP 150 W 900 s	0,048	1,07	0,21
T 38	IIIP 25 W -500 V 300 s	0,085	1,41	0,27
T 38	IIIP 25 W -500 V 300 s	0,046	3,47	0,51
T 40	IIIP 25 W -1500 V 300 s	0,046	0,81	0,12
T 41	IIIP 25 W -2000 V 300 s	0,040	3,16	0,22
T 41	IIIP 25 W -2000 V 300 s	0,076	0,52	0,18
T 40	IIIP 25 W -1500 V 300 s	0,044	1,11	0,32
T 39	IIIP 25 W -1000 V 300 s	0,075	2,45	0,26
T 39	IIIP 25 W -1000 V 300 s	0,041	3,28	0,31

Os valores encontrados são característicos de materiais de boa barreira aos gases, normalmente associados a filmes laminados, opacos, compostos de vários substratos, podendo, em alguns casos uma camada de metalização em sua estrutura, a fim de se melhorar as propriedades do material [55]. Para uma análise comparativa, reporta-se que a adição de lipídeos nos filmes a base de polissacarídeos melhora as propriedades de barreira devido a aumento da hidrofobicidade na embalagem [56].

Os resultados deste trabalho estão de acordo com estudos sobre deposição de plasma em filmes poliméricos de Czeremuszkina *et al.* [57-59] que, conseguiram aumentar a propriedade de barreira dos materiais tratados, reduzindo os valores de TTVA de filmes em até 150 vezes. Os resultados variaram entre 0,1 a 2 g/(m²*dia) e indicam o potencial de aplicação da tecnologia.

Uma vez que a permeação é influenciada por outros fatores, acredita-se que a energia para que gases permeem pelos substratos, o estágio inicial de barreira na interface é fortemente influenciado pela presença de íons alojados em nível de superfície, pois, a difusão na superfície é um processo mais provável que no interior da matriz, pois os átomos têm maior mobilidade na superfície. Tal fato retardaria de forma expressiva o tempo de vida de bebidas carbonatadas na geladeira ou de forma similar para outros alimentos acondicionados.

Já nos trabalhos de Durango, filmes de amido com 2% de glicerol e 0,0% de quitosana apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água em relação aos outros filmes [60]. A ausência de quitosana nesse filme pode ter possibilitado maior ação plastificante das moléculas de glicerol nas cadeias poliméricas do amido, aumentando assim, a permeabilidade ao vapor de água do filme. Além disso, o caráter hidrofílico do glicerol favorece a absorção e desorção das moléculas de água, conforme relatado por Mali *et al* [61]. Uma das sugestões para a sequência das investigações, nesta linha de pesquisa, é o tratamento a plasmas de filmes que contém amido ou acetato, ou outros açúcares a fim de conferir às embalagens tratadas propriedades de superfície seletivas pelas técnicas de IP e IIIP juntamente com as propriedades de acondicionamento de filmes de amidos contendo ou não dopantes ou substâncias aditivas.

Embora o tratamento atinja somente uma espessura muito fina em relação ao „bulk“, acredita-se que, para as amostras de PET e PE investigadas, o tratamento a plasma pode ser suficiente para promover o fechamento da matriz, estimulada pelos processos de insaturação e pontos de ancoramento, que é um efeito inerente às condições, já que o efeito do plasma sobre polímeros promove os mecanismos de formação de duplas ligações, que

de fato, aproxima cadeias adjacentes, causa entrelaçamentos, podendo preencher espaços vazios contidos na estrutura das cadeias poliméricas.

Considera-se neste trabalho que o efeito do tratamento foi positivo, seletivo para algumas condições e, qualitativamente, os resultados apresentados estão de acordo com resultados de destaque na literatura, avaliados pelo alto fator de impacto das revistas e artigos adotados como referência para este trabalho.

4.6. Revestimento com Filmes de TiO₂ para fotocatalise à luz visível

As condições de otimização ou combinação dos parâmetros do sistema a vácuo para obtenção dos filmes finos de óxido de titânio, estudados desde 1972, [62] foram aferidas mediante o controle da pressão de trabalho dos gases utilizados nesta série (argônio e oxigênio), excitados pelo plasma, com cinética controlada por campos magnéticos, estas espécies se colidem com um alvo metálico de Titânio pureza (99,99%). Ao reagir com o oxigênio presente no plasma, pode-se então, estimular o crescimento de um filme fino de óxido de titânio, com geometria bem definida quando apresentada na fase *anatase*. A Tabela 4.6.1 mostra as condições iniciais para a obtenção do filme fino de óxido de titânio.

Tabela 4.6.1: Condições iniciais da primeira série de experimentos identificadas por #A1, #A2, #A3 e #A4.

