



**Universidade Federal do ABC**



**Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas  
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**

**Paulo Henrique Lopes Aguiar**

**POLIPROPILENO CLARIFICADO RECOBERTO COM FILME DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO PELO PROCESSO PECVD**

**SANTO ANDRÉ - SP**

**2011**



Universidade Federal do ABC



**Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas  
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**

**Paulo Henrique Lopes Aguiar**

**POLIPROPILENO CLARIFICADO RECOBERTO COM FILME DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO PELO PROCESSO PECVD**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, da Universidade Federal do ABC para obtenção do título de mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientadora Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz

Co-orientador: Prof. Dr. Suel Eric Vidotti

**SANTO ANDRÉ - SP**

**2011**

**Paulo Henrique Lopes Aguiar**

**POLIPROPILENO CLARIFICADO RECOBERTO COM FILMES DE CARBONO  
AMORFO HIDROGENADO PELO PROCESSO PECVD**

Essa dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do grau de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados no curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC.

Santo André-SP, 03 de Outubro de 2011.

---

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio  
Coordenador do Curso

---

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz  
Orientadora - UFABC

---

Prof. Dr. Suel Eric Vidotti  
Co-orientador – UFABC

---

Profa. Dra. Ticiane Sanches Valera  
USP

---

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa  
UFABC

## PUBLICAÇÕES

### Congressos Internacionais

- Aguiar, P.H.L., Cruz, S.A. Clarified polypropylene coated with the a-C:H obtained by PECVD: relation between thickness, adhesion and surface modification of substrate. In: **VI International Materials Symposium - Materiais 2011 | XV meeting of SPM** – Sociedade Portuguesa de Materiais, 2011, Guimarães – Portugal. *Resumo e apresentação de poster...*

### Congressos nacionais

- Aguiar, P.H.L., Cruz, S.A. Evaluation of surface modification by oxygen plasma on the adhesion of thin films of a-C:H obtained by PECVD process in packaging of clarified PP. **IX Encontro da SBPMat**, 2010, Ouro Preto/MG - BRASIL. *Resumo e Apresentação de poster...*
- Aguiar, P.H.L., Vidotti, S. E., Cruz, S.A. Influência do envelhecimento Acelerado na adesão de filmes de a-C:H obtidos por PECVD em substrato de polipropileno clarificado. **11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**, 2011, Campos do Jordão/SP - BRASIL. *Trabalho completo e Apresentação de pôster...*

### Artigos

- Oliveira, E. C., Cruz, S.A., Aguiar, P.H.L. “*Effect of deposition parameters on the synthesis of a-C:H thin films with DLC and PLC structures by PECVD*”. (Artigo submetido à revista **American Institute of Physics - AIP Advances**), 2011.
- Aguiar, P.H.L., Oliveira, E.C., Cruz, S.A. “*Superficial modification in polypropylene clarified by oxygen plasma to improve adhesion of thin films of hydrogenated amorphous carbon deposited by PECVD*”. (Artigo submetido à revista **Journal of Applied Polymer Science**), 2011.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelos diversos ensinamentos para a vida, à Nat e Jô, minhas irmãs pelo apoio e a Laene pela inspiração silenciosa na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas e instituições que em maior e menor grau colaboraram na execução deste trabalho, sem as quais seria impossível a conclusão do mesmo.

À minha orientadora Dra. Sandra Andrea Cruz pelo acolhimento desde o primeiro contato, amizade, incentivo e, principalmente, à sua incondicional e valiosa orientação prestada a todo o instante. Muito obrigado pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Suel Eric Vidotti pelo apoio e incentivo e, sobretudo, pelos ensinamentos transmitidos nas análises de permeação.

Ao Ângelo Gobbi do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos ensinamentos sobre o plasma e pela paciência na operação do equipamento PECVD e a Maria Helena pela ajuda nas análises de perfilometria.

Ao Éder pela ajuda e paciência em repassar os conhecimentos e dicas adquiridos nas análises por ele realizadas e na operação do plasma.

Ao grupo de pesquisa e reciclagem de polímeros (GRRPol), Pâmela, Fernando, Anderson, Daniel, Michele, Camila, Marília, Juliana e Lays pelas constantes discussões e troca de conhecimento.

Aos professores Dr. Derval Rosa e Dr. Everaldo Vanâncio pelas valiosas dicas e sugestões prestadas no exame de qualificação.

Ao Wanderlei e a Lilian pelo constante apoio no desenvolvimento da parte experimental.

Ao Prof.Dr. Pablo Fiorito pela pronta ajuda nas análises de AFM.

Ao Prof. Dr. Eduardo Granado do IF da Unicamp por disponibilizar o Raman e seu aluno de mestrado Ulisses pela ajuda nas análises.

Ao Prof. Dr. Pedro Corbi do IQ da Unicamp por disponibilizar o IRRAS e a Márcia pela realização das análises.

A Braskem pela doação da resina prisma 2400 e pela disponibilização do centro de pesquisas para análise de permeação.

Ao Carlos Quental pela viabilização das análises de permeação e a Bárbara Mano pela disponibilidade de realização de testes e análises no oxtran.

Aos colegas de disciplina pelas agradáveis horas de estudo no decorrer do curso e pela ajuda mútua nas vésperas de prova.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados pelos ensinamentos transmitidos com clareza nas disciplinas e pelas contribuições prestadas nos mais diversos momentos.

A UFABC e CAPES pela bolsa auxílio e ao CNPq pelo apóio financeiro no desenvolvimento desta dissertação.

A Empresa Milliken Chemical pela doação das garrafinhas de PP clarificado e pelas informações sobre os aditivos.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Uma descoberta, seja feita por um menino na escola ou por um cientista trabalhando na fronteira do conhecimento, é, em sua essência, uma questão de reorganizar ou transformar evidências, de tal forma que se possa ir além delas assim reorganizadas, rumo a novas percepções”.