Parâmetros do sistema experimental	#A1 Ar = 20% (50 sccm) O ₂ = 25% (10 sccm)	#A2 Ar = 20% (50 sccm) O ₂ = 25% (10 sccm)	#A3 Ar = 20% (50 sccm) O ₂ = 30% (10 sccm)	#A4 Ar = 35% (50 sccm) O ₂ = 20% (10 sccm)
Corrente elétrica (A)	0,45	0,45	0,45	0,2
Voltagem (V)	519	517	507	437
Potência (W)	233	232	228	87
Tempo de deposição (s)	3600	3600	3600	3600
Pressão de fundo (mbar)	$6,3 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$

A fim de amplificar o efeito de fotocatalise (intensidade fotocatalítica), o filme pode ser dopado com alguns elementos. Conforme observado por Mardare [63] e Zheng [64], a geração de pares elétron-buraco no filme de TiO₂ exposto à luz visível, foi estimulada nas dopagens do TiO₂ com o W, Ce, Nb, Fe, e também com ouro e prata conforme relatado nos trabalhos de Zakrzewska no ano posterior [65]. Outros autores, entretanto, observaram um

desempenho maior quando os filmes de TiO₂ foram dopados com carbono ou nitrogênio [66-70]. Neste trabalho, nenhuma dopagem foi realizada, entretanto, este método pode ser indicado para estudos posteriores.

Estes filmes apresentam bom desempenho de degradação sob a radiação UV [71-75]. Os parâmetros de voltagem e corrente elétrica também foram variados a fim de se buscar uma melhor condição de deposição, que estimule um filme com espessura definida e controlada pelo tempo de tratamento (deposição). Reações químicas observadas neste processo, em decorrência do mecanismo de fotoexcitação envolvem a formação de pares elétron-buraco e alterações de valências em orbitais eletrônicos dos elementos químicos hidrogênio, oxigênio, como apresentados na Figura 4.6.1.

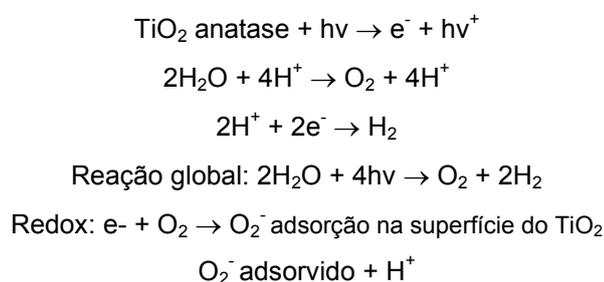


Figura 4.6.1: Reações químicas estimuladas mediante a interação de um fóton de luz visível com o TiO₂ depositado nos substratos.

Na Figura 4.6.2, a imagem obtida por AFM revela a topografia deste filme com 5μm x 5μm de área.

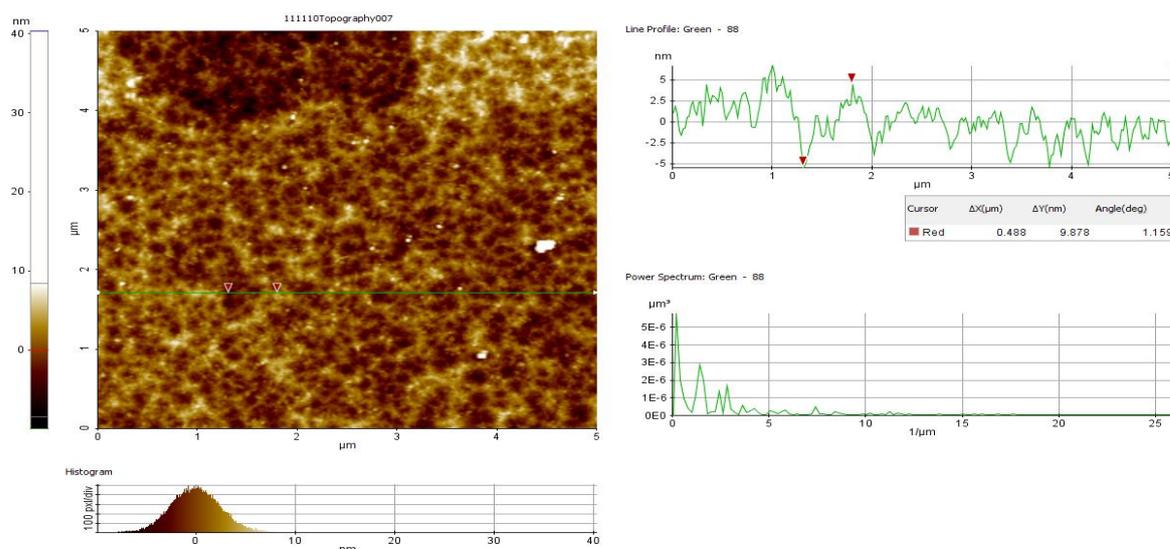


Figura 4.6.2: Imagem de AFM com 5μm x 5μm de área de da superfície de um filme de TiO₂ depositado por sputtering sobre substrato de vidro.

Entre muitos candidatos para fotocatalisadores, TiO_2 é adequado para uso industrial, atualmente, e provavelmente também no futuro. Isto porque o TiO_2 (*gap óptico* $E_{\text{gap}} = 2,02$ eV) tem a foto atividade mais eficiente, elevada estabilidade ao menor custo. Uma das razões é porque os filmes podem ser obtidos ainda para baixas temperaturas do porta-amostras durante a deposição conforme relatado por Zhang [76]. Existem dois tipos de reação fotoquímica procedendo sobre uma superfície de TiO_2 quando irradiado com luz ultravioleta. Um inclui as reações *redox* foto-induzido das substâncias adsorvidas através de pares 'elétron-buraco' [77] e a outra, é a conversão hidrófilo foto-induzido pelo próprio filme.

Dessa forma, foi realizada uma série de deposições de TiO_2 , aferindo-se os parâmetros de deposição para que a nova condição favoreça o crescimento dos filmes com fase *anatase*. Amostras retangulares de PET e PEBD da empresa DOW Chemical com tamanho ($\sim 1,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$) foram escaladas como substratos, e posicionados no centro do eletrodo. A temperatura do porta-amostras após a deposição variou entre 40°C e 45°C .

Como condição inicial, o fluxo de argônio na câmara de vácuo em 50 sccm, e de oxigênio, em 10 sccm foram fixados. A corrente elétrica de saída foi de 0,45 A, a voltagem aplicada entre os dois eletrodos foi de 517 V enquanto a potência da descarga elétrica necessária à ionização foi de aproximadamente 230 W. O tempo de deposição foi fixado em 60 minutos para todas as séries à pressão de fundo de $6,4 \times 10^{-3}$ mbar. Após o término da deposição, as amostras foram submetidas aos ensaios de difratometria de raios-x (DRX), a fim de confirmar a presença da fase *anatase* como estrutura cristalina do filme crescido sobre os polímeros. Adiante, medidas de transmitância óptica na região de 200-900 nm a fim de observar o deslocamento da curva de transmitância em função do numero de ondas, para a direita em relação à curva (%T) do polímero sem filme depositado.

Espera-se que os filmes proporcionem maior transmissão óptica na região do visível em relação ao material virgem (sem filme), e que os filmes possuam fase *anatase* cujo índice de refração é de $n = 2,55$, isto é, sua estrutura cristalina deve possuir a direção cristalográfica preferencial em (004), que pode ser comprovada pela técnica de difração de raios-x. Sendo assim a eficiência da atividade fotocatalítica é maior, se comparada aos filmes com fase cristalina *rutilo* cujo índice de refração é de $n = 2,71$.

Alguns autores acreditam no mesmo potencial se por ventura, os filmes se apresentarem em uma proporção de 25% na fase rutilo e 75% na fase anatase.

O gráfico da Figura 4.6.3 mostra as curvas de transmitância $T(\lambda)$ em função do comprimento de onda, para diferentes proporções de gases argônio e oxigênio na câmara de deposição do sistema (ii).

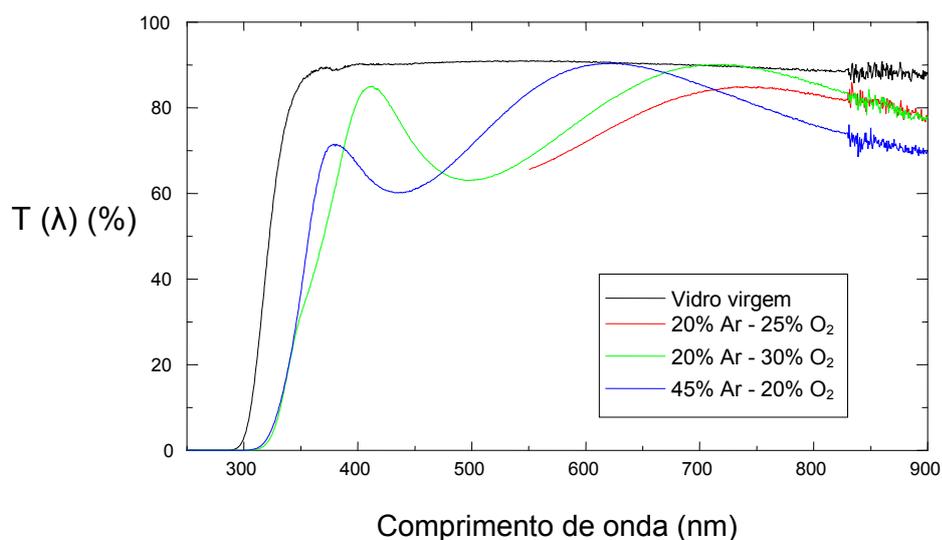


Figura 4.6.3: Transmitância óptica em função do comprimento de ondas (wavelength) na região do visível, medido sobre o vidro + TiO_2 depositado por *rf Magnetron Sputtering*. O fluxo de gases oxigênio de argônio foram 10 sccm e 50 sccm, respectivamente com tempo de deposição de 3600 s.