Jerone Bruner



## RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo principal estudar a viabilidade de aplicação de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), depositado por *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD), em embalagens alimentícias de polipropileno clarificado (PPc). Visando principalmente o segmento de garrafas para bebidas carbonatadas. Para a deposição dos filmes de a-C:H utilizou-se diferentes parâmetros de deposição, de modo a obter filmes com estruturas tipo *Diamond Like Carbon* (DLC) e tipo *Polymer Like Carbon* (PLC). As amostras depositadas foram caracterizados quimicamente pela técnica de espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho (IRRAS) e espectroscopia na região do Raman. Com o intuito de melhorar a adesão dos filmes de a-C:H ao substrato polimérico foi realizado a modificação superficial do PPc através de um tratamento com plasma de oxigênio. As amostras de PPc recobertas com os diferentes tipos de filmes de carbono amorfo foram submetidas a um ensaio de envelhecimento acelerado juntamente com a imersão em líquidos simulantes de alimentos, conforme especificação da *Food and Drugs Administration* (FDA), para simular o tempo de prateleira da embalagem e o comportamento do filme quando em contato com líquidos simulantes. Antes e após o ensaio de envelhecimento térmico acelerado, as amostras foram avaliadas quanto a sua adesão por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste da fita adesiva. A modificação superficial do substrato por plasma de oxigênio mostrou ser um eficiente método de aumentar a adesão do filme de a-C:H no polímero. A superfície modificada foi analisada por microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato e espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR). Por fim, para avaliar qual estrutura promoveu uma maior redução na permeabilidade do polímero, foi realizado o ensaio de permeação ao vapor de água, cujos resultados mostraram que os filmes de a-C:H foram eficientes no aumento da barreira do PPc, chegando-se a valores de aproximadamente 85% de redução na permeabilidade.

**Palavras-chave:** Polipropileno clarificado, filme de a-C:H, plasma, embalagens, agente clarificante.

## ABSTRACT

This work aimed to study the feasibility of application of clarified polypropylene (cPP) coated with hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) in food packaging, mainly targeting the segment of bottles for carbonated beverages. For the deposition of films of a-C:H using different deposition parameters in order to produce films with Diamond Like Carbon (DLC) and Polymer Like Carbon structures. (PLC). After deposition, the films were chemically characterized by the technique of reflection-absorption spectroscopy in the infrared area (IRRAS) and spectroscopy in the Raman region. In order to improve adhesion of polymeric films to the substrate surface, some modification was performed at the cPP by a treatment with oxygen plasma. cPP samples coated with different types of amorphous carbon films were subjected to an accelerated aging test with immersion in liquid food simulants, as specified by the Food and Drug Administration (FDA), to simulate shelf-life packaging and behavior of the film when in contact with liquid simulants. Before and after the accelerated aging test, the samples were evaluated for their adherence by scanning electron microscopy (SEM) and test tape. The surface modification of the substrate by oxygen plasma proved to be an efficient method of increasing the adhesion of film a-C:H in the polymer. The modified surface was analyzed by atomic force microscopy (AFM), contact angle and infrared absorption spectroscopy (FT-IR). Finally, to evaluate which structure promoted a greater reduction in permeability of the polymer, the test was conducted to water vapor permeation, with results showing that the films of aC: H were effective in increasing the barrier of cPP, coming to values of approximately 85% reduction in permeability.

**Keywords:** Polypropylene clarified, film a-C:H, plasma, packing, clarifying agent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Consumo de polímeros <i>per capita</i> por ano no Brasil .	5
Figura 02: Tipificação do consumo aparente de resinas termoplásticas, no Brasil, em 2008 .	7
Figura 03: Segmentação do mercado plástico no ano de 2008 .	8
Figura 04: Ilustração do modelo atual de produção e consumo e sua relação com o meio ambiente.	9
Figura 05: Ilustração química de um polímero atático.	11
Figura 06: Ilustração química de um polímero sindiotático.	12
Figura 07: Reações parciais para polimerização de PP com catalisadores Ziegler-Natta.	13
Figura 08: Ilustração da configuração do PP isotático.	14
Figura 09: Comparação da temperatura de cristalização em função do teor de nucleante em PP com diferentes aditivos.	17
Figura 10: Micrografia óticas de PP puro, com agente nucleante e com agente clarificante.	18
Figura 11: Esquema das possíveis interações entre alimento/polímero/ambiente	24
Figura 12: Esquema de permeação dos gases através de materiais poliméricos	25
Figura 13: Ilustração dos orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a) $sp^3$ , (b) $sp^2$ e (c) $sp$ do carbono.	30
Figura 14: Estrutura do filme de a-C:H. Em (a) a-C:H com predominância de hibridização $sp^3$ (DLC) e (b) predominância de hibridização $sp^2$ (PLC).	32
Figura 15- Diagrama ternário mostrando as estruturas amorfas de carbono em função da composição de hibridizações $sp^2/sp^3$ e da concentração de hidrogênio	34
Figura 16: Componentes usados no tratamento de superfície e deposição a plasma	39
Figura 17: Mecanismo de oxidação superficial do PP.	42
Figura 18: Fluxograma da primeira etapa do dissertação.	46
Figura 19: Fluxograma da segunda etapa do trabalho.	47

Figura 20: Fluxograma do ensaio de envelhecimento térmico acelerado e imersão em líquidos simulantes .....	48
Figura 21: Fluxograma referente ao ensaio de permeação.....	49
Figura 22: Equipamento de PECVD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron..	51
Figura 23: Ilustração da formação de um degrau após a remoção da tinta da caneta para a medição da espessura. ....	53
Figura 24: Esquema da disposição do conjunto para a produção de filmes. ....	56
Figura 25: Filme de PPc termoprensado a partir de <i>pellets</i> da resina Prisma 2400. ....	56
Figura 26: Ângulo de contato formado entre uma gota e uma superfície plana ..	57
Figura 27: Tempo (horas) em função da temperatura para o ensaio de envelhecimento acelerado utilizado no estudo.....	62
Figura 28: Ilustração esquemática do ensaio de permeação a vapor de água. ...	65
Figura 29: Medidas de espessura realizadas por perfilometria para as amostras a-C:H tipo PLC e DLC, em função do tempo de deposição. ....	68
Figura 30: Espectro IRRAS das amostras PLC e DLC, mostrando os principais modos de vibração das ligações CH compreendido entre 2800 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	71
Figura 31: Espectro Raman para amostra de a-C:H tipo PLC.....	72
Figura 32: Espectro Raman para amostra de a-C:H tipo DLC. ....	72
Figura 33: Medidas de ângulo de contato para amostras de PPc em função do tempo de tratamento com plasma de oxigênio.....	76
Figura 34: Índices de carbonila do filme de PPc com seus desvio padrão em função do tempo de tratamento prévio com plasma de oxigênio. ....	78
Figura 35: Micrografia de AFM para da superfície das amostras PPc (a) sem tratamento e tratadas previamente com plasma de oxigênio por (b) 0,5 minutos, (c) 1,0 minuto, (d) 2,5 minutos e (e) 5,0 minutos.....	79
Figura 36: Resultados do teste da fita adesiva para a amostra de PPc recoberta com filme PLC, com espessuras de (a) 100 nm, (b) 300 nm e (c) 500 nm. ....	81
Figura 37: Resultados do teste da fita adesiva para a amostra a-C:H tipo DLC, com espessuras de (a) 100 nm, (b) 300 nm e (c) 500 nm.....	81
Figura 38: Resultados do teste da fita adesiva, para a amostra a-C:H (PLC) depositados em PPc, sem tratamento (a) e com tratamento com plasma de	