Uma queda progressiva das curvas de $T(\lambda)$ na região do visível foi vista para todas as condições de proporção de gases. Isto implica que, uma embalagem polimérica revestida com este filme, quando exposta à luz ambiente, pode ter em sua superfície, uma atividade antimicrobiana, estimulada pela fotocatalise à luz UV. Como observado, as curvas de transmitância revelam o deslocamento positivo da absorção para maiores números de onda, conforme se aumenta a proporção de argônio em relação ao oxigênio, embora ainda dentro da região visível.

Segundo a literatura, uma atividade catalítica satisfatória foi vista quando os filmes possuíam as duas fases, concomitante ao aumento do raio iônico dos grãos que formam a fase anatase. Contudo Linsebigler havia reportado em 1995 a absorção nos cristais de TiO_2 anatase com gap $\sim 3,2$ eV, para $\lambda = 387$ nm [78]. Dessa forma, novas condições experimentais foram impostas para deposição dos filmes relatadas na Tabela 4.6.2.

Tabela 4.6.2: Condições iniciais da segunda série de experimentos identificados por #B1 à #B8.

#B1	Vidro no centro do eletrodo na condição #A5
#B2	Vidro nos extremos do eletrodo na condição #A5
#B3	Vidro no centro do eletrodo na condição #A6
#B4	Vidro nos extremos do eletrodo na condição #A6
#B5	PET nos extremos do eletrodo na condição #A5
#B6	PET no centro do eletrodo na condição #A5

Naquela ocasião, foi fixado o fluxo de argônio na câmara de vácuo em 50 sccm, e de oxigênio, fixado em 10 sccm. Desta vez, a corrente elétrica de saída foi de 0,2 A, a voltagem aplicada entre os dois eletrodos foi de 416 V enquanto a potência da descarga elétrica necessária à ionização foi de aproximadamente 83 W. O tempo de deposição foi fixado em 60 minutos para todas as séries à pressão total de gases foi de $1,26 \times 10^{-3}$ mbar, mantendo-se constante as proporções de argônio em 45% e de oxigênio em 20 %. Esta condição foi atribuída pelo código #A6. Cada uma das seis curvas de transmitância óptica está contida no gráfico da Figura 4.6.4, para diferentes posições dos substratos no eletrodo superior.

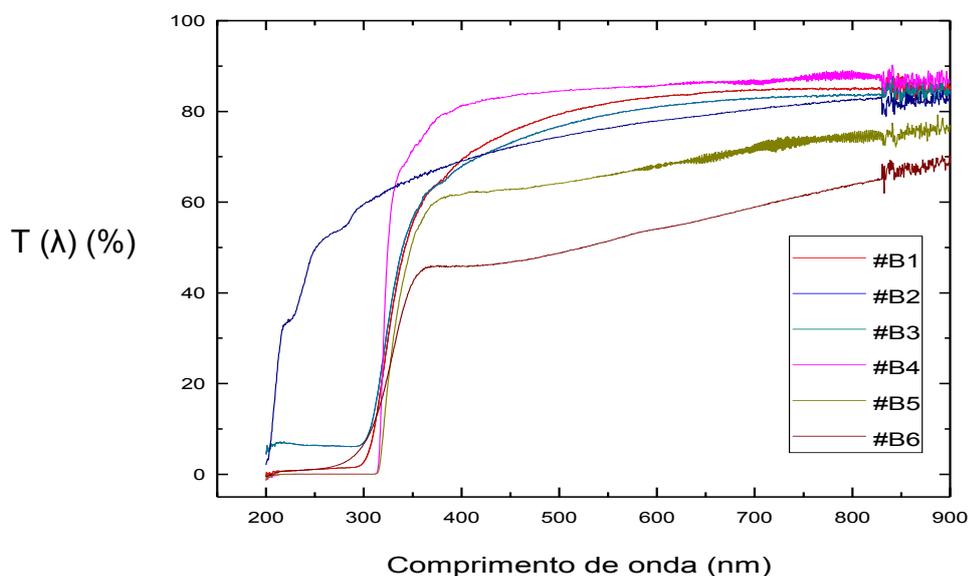


Figura 4.6.4: Transmitância óptica em função do comprimento de onda dentro região próxima ao visível, medido sobre o substrato + TiO₂ depositado por *rf Magnetron Sputtering*, sobre o vidro, PET ou PE. Os parâmetros foram adotados para os substratos posicionados em diferentes regiões do eletrodo porta-amostras.

Novamente, uma queda progressiva das curvas de T(λ) na região do visível foi vista para todas as condições exceto em #B3. Isto implica que, uma embalagem polimérica com este filme, quando exposta à luz ambiente, pode ter em sua superfície, uma atividade antimicrobiana, estimulada pela fotocatalise à luz UV através dos filmes, uma vez que a absorção ocorre na região do visível, incluindo a radiação ultravioleta azul, responsável pela morte de bactérias nocivas, quando expostos a radiações com λ entre 190 e 250 nm.

A maioria das proteínas absorve radiação em λ próximo a 280 nm devido à presença de tirosina, fenilalanina, compostos aromáticos com anel benzênico e duplas ligações conjugadas. Tais absorções são observadas na presença de ligações duplas (π) com transições de π para π*, uma vez que as transições n → π* não seguem as regras de seleção. Acredita-se que o grau de insaturação dado pelas ligações do tipo π corresponde à

menor passagem de luz transmitida quando comparado às ligações do tipo σ , no entanto, é difícil prever a influência das insaturações na formação de biofilmes.

Referências - Capítulo 4

- [1] BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Ed. UFV, 2007. p. 19.
- [2] BELTRÁN, M.; GARCIA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. *European Polymer Journal*, Oxford, v. 33, p. 453, 1997.
- [3] SADEEK, S. A. Synthesis, thermogravimetric analysis, infrared, electronic and mass spectra of Mn(II), Co(II) and Fe(III) norfloxacin complexes. *Journal of Molecular Structure*, Amsterdam, v. 753, p. 1, 2005.
- [4] AGNELLI, J. A. M. *Espectroscopia no infravermelho*. 1994. p. 61. [anotações de aula - Disciplina Técnicas de medidas e instrumentação em Engenharia de Materiais]
- [5] MIRABELLA, F. M. Principles, theory, and practice of internal reflection spectroscopy. In: MIRABELLA, F. M.; DEKKER, M. (Ed.). *Internal reflection spectroscopy-theory and applications*. New York: CRC Press, 1993.
- [6] SAKUDO, N. et al. Surface modification of PET film by plasma-based ion implantation. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 206, p. 687-690, May 2003.
- [7] OLIVEIRA, L. M. et al. *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), 1996.
- [8] GENNADIOS, A.; WELLER, C. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technology*, Chicago, v. 44, n. 10, p. 63-69, 1990.
- [9] HALFMANN, H. et al. In: 28° INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHENOMENA IN IONIZED GASES, 28., 2007, Pague. *Proceedings*. Prague, Czech Republic, 2007. p. 1382.
- [10] BIRSACK, J.; ZIEGLER, J. P.; ZIEGLER, M. D. *SRIM - The stopping and range of ions in matter*. Chester, MD: SRIM, 2008.
- [11] ZIEGLER, J. F. (Ed.). *Handbook of ion implantation technology*. Amsterdam; New York: Elsevier, 2003.

- [12] CARO, J. C.; LAPPAN, U.; LUNKWITZ, K. Insertion of sulfur-containing functional groups into polytetrafluoroethylene (PTFE) by low pressure plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 116-119, p. 792-795, 1999.
- [13] D'AGOSTINO, R. (Ed.). *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. New York: Academic Press, 1990.
- [14] SANT'ANA, P. L. *Tratamento a plasma de polímeros comerciais transparentes*. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.
- [15] BIERSACK, J.; ZIEGLER, J. P.; ZIEGLER, M. D. *SRIM - The stopping and range of ions in matter*. Chester, MD.: SRIM, 2008.
- [16] LASKARAKIS, A. et al. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) polymeric films for flexible electronics applications. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 516, n. 1443, 2008.
- [17] TURNER, J. E. Interaction of ionizing radiation with matter. *Health Physics*, New York, v. 3, p. 228, 2004.
- [18] FEITOR, M. C. *Estudo da molhabilidade de tecidos 100% poliéster tratados em plasma N₂/O₂ em função do seu envelhecimento natural*. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- [19] RANGEL, R. C. C. *Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas*. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2008.
- [20] DONG, H.; BELL, T. State-of-the-art overview. Ion beam surface modification of polymer towards improving tribological properties. *Surface and Coating Technology*, Lausanne, v. 111, n. 29, 1999.
- [21] KONDYURIN, A. et al. Mechanisms for surface energy changes observed in plasma immersion ion implanted polyethylene: the roles of free radicals and oxygen-containing groups. *Polymer Degradation and Stability*, London, v. 94, p. 638, 2009.
- [22] KIMA, Y. et al. Improvement of hydrophobic properties of polymer surfaces by plasma source ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 200, p. 4763, 2006.
- [23] JUNKAR, I. et al. Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. *Vacuum*, Oxford, v. 84, n. 83, 2010.
- [24] Darbello, S. M. *Estudo da reciclagem mecânica de Poli (Cloro de Vinila) PVC proveniente de resíduos da construção civil*. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2008.