oxigênio durante: (b) 0,5 minuto, (c) 1,0 minuto, (d) 2,5 minutos e (e) 5,0 minutos. .....	83
Figura 39: Resultados do teste de adesão, para a amostra de PPc recobertas com a-C:H (PLC) (a), (b) e (c) e a-C:H (DLC) ((d), (e) e (f)) ambos depositados sobre substrato de PPc tratados previamente com plasma de oxigênio por 2,5 minutos e com espessura de: (a) e (d) 100 nm, (b) e (e) 300 nm e (c) e (f) 500 nm. ....	84
Figura 40: Ilustração das amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H com espessuras de: a) 100 nm, b) 300 nm e c) 500 nm. ....	87
Figura 41: Reação entre um radical livre e uma molécula de oxigênio. ....	88
Figura 42: Reação entre um radical livre e uma molécula de água.....	89
Figura 43: Micrografia dos filmes de a-C:H, tipo DLC (a) e PLC (b) depositado sem tratamento prévio do substrato de PPc, antes do ensaio de envelhecimento acelerado:.....	92
Figura 44: Micrografia dos filmes de a-C:H, tipo DLC (a) e PLC (b) depositados em PPc tratado previamente por 2,5 minutos, antes do ensaio de envelhecimento acelerado.....	93
Figura 45: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com ácido acético a 3% durante 1000 horas a 45°C. Em (a) filme DLC e (b) filme PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros.....	94
Figura 46: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com etanol a 10% durante 450 horas a 55°C. Em *a) filme tipo DLC e (b) filme tipo PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros. ....	95
Figura 47: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com água destilada durante 450 horas a 55°C. Em a) filme tipo DLC e b) filme tipo PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros.....	96
Figura 48: Micrografia dos filmes de a-C:H tipo DLC (a) e PLC (b) submetidos ao contato com ácido acético a 3% por 168 horas e 65°C.....	97
Figura 49: Resultados do teste de adesão para a amostra a-C:H antes do ensaio. Em (a) e (b) a-C:H tipo DLC e PLC depositado em PPc não tratado e (c) e (d) a-C:H tipo DLC e PLC depositado em PPc tratado por 2,5 minutos.....	98
Figura 50: Resultados do teste de adesão das amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H após o ensaio de envelhecimento acelerado.....	100

Figura 51: Resultados do teste de adesão das amostras de PPc recobertas com a-C:H tipo DLC e PLC de 300nm submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado a -3 °C por 1200 horas. ....	102
Figura 52: Porcentagem na redução da permeabilidade ao vapor de água em função do tipo de filme de a-C:H e espessura.....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Capacidade instalada de PP no Brasil. ....	6
Tabela 02: Resumo das informações dos principais agentes nucleantes e clarificantes utilizados industrialmente. ....	19
Tabela 03: Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais. ....	33
Tabela 04: Propriedades gerais da resina Prisma 2400. ....	50
Tabela 05: Nomenclatura das amostras e seus respectivos parâmetros de deposição. ....	52
Tabela 06: Condições de tempo/temperatura para simular o envelhecimento acelerado. ....	61
Tabela 07: Nomenclatura adotada para os filmes de a-C:H com fase PLC e DLC depositados em substrato de PP clarificado tratado e não tratado previamente com plasma de oxigênio. ....	63
Tabela 08: Espessura média dos filmes de a-C:H em função do tempo de deposição determinada por perfilometria ....	68
Tabela 09: Principais bandas características de filmes de a-C:H na região do infravermelho. ....	70
Tabela 10: Área das bandas D e G e a razão entre os picos. ....	73
Tabela 11: Medidas de ângulo de contato para amostras de PPc com seus respectivos desvio padrão (DS), em função do tempo de tratamento com plasma de oxigênio. ....	75
Tabela 12: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio-padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc não tratadas e tratadas previamente com plasma de oxigênio por 2,5 min. ....	87
Tabela 13: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc. Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em etanol a 10%. ....	89
Tabela 14: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc.	

Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em ácido acético a 3%.....	90
Tabela 15: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc. Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em água destilada. ....	91
Tabela 16: Nomenclatura e condições ao qual cada amostra de PPc recoberto com filmes de a-C:H foi submetida durante o ensaio de envelhecimento térmico acelerado.....	99
Tabela 17: Nomenclatura e condições ao qual cada amostra de PPc recoberto com filmes de a-C:H foi submetida durante o ensaio de envelhecimento térmico acelerado a -3 °C. ....	101
Tabela 18: Permeabilidade média e os respectivos desvio-padrão para três diferentes espessuras dos filmes de a-C:H com fases DLC e PLC depositados sobre PPc pré-tratado com plasma de oxigênio por 2,5 minutos. ....	105



**LISTA DE EQUAÇÕES**

Equação 01 .....	23
Equação 02 .....	23
Equação 03 .....	24
Equação 04 .....	26
Equação 05 .....	26
Equação 06 .....	26
Equação 07 .....	26
Equação 08 .....	28
Equação 09 .....	28
Equação 10.....	57
Equação 11 .....	66
Equação 12 .....	66

## SÍMBOLOS E ABREVIações

ABIPLAST: Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química

ABRE: Associação Brasileira de Embalagem

a-C:H: Carbono Amorfo Hidrogenado

AFM: Microscopia de Força Atômica

ANVISA: Agência de Vigilância Sanitária

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

c: Concentração

CEMPRE: Compromisso Empresarial para Reciclagem

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

D.O.U: Diário Oficial da União

D: Coeficiente de Difusão ou Difusibilidade

dC/dx: Gradiente de Concentração

DLC: *Diamond Like Carbon*

DMT: Dimetil Tereftalato

dq/dt: Taxa de Escoamento

EG: Etileno Glicol

eV: Elétron-Volt

EVA: Etileno de Acetato de Vinila

F: Fluxo

FDA: *Food and Drugs Administration*

ILSI: *International Life Sciences Institute*

IPI: Imposto sobre Produtos Industrializados

IRRAS: Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MHz: Megahertz

MPa: Mega Pascal.