- [25] KIM, Y. et al. Improvement of hydrophobic properties of polymer surfaces by plasma source ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 200, n. 16/17, p. 4763-4769, Apr. 2006.
- [26] MITTAL, K.; GHOSH, M. (Ed.). *Polyimides: fundamental aspects and technological applications*. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 471-503.
- [27] CHUANG, M. J Carbon tetrafluoride plasma modification of polyimide: a method of in-situ formed hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Surface and Coatings Technology*, Lausanne, v. 203, p. 3527, 2009.
- [28] ZANINI, S. et al. Plasma treatments of PET meshes for fuel–water separation applications. *Journal Of Colloid And Interface Science*, New York, v. 322, p. 566-571, 2008.
- [29] CHEN, Z.; SHEN, Y. R.; SOMORJAI, G. A. Studies of polymer surfaces by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, Palo Alto, v. 53, p. 437-466, 2002.
- [30] SADEEK, S. A. Synthesis, thermogravimetric analysis, infrared, electronic and mass spectra of Mn(II), Co(II) and Fe(III) norfloxacin complexes. *Journal of Molecular Structure*, Amsterdam, v. 1, p. 753, 2005.
- [31] RAO, G. R.; WANG Z. L. and LEE. E. H. "Microstructural Effects on Surface Mechanical Properties of Ion Implanted Polymers," *J. Mater. Res.* 8, pp. 927-933, 1993.
- [32] SAKUDO, N. et al. Surface modification of PET film by plasma-based ion implantation. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research. Section B, Beam interactions with materials and atoms*, Amsterdam, v. 206, p. 687-690, May 2003.
- [33] ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. New York: Wiley, 1997. Chaps. 5, 6 and 10.
- [34] KONDYURIN, A.; BILEK, M. *Ion beam treatment of polymers*. Oxford: Elsevier; 2008.
- [35] RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasmas and Polymers*, New York, v. 9, n. 1, Mar. 2004.
- [36] YASUDA, H.; SHARMA, K.; YASUDA, T. Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis. *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, New York, v. 19, p. 1285, 1981.
- [37] CHEN, J. S. Effect of ion implantation of Ar and He ions. *Acta Biomaterialia*, Kidlington, v. 1, p. 431-440, 2005.

[38] ROCKOVA-HLAVACKOVA, K. Biocompatibility of ion beam-modified and RGD-grafted polyethylene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 225, p. 275-282, 2004.

[39] KONDYURIN, A.; KARMANOV, A.; GUENZEL, R. Plasma immersion ion implantation of polyethylene. *Vacuum*, Oxford, v. 64, p. 105-111, 2002.

[40] LACOSTE, A.; PELLTIER, J. Processing considerations with plasma-based ion implantation of polymers: theoretical aspects, limitations, and experimental results. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research. Section B*, Amsterdam, v. 208, p. 260-266, 2003.

[41] KONDYURIN, A. et al. Etching and structural changes of polystyrene films during plasma immersion ion implantation from argon plasma. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research. Section B*, Amsterdam, v. 251, p. 413-418, 2006.

[42] MESYATS, G. et al. Adhesion of polytetrafluorethylene modified by an ion beam. *Vacuum*, Oxford, v. 52, p. 285-289, 1999.

[43] SUZUKI, Y.; SWAPP, C.; KUSAKABE, M. Ageing effects on wettability and structure of ion implanted silicone. *Nuclear instruments and methods in physics research*, Amsterdam, v. 846, p. 354-357, 1990.

[44] DEJUN, L. et al. Surface modification of medical polyurethane by silicon ion bombardment. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research. Section B*, Amsterdam, v. 82, p. 57-62, 1993.

[45] FU, R. K. Y. et al. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research. Section B*, Amsterdam, v. 237, p. 417-421, 2005.

[46] GAVRILOV, N. V. et al. Modification of polymer films of PE, PTFE, PC, PI by pulse ion beams. *Khimicheskaya Fizika I Mesoskopiya*, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 39-47, 1999.

[47] RAO, G. R.; WANG Z. L. and LEE. E. H. "Microstructural Effects on Surface Mechanical Properties of Ion Implanted Polymers," *J. Mater. Res.* 8, pp. 927-933, 1993.

[48] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985.

[49] NASSAU, K. *The physics and chemistry of color*. New York: Wiley, 1983. p. 109-139.

[50] FACTOR, A. et al. The chemistry of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate. *Polymer degradation and stability*, London, n. 45, v. 127, 1994.

[51] HAGENMAIER, R.; SHAW, P. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v. 38, p. 1799-1803, 1990.

- [52] MCHUGH, T.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.
- [53] PARK, H.; CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier of edible films from protein and cellulose materials. *Journal of Food Engineering*, Chicago, v. 25, p. 497-507, 1995.
- [54] STRULLER, C. F. et al. Characterization studies of aluminum oxide barrier coatings on polymeric substrates. *Journal of vacuum science & technology. A, Vacuum, surfaces, and films : an official journal of the American Vacuum Society*, New York, v. 30, n. 4, p. 415021-8, 2012.
- [55] ALVES, R. M. V.; MINALEZ, C. R.; PADULA, M. Cappuccino em embalagens flexíveis industrialização. In: SISTEMA BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO DO CAFÉ, 1., 2000, Poços de Caldas, MG. *Anais...* Brasília: Embrapa, 2000. p. 654-657. Disponível em: <<http://www.sbicafe.ufv.br/handle/10820/105>>. Acesso em: set. 2012.
- [56] GARCÍA, M.; MARTINO, M. Y.; ZARITZKY N. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of Food Science*, Chicago v. 65, n. 6, p. 941-947, 2000.
- [57] CZEREMUSZKIN, G. et al. Ultrathin silicon-compound barrier coatings for polymeric packaging materials: an industrial perspective. *Plasmas and polymers*, New York, v. 6, n. 1-2, p. 107-120, 2001.
- [58] GARCIA-AYUSO, G.; VÁZQUEZ, L.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Atomic force microscopy (AFM) morphological surface characterization of transparent gas barrier coatings on plastic films. *Surface and coatings technology*, Lausanne, v. 80, n. 1-2, p. 203-206, 1996.
- [59] HENRY, B. M. A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 356, p. 500, 1999.
- [60] DE PAULA, C. D. et al. Características físicoquímicas y morfológicas de rizóforos de ñame (*Dioscorea alata*). *Rev.Bio.Agro* [online]. 2012, vol.10, n.2, pp. 61-70.
- [61] MALI, S.; GROSSMANN, M.; GARCÍA, M.; MARTINO, M. y ZARITZKY, N. 2004. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers* 56(2):129-135.
- [62] MARDARE, D., TASCIA, M., DELIBAS, M. and RUSU, G.I. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin _lms", *Appl. Sci.*,156, pp. 200-206, 2000.
- [63] ZHENG, S.K., WANG, T.M., WANG, C. and XIANG, G. Photocatalytic activity study of TiO₂ thin _lms with and without Fe ion implantation". *Nucl. Instr. Meth. B*, 187(6), pp. 479-484, 2002.
- [64] ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., KRUK, A. and OSUCH, W. Noble metal/titanium dioxide nanocermets for photoelectrochemical applications", *Thin Solid Films*, 157(1-4), pp. 349-356, 2003.

- [65] ASahi, A., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K. and TAGA, Y. "Visible-light photocatalysis in nitrogendoped titanium oxides", *Science*, 293(7), pp. 269-271, 2001.
- [66] BURDA, C., LOU, Y., CHEN, X., SAMIA, A. C. S., STOUT J. and GOLE, J. L. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles", *Nano. Lett.*, 8(3), p. 1049, 2003.
- [67] MARTYANOV, I.N., UMA, S., RODRIGUES, S. and KLABUNDE, K.J. Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light", *Chem. Commun.*, 21, pp. 2476-2477, 2004.
- [68] SAKTHIVEL, S. and KISCH, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide", *Chem. Ent. Ed.*, 42, p. 4908, 2003.
- [69] VOS, D. E., DAMS, M., SELS, B. F. and JACOBS, P. A. "Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalysts for selective organic transformations", *Chem. Rev.*, 102(10), pp. 3615-3640, 2002.
- [70] FU, R. K. Y.; CHEUNG I. T. L.; MEI Y. F.; SHEK C. H.; SIU G. G.; CHU P. K.; YANG W. M.; LENG Y. X.; HUANG Y. X.; TIAN X. B.; YANG S. Q. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 237, pp. 417-421, 2005.
- [71] HADJIIVANOV, K. I.; KLISSURSKI, D. K. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chemical Society Review*, London, v. 25, n. 1, p. 61-69 1996.
- [72] HELLER, A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. *Accounts Of Chemical Research*, Washington, v. 28, n. 12, p. 503-508, 1995.
- [73] OHKO, Y. et al. Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO₂ photocatalysis under weak UV illumination. *The Journal Of Physical Chemistry. B*, Washington, v. 102, n. 15, p. 2699-2704, 1998.
- [74] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal Photochemistry Photobiology – C, Photochemistry Reviews*, Amsterdam, v. 1, p. 1-21, 2000.
- [75] ANPO, M.; CHIBA, K. Photocatalytic reduction of CO₂ on anchored titanium-oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, Amsterdam, v. 74, n. 1-3, p. 207-212, 1992.
- [76] ZHANG, W.; LI, Y.; WANG, F. Properties of TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Materials Science and Technology*, Amsterdam, v. 18, p. 101, 2002.
- [77] KANEKO, M.; OKURA, I. (Ed.). *Photocatalysis: science and technology*. 3th ed. Tokyo: Kodansha; New York: Springer, 1994.
- [78] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, London, v. 95, n. 3, p. 735, 1995.

5. Conclusões

O presente trabalho contemplou o estudo da modificação superficial dos polímeros PVC, PET e PE, tratados por técnicas a plasma. De forma geral, a Tabela 5.1 sintetiza os resultados obtidos.

Tabela 5.1: Síntese dos resultados obtidos via tratamento a plasma da superfície dos polímeros comerciais para as técnicas de IP e IIIP.