nm: Nanômetros

P: Coeficiente de Permeabilidade

p: Pressão Parcial

PE: Polietileno

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PIB: Produto Interno Bruto

PLASTIVIDA: Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos

PLC: *Polymer Like Carbon*

PP: Polipropileno

PPc: Polipropileno Clarificado

PPi: Polipropileno Isotático

PS: Poliestireno

PVC: Poli(Cloreto de Vinila)

R: Constante dos gases

RF: Rádio-Freqüência

S: Coeficiente de Sorção

s: Segundo

sccm: Centímetro Cúbico Padrão por Minuto

T: Temperatura

t: Tempo

T<sub>g</sub>: Temperatura de Transição Vítea

T<sub>m</sub>: Temperatura de fusão

TNT: Tecido Não Tecido

ton: Tonelada

TPO<sub>2</sub>: Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio

Vdc: Voltagem de Corrente Contínua

## SUMÁRIO

<b>PUBLICAÇÕES</b>	<b>IV</b>
<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>V</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b>	<b>XVII</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIações</b>	<b>XVIII</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>XX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1. A EVOLUÇÃO DA INDÚSTRIA DE POLÍMEROS NO BRASIL	4
2.1.1. <i>A segmentação de mercado de resinas termoplásticas</i>	6
2.1.2. <i>Embalagens plásticas: reciclagem e sustentabilidade</i>	8
2.1.3. <i>O modelo atual de produção e sustentabilidade</i>	9
2.2. SÍNTESE DO POLIPROPILENO	11
2.3. AGENTES NUCLEANTES E CLARIFICANTES	16
2.4. PROCESSOS DE DIFUSÃO, PROPRIEDADES DE BARREIRA E DE TRANSPORTE EM EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	21
2.4.1. <i>Difusão, sorção e permeação</i>	22
2.4.2. <i>Mecanismos de sorção e permeação</i>	25
2.4.3. <i>Fatores que afetam a permeabilidade</i>	27
2.5. ESTRUTURAS A BASE DE CARBONO	30
2.5.1. <i>Processos a plasma para tratamento superficial e obtenção de filmes de a-C:H tipo DLC e PLC</i>	38
2.5.2. <i>Plasma de oxigênio para modificação superficial</i>	41

<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>44</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>45</b>
4.1. DELINEAMENTO DO TRABALHO	45
4.2. MATERIAIS UTILIZADOS	49
4.3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	50
4.3.1. DESENVOLVIMENTO DO FILME DE A-C:H	50
4.3.1.1. <i>Deposição dos filmes de a-C:H</i>	51
4.3.1.2. <i>Medida de espessura e taxa de deposição</i>	52
4.3.1.3. <i>Análise da estrutura química</i>	53
4.3.2. ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO PPC POR PLASMA DE OXIGÊNIO	55
4.3.2.1. <i>Tratamento com plasma de oxigênio</i>	55
4.3.2.2. <i>Deposição do filme de a-C:H em polipropileno clarificado</i>	55
4.3.2.2. <i>Análise do ângulo de contato</i>	57
4.3.2.3. <i>Análise de infravermelho</i>	58
4.3.2.4. <i>Análise de microscopia de força atômica</i>	58
4.3.2.5. <i>Teste da fita adesiva</i>	59
4.3.3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS FILMES DE A-C:H FRENTE À TEMPERATURA, TEMPO E SIMULANTES DE ALIMENTOS	60
4.3.3.1. <i>Ensaio de envelhecimento térmico acelerado</i>	61
4.3.3.2. <i>Preparo das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado</i>	62
4.3.3.3. <i>Medidas de ângulo de contato</i>	63
4.3.3.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	64
4.3.3.5. <i>Teste da fita adesiva</i>	64
4.3.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA	64
4.3.4.1. <i>Permeação ao vapor de água</i>	65
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
5.1. ESTUDOS PRELIMINARES DO DESENVOLVIMENTO DO FILME DE A-C:H E ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA	67
5.1.1. <i>Medida da espessura e taxa de deposição</i>	67
5.1.2. <i>Análise da estrutura química</i>	70
5.1.3. <i>Conclusão prévia da deposição preliminar dos filmes de a-C:H</i>	74

5.2. AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLIPROPILENO CLARIFICADO E SUA RELAÇÃO COM A ADESÃO DOS FILMES DE A-C:H _____	74
5.2.1. <i>Análise do tratamento com plasma de oxigênio</i> _____	75
5.2.2. <i>Ângulo de contato</i> _____	75
5.2.3. <i>Índice de carbonila</i> _____	78
5.2.4. <i>Análise topográfica por microscopia de força atômica</i> _____	79
5.2.5. <i>Ensaio de adesão</i> _____	80
5.2.6. <i>Conclusões prévias do pré-tratamento com plasma de oxigênio</i> _____	85
5.3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS FILMES DE A-C:H FRENTE À TEMPERATURA, TEMPO E SIMULANTE DE ALIMENTOS _____	86
5.3.1. <i>Medidas de ângulo de contato</i> _____	86
5.3.2. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> _____	91
5.3.3. <i>Teste de adesão</i> _____	98
5.3.4. <i>Conclusão prévia do ensaio de envelhecimento térmico acelerado</i> _____	103
5.4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DOS FILMES DE A-C:H _____	104
5.4.1. <i>Ensaio de permeação ao vapor de água</i> _____	104
<b>6. CONCLUSÃO</b> _____	<b>107</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> _____	<b>109</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> _____	<b>110</b>

## 1. INTRODUÇÃO

---

A versatilidade dos polímeros, aliada à sua crescente aplicação, faz destes materiais um dos mais consumidos no mercado mundial. A indústria brasileira de transformação do plástico, integrada por 12 mil empresas e empregadora de 343 mil pessoas, atingiu um recorde em 2010. De acordo com os dados divulgados pela Confederação Nacional do Ramo Químico (CNQ), o consumo interno de seus produtos alcançou 5,7 milhões de toneladas [1]. Já em 2000 atribuiu-se o aumento crescente dos polímeros, este aumento deve-se, sobretudo ao desenvolvimento de novos mercados e tecnologias capazes de introduzi-los em aplicações antes destinadas somente a materiais como metal, vidro e etc. [2].

Dentre as resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) é o que apresenta maior crescimento, tanto na produção quanto no consumo. De acordo com os dados divulgados, em 2010, pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM) [3], o consumo nacional de PP foi de aproximadamente 1,2 milhões de toneladas em 2009, representando um aumento de 29% em relação ao consumo de 2005.

Apesar do mercado ascendente de PP, esta resina apresenta limitações que podem dificultar a sua aplicabilidade em segmentos que necessitem de elevada transparência e propriedades de barreira a gases, como oxigênio, gás carbônico e vapor de água. Recentemente, o desenvolvimento do PP clarificado, ou seja, com um aditivo que confere maior transparência, em conjunto com a tecnologia de processo de injeção modagem-estiramento-sopro, ou *Injection Stretch Blow Molding* (ISBM), foi capaz de viabilizar a produção de embalagens de PP com transparência idêntica à do poli (etileno tereftalato) - PET. Por outro lado, a permeabilidade a gases do polipropileno ainda continua elevada quando comparado ao PET. Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de melhorar as propriedades de barreira a gases deste polímero para que ele atenda efetivamente os requisitos necessários para ser aplicado no segmento de embalagens, sobretudo o de garrafas para bebidas carbonatadas, como por exemplo, embalagens plásticas de refrigerantes e cervejas.

Atualmente, nestes segmentos estão sendo utilizadas embalagens multicamadas, porém, a grande desvantagem deste tipo de embalagem reside no fato que a sua reciclagem é prejudicada, uma vez que existe uma grande dificuldade na separação desses polímeros, acarretando em perda de valor do material reciclado [4].

A melhoria nas propriedades de barreira com o intuito de reduzir a passagem de gás, permitindo que um polímero que não apresenta essa propriedade intrinsecamente, como o PP, seja utilizado para embalagens carbonatadas, pode ser conseguida por meio da deposição de filmes finos com espessura da ordem de nanômetros. Uma das técnicas utilizadas para este tipo de recobrimento é a deposição de vapores químicos assistida por plasma ou *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD). Utilizando o PECVD é possível depositar filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) que podem apresentar alta estabilidade e flexibilidade mantendo-se inertes quimicamente [5]. Tais filmes podem apresentar características desde um polímero orgânico, *Polymer Like Carbon* (PLC), até a de um material com propriedades similares às do diamante, *Diamond Like Carbon* (DLC). Essas características dependerão dos parâmetros de deposição apresentados durante o processo [6,7,8]. Estudos [7,8] também mostram que este tipo de filme vem sendo pesquisado em embalagens de PET reciclado, onde atua como um elemento para reduzir a passagem de contaminantes do material reciclado para o alimento.

Assim, essa dissertação teve como objetivo principal estudar a viabilidade de aplicação do PP clarificado (PPc) recoberto com filmes de a-C:H depositados por PECVD em embalagens alimentícias, visando principalmente o segmento de garrafas para bebidas carbonatadas. Para isso, inicialmente, utilizou-se uma mistura de gases acetileno e argônio e realizou-se a deposição dos filmes de a-C:H em substrato de silício. A proporção destes gases na mistura e a pressão dentro do reator foi escolhida de acordo com sua tendência a formar filmes de a-C:H com predominância de estruturas tipo polimérica PLC ou tipo diamante DLC, definida anteriormente [6]. As amostras foram caracterizadas quimicamente por Raman e por espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho e a taxa de deposição para cada amostra (PLC e DLC) foi medida por perfilometria. Com o objetivo de melhorar a aderência do filme de a-C:H no polipropileno



clarificado (PPc), foi realizado um tratamento superficial do polímero com plasma de oxigênio. A adesão foi avaliada pelo teste da fita adesiva e modificação química que ocorreu na superfície do polímero foi medida por ângulo de contato e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Considerando que o objetivo principal desta dissertação é tornar viável a aplicação deste polímero no segmento alimentício, foi realizado um ensaio de envelhecimento térmico acelerado, com o objetivo de avaliar o comportamento dos filmes de a-C:H, tipo PLC e DLC, quando submetidos a temperatura superiores às normais de utilização para simular o tempo de prateleira. Ainda, os filmes foram colocados em contato com líquidos simulantes de alimentos especificados pelo *Food and Drugs Administration (FDA)*. O ângulo de contato foi realizado antes de depois com o objetivo de observar alterações químicas que possam ocorrer nos filmes de a-C:H (PLC e DLC) durante o ensaio de envelhecimento térmico acelerado e devido ao contato com os simulantes. Além disso, para averiguar a adesão dos filmes ao substrato polimérico após o contato com líquidos simulantes, foi realizado o teste da fita adesiva e análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Por fim, considerando que estes filmes de a-C:H deverão efetivamente melhorar as propriedades de barreira a gases do polímero, para que estes sejam aplicados no segmento de embalagens para alimentos, as amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H tipo PLC e DLC foram submetidos ao ensaio de permeação ao vapor de água.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. A evolução da indústria de polímeros no Brasil

Pode-se dizer que a indústria de polímeros, no Brasil, passou a existir formalmente a partir da instalação de três pólos petroquímicos na década de 70. Anteriormente, existiam unidades isoladas produzindo um ou outro tipo de polímero, porém sem grande representatividade no PIB nacional. Portanto, os polímeros passaram a ser uma realidade nacional a partir do surgimento do primeiro pólo nacional, o da Petroquímica União (PQU), em 1972, em Santo André-SP. Em seguida, a indústria do plástico ganhou força com o surgimento da Petrobrás Química, que era mais conhecida como Petroquisa e posteriormente, ainda nos anos 70 foram criados os pólos petroquímicos de Camaçari-BA, e o pólo petroquímico de Capuava, com unidades localizadas em Santo André-SP e Cubatão-SP. Nessa época, adotava-se o modelo tripartite para implantação da indústria petroquímica, que previa a participação majoritária do Estado, cerca de 90% contra apenas 10% restantes de capital estrangeiro nos empreendimentos [9].

Entretanto, desde a década de 90 até os dias de hoje as indústrias que produzem polímeros apresentam uma característica mais arrojada, típica de grandes grupos multinacionais ou nacionais cada vez mais agressivas em questões mercadológicas.