Condição termodinâmica	T _H (porta-amostra quente) 70 °C		T _c (porta-amostra refrigerado) 25,5 °C	
	SF ₆	N ₂	SF ₆	N ₂
Propriedades investigadas				
θ	hidrofóbico exceto na IIIP	hidrofílico	hidrofóbico	hidrofílico
θ (t)	instável	instável	+ estável	+ estável
Estrutura ou composição química: X_mY_n	a-C:F:H	a-C:H:O	a-C:F:H	a-C:H:O
R rms	levemente rugosa	levemente rugosa	lisa	lisa
T (λ)	alteração sutil para + ou para -	baixa no visível	aumento de T(λ)	aumento de T(λ)
B (barreira ao vapor de água)	-	-	-	aumento de B PET e PEBD
Presença de filmes óxidos	Óxido de Titânio (TiO ₂) depositado por Magnetron Sputtering			
	Obtenção da fase anatase, rugosidade baixa, pode ser dopado, causa deslocamento de T(λ) para a região do visível, estimula a formação de pares e/b por redox e a conseqüente fotocatalise à luz visível.			

A condição Tc aliado à técnica IIIP, mostraram-se mais atrativas para a obtenção das propriedades de superfície necessárias para as duas aplicações, e condizentes com a proposta desta tese. Sendo assim, com relação ao tratamento por IP ou IIIP:

(i) As medidas de ângulo de contato mostraram um aumento do caráter hidrofóbico para os polímeros tratados com flúor (*cuja superfície se tornou semelhante ao Teflon, segundo a empresa BRASKEM um material hidrofóbico $\theta = 126^\circ$*) com maior ângulo observado para o PVC próximo a 156° , ao contrário das amostras tratadas com nitrogênio que se tornaram hidrofílicas com ângulos próximos a 0° . A exposição da superfície polimérica em plasma contendo flúor é capaz de substituir átomos de hidrogênio por átomos de flúor. Além disso, camadas poliméricas contendo flúor podem ser obtidas.

A exposição da superfície polimérica em plasmas de nitrogênio, fez com que a superfície com molhabilidade intermediária passasse a ser hidrofílica. A modificação superficial é explicada pela incorporação de grupos funcionais tais como: C-OH (álcool), C-O-O-H (hidro peróxido), H-C=O (aldeído), C=O (carbonila), C-O-C=O (Ester), C-O-O (peróxido), H-O-C=O (ácida) e NH₂ (amina), através da reação na superfície polimérica por espécies ativas do plasma que provocam a incorporação dos grupos citados. Tal fato foi comprovado na literatura [1, 2].

Houve na condição Tc, melhor cinética que resulta em melhor caráter de molhabilidade no tempo, mantendo-se a alta transmitância no visível. Tal fato ocorreu em pressões de gases relativamente menores. Nenhum padrão de topografia em termos de estrutura foi observado após os tratamentos, embora os buracos observados nas imagens do PVC (pinholes) possam ter sido preenchidos com átomos implantados na superfície. Não houve redução nos valores da rugosidade RMS em nenhum dos casos investigados.

As medidas de transmitâncias ópticas dos polímeros tratados revelaram aumento ou queda da transmitância dependendo da técnica de plasma utilizada, mas que dependeu da temperatura do porta-amostra. Os substratos tratados á temperatura quente (T_H) resultou num aumento de transmitância na região do visível principalmente pela técnica de IP, enquanto as amostras implantadas sofreram redução de T(λ) na região do visível, principalmente quando o mecanismo de freamento nuclear foi identificado, estimulando a quebra de moléculas e distorções da cadeia principal dos polímeros. Sendo assim, o uso da simulação SRIM/TRIN revelou um alcance de até 200 nm de profundidade dos íons de F⁻ ou N⁺ implantados nas condições do tratamento (-1 a -2,4 keV), apresentando uma curva gaussiana da fluência de íons em função do alcance ou profundidade;

(ii) O aumento da eficiência de barreira ao vapor de água foi confirmado através da redução nos valores de TTVA no PET e principalmente no PE, tratado por IP a 100 W da rf, e tratado por IIIP a 25 W da rf com -2000 V da fonte de alta tensão, ambos usando o gás nitrogênio com apenas 5 minutos de tratamento. Os resultados expressam o potencial das técnicas de plasma frio para a modificação da superfície de certos polímeros comerciais, principalmente quando tratados sob temperatura ambiente (T_C), independente da técnica selecionada, porém fortemente dependentes dos parâmetros de deposição.

(iii) Por fim, filmes de TiO_2 estimularam a fotodegradação através de pares e^-/h^+ na presença da rodamina β , entretanto, a quebra de cadeias principais sob a radiação UV se tornou um efeito indesejável nas atividades de fotocatalise, embora as curvas de $T(\lambda)$ revelaram um deslocamento para maiores valores do comprimento de onda, na região do visível. Esse efeito é interessante para estimular a desinfecção ou esterilização das embalagens que acondicionam alimentos, e adicionalmente outras aplicações são requeridas para estes materiais, como em janelas autolimpantes, materiais hospitalares ou em indústrias automotivas.

Referências do capítulo 5:

[1] DORAI, R.; et al. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 36, p. 666–685, 2003.

[2] JIE-RONG, C.; et al. Wettability of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Low-Temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, p. 1327–1333, 1999.