No presente, as indústrias petroquímicas instaladas no Brasil produzem, anualmente, em torno de 6,6 milhões de toneladas/ano de resinas, e apresentam um faturamento de U\$S 8,3 milhões/ano [3]. Ainda, nos últimos seis anos foram aplicados cerca de 4 bilhões em projetos de ampliação de capacidade produtiva, aquisição de máquinas e aumento de competitividade. Estes dados refletem a grande parte do abastecimento de resinas denominadas de *commodities* poliméricas, e correspondem a cerca de 1,5% do PIB do nacional [3].

Uma das formas utilizadas para analisar a evolução da indústria de polímeros no país é por meio do consumo de polímeros por habitante (consumo *per capita*), que é definido como o consumo aparente dividido pelo número total de habitantes. Segundo este órgão, no Brasil esse consumo situa-se num patamar ainda muito baixo, ou seja, em torno de 27,3 kg/habitante/ano, o que sinaliza forte potencial de expansão (Figura 01). As estimativas são de que nos Estados Unidos o consumo *per capita* gire em torno de 100 kg, na França por volta de 60 kg e na Argentina em cerca de 30 kg por habitante/ano [10].

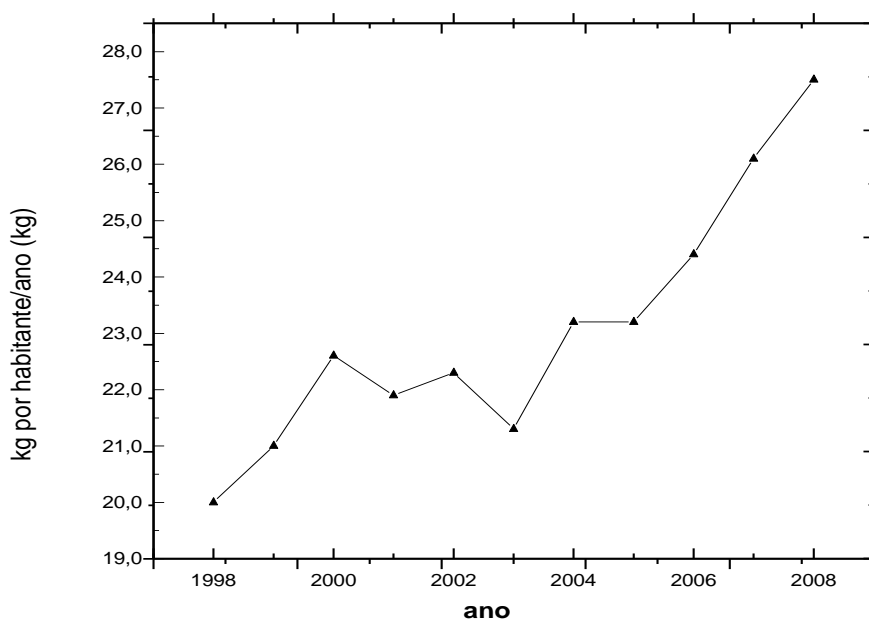


Figura 01: Consumo de polímeros *per capita* por ano no Brasil [10].

Esses dados também explicam o significativo volume de exportações feitas pelo setor. Em 2009, a indústria polimérica brasileira exportou mais de 600 mil toneladas, o que corresponde a aproximadamente US\$ 710 milhões no ano, número 26% superior as exportações feitas no ano de 2005 [3]. Ainda, este aumento no consumo pode ser observado através dos dados recentes referente aos projetos de ampliação das indústrias fabricantes deste polímero. Conforme pode ser observado na Tabela 01 o PP atingiu, em 2009, a capacidade instalada para a produção de aproximadamente 2 milhões de toneladas [3].

Tabela 01: Capacidade instalada de PP no Brasil [3].

<b>Capacidade Instalada de PP no Brasil – 2009</b>				
Fabricantes	Capacidade (mil ton/ano)	Partida	Cidade	Estado
Quattor*	450	2003	Mauá	SP
Quattor*	300	1992	Duque de Caxias	RJ
Quattor*	125	1978	Camaçari	BA
Braskem	730	1991	Triunfo	RS
Braskem	350	2008	Paulínia	SP
<b>Total em 2009</b>	<b>1.995</b>	-	-	-

(\*) – A Quattor foi adquirida, em Janeiro de 2010, pela Braskem.

Dentre os projetos de ampliação mais recentes estão, a construção, em 2008, da nova planta da Braskem localizada na cidade de Paulínia-SP, com capacidade de produção de 350 mil toneladas/ano de PP e a expansão da capacidade de produção da fábrica de Mauá-SP, que passou de 300 para 600 mil toneladas/ano.

### **2.1.1. A segmentação de mercado de resinas termoplásticas**

Diante dos dados apresentados observa-se uma tendência de crescimento do setor para os próximos anos. Dentre os polímeros termoplásticos, o PP tem destaque devido à sua grande utilização pela indústria alimentícia, sobretudo devido a sua versatilidade e por isso, ele apresenta um alto consumo em relação aos demais. Conforme pode ser observado, após a tipificação do consumo aparente divulgada pela Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), o PP ocupa a maior porcentagem, aproximadamente 25%, o que

representa cerca de 1,2 milhões de toneladas, como pode-se observar pela Figura 02 [11].

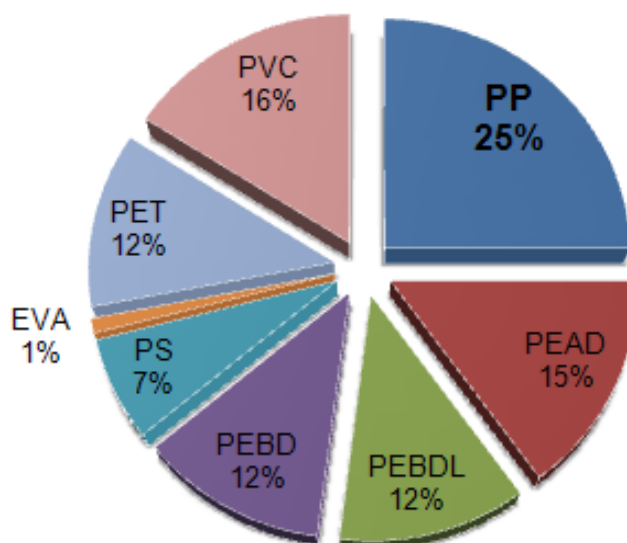


Figura 02: Tipificação do consumo aparente de resinas termoplásticas, no Brasil, em 2008 [11].

Cabe ressaltar que o consumo aparente é o resultado da soma do volume da produção com os das importações, menos o volume exportado. Nesse levantamento, estão englobados as resinas polietileno (PE), PP, poliestireno (PS), PVC, Poli (tereftalato de etileno) (PET) e copolímero de etileno acetato de vinila (EVA).

No que se referem à segmentação do mercado de transformados de termoplásticos, os produtos fabricados com essa classe de polímeros encontram-se cada vez mais presentes em praticamente todos os segmentos de produtos, sendo que a indústria alimentícia e de embalagens são responsáveis pelo consumo de 33% destes polímeros, seguida pela construção civil. A Figura 03 apresenta uma pesquisa feita pela ABIPLAST, e mostra a segmentação do mercado plástico no ano de 2008 [11].

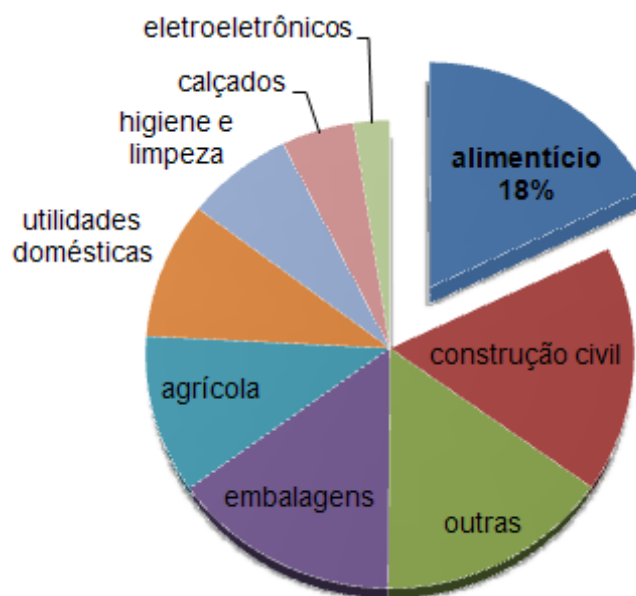


Figura 03: Segmentação do mercado plástico no ano de 2008 [11].

Assim, principalmente devido às diversas aplicabilidades, o consumo de materiais termoplásticos, especialmente de polipropileno, vem crescendo a cada ano, indicando que a indústria plástica, no Brasil, encontra-se em crescimento. Os dados apresentados na pelo anuário 2010 da ABIQUIM e pelo estudo da ABIPLAST mostram que o mercado de resinas termoplásticas, está crescendo em média 3% acima do PIB nacional. Isso se deve, sobretudo, ao desenvolvimento de novas tecnologias, e o desenvolvimento de aditivos mais eficientes e novos processos que permitem aumentar o campo de aplicação deste polímero, tornando-o interessante para novas aplicações.

### **2.1.2. Embalagens plásticas: reciclagem e sustentabilidade**

A crescente utilização de materiais poliméricos é uma preocupação mundial face ao crescente volume de resíduos e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte [12]. Um aumento no consumo de embalagens resulta, inevitavelmente, em um crescimento gradativo de resíduos. Em consequência disso, as embalagens multicamadas estão se tornando um problema ambiental, ou seja, a grande utilização desses recipientes fabricados com dois ou mais

materiais, usados como embalagens para alimentos e bebidas (ex: caixas de leite, sucos etc.) está conduzindo a um elevado volume de resíduo sólido urbano, e conseqüentemente, prejudicando o meio ambiente. Isto porque, para este tipo de embalagem existe uma grande dificuldade na separação dos materiais dificultando, portanto, a sua reciclagem. Neste sentido, o desenvolvimento de embalagens que apresentam uma boa propriedade de barreira, feitas a partir de um único material, como o proposto nesta dissertação, visa também contribuir para facilitar a sua reciclagem.

### **2.1.3. O modelo atual de produção e sustentabilidade**

Uma das principais causas da poluição e da degradação do meio ambiente vem do modelo atual de produção e consumo. Este se baseia na idéia de que o meio ambiente é um fornecedor de energia e recursos abundantes e ilimitados, assim como é visto, também, como um receptor ilimitado de resíduos [13]. A Figura 04 representa o sistema aberto, onde se explora os recursos da natureza de maneira pouco eficiente, ao mesmo tempo em que se repõe no meio ambiente, resíduos e agentes poluentes.

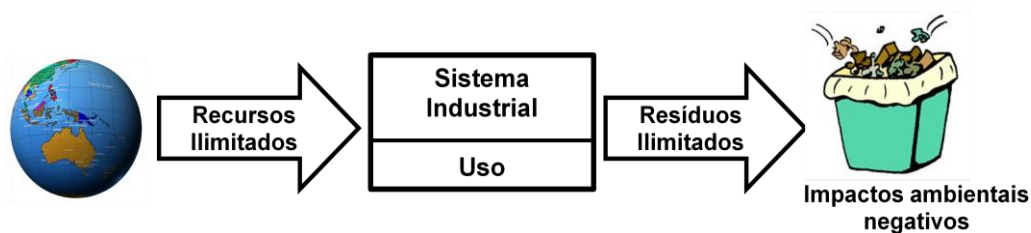


Figura 04: Ilustração do modelo atual de produção e consumo e sua relação com o meio ambiente [14].

Este modelo, que entende a geração de resíduos como fato inevitável, inerente ao processo produtivo e ao consumo, procura ao mesmo tempo remediar tais problemas por meio de ações e tecnologias de controle de poluição. Essas tecnologias, no entanto, não as evitam, pois atuam depois da sua geração. São, portanto, conhecidas como tecnologias fim de tubo, chamadas assim por

assumirem como inevitável a geração de resíduos, para depois buscar um destino ambientalmente seguro. Seu propósito é remediar os prejuízos ambientais do atual sistema produtivo [14].

O tratamento destes resíduos absorve novos recursos e energia, gerando novos resíduos que também precisam de tratamento. Quando há falhas, há também desastres ambientais. Além disso, quando há aumento de consumo, há também o aumento de resíduo.

Pensando nisso, a ABIQUIM [3,10] implantou no Brasil, a cerca de dezenove anos, um programa de atuação responsável que conceitua a sustentabilidade como parte integrante do ciclo de vida de um produto, abrangendo toda sua cadeia de valor, até o consumidor final, terminando na reciclagem ou descarte de resíduos. Participam do programa da ABIQUIM empresas importantes da indústria do plástico, tais como, Braskem, Basf, Solvay Indupa, Dow Química e Innova, entre outras de um universo atual de 139 companhias químicas. Segundo a Associação, o programa contabiliza entre outros resultados, redução de mais de 30% na emissão de gases do efeito estufa e a queda superior a 30% no consumo de água nos processos industriais [3]. Projetos como este tem-se mostrado eficiente pois cada vez mais as empresas buscam respostas para as questões ambientais tais quais: Como poluir menos, reduzir o consumo de energia ou elaborar produtos mais seguros? [3,12].

Seja qual for a empresa, o plano de ação e as estratégias do projeto, grande parte delas são unânimes, pelo grande interesse em serem certificadas pelo selo verde. Um grande exemplo de projeto de pesquisa científica desenvolvido neste sentido é o PP verde da Braskem. Fruto de uma parceria entre a empresa e o Instituto de Macromoléculas da UFRJ [15], este projeto torna possível a produção do PP a partir do eteno extraído da cana de açúcar e também a partir da glicerina obtida da transesterificação de óleos vegetais. Segundo a Braskem, este projeto surge com a expectativa de resolver dois problemas ambientais, primeiro acabar com o excedente de glicerina no mercado (subproduto da produção do biodiesel), e a outra vantagem seria a não utilização de carbono de origem fóssil para a produção de PP (recurso não-renovável). A produção começou em 2011 com uma capacidade de 1,5 toneladas/dia de PP



verde, e já existe projeto de ampliação para alcançar 30 mil toneladas em 2013 [16].

Este é apenas um exemplo de projeto científico de enorme importância, desenvolvido nesta área do conhecimento, e sem dúvida nos remete a observar a importância do enfoque ambiental sempre ligado aos projetos científicos do século XXI.

## 2.2. Síntese do polipropileno

A tecnologia de produção do polipropileno tem evoluído nos últimos 50 anos desde os primeiros catalisadores Ziegler-Natta até os modernos metalocênicos [17].

Antes do desenvolvimento dos catalisadores estereoespecíficos ou estereorregulares, a síntese do polipropileno restringia-se à produção do polímero com estrutura atática, sem capacidade de cristalização e, portanto com propriedades mecânicas inadequadas e sem interesse comercial.

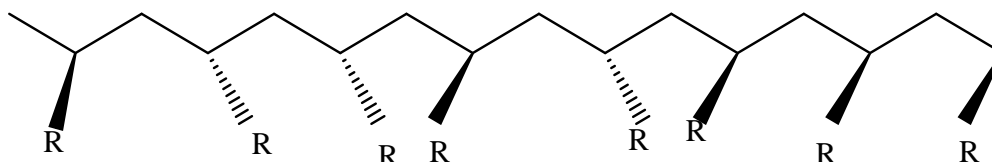


Figura 05: Ilustração química de um polímero atático [18].

A descoberta do primeiro catalisador capaz de conferir taticidade aos polímeros foi no ano de 1953, por Karl Ziegler. Após deixar uma impureza identificada como níquel metálico em seu reator, ele obteve uma mistura de alquenos cujo número de carbono não conferiu com os alquenos (reagentes) utilizados. Foi observado que utilizando cloreto de titânio o composto obtido polimerizava etileno, possibilitando assim a síntese do PEAD [18].

Um ano após essa descoberta, Giulio Natta, na Itália, mostrou que o catalisador de Ziegler polimerizava o gás propeno, tornando possível assim a produção do PP sindiotático de forma mais viável.

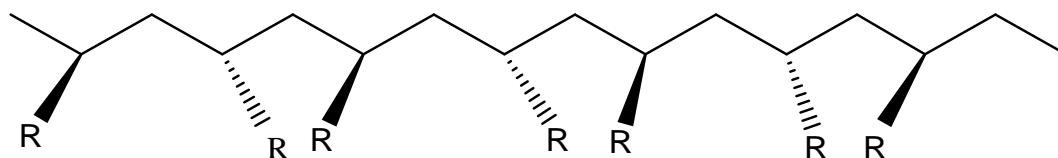


Figura 06: Ilustração química de um polímero sindiotático [18].

A partir dessas pesquisas, trabalhos [18,20,21] foram feitos no sentido de conseguir um PP totalmente isotático, pois já era sabido que a isomeria da estrutura estava diretamente ligada à cristalinidade e às propriedades mecânicas do polímero.

A partir daí deu-se início a uma pesquisa feita pelos pesquisadores, Karl Ziegler e Giulio Natta, na qual o metal de valência do catalisador foi substituído por titânio (Ti) e este também foi associado a outro catalisador, a base de alumínio (Al), cujo resultado final foi a polimerização do eteno ou propeno isotático. Essa pesquisa possibilitou primeiramente a síntese do PEAD linear e do PP isotático, e lhes rendeu o prêmio Nobel de Química, em 1963. Assim, ambos os polímeros (PP isotático e o PEAD), passaram a ser uma realidade para a ciência e para a indústria nesta época [18].

O PP isotático apresenta-se como um sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas. As propriedades mecânicas mais características do PP são sua alta rigidez, resistência à tração e baixa resistência ao impacto. O módulo de flexão, relacionado à rigidez, aumenta com o aumento da cristalinidade do material. O grau de cristalinidade observado para o PP extrudado na forma de *pellets* situa-se entre 60 e 70%. A baixa densidade do PP ( $0,9 \text{ g/cm}^3$ ) é outro atrativo, visto que sua aplicação produz peças e produtos relativamente leves [19].

O alcance dessas propriedades só foi possível, portanto, após o desenvolvimento do catalisador Ziegler-Natta cujo mecanismo parcial será mostrado na Figura 09. O complexo de titânio interage com o propileno formando uma estrutura complexa com número de coordenação 6 para o titânio. Em

seguida o alumínio se coordena com o carbono  $sp^3$  do propileno, rearranjando-se novamente em uma estrutura altamente coordenada com os metais Al e Ti. No momento dessa coordenação com o alumínio, ocorre a liberação de um orbital do titânio, ficando então esse orbital apto a receber e interagir-se com outra molécula de propileno [20].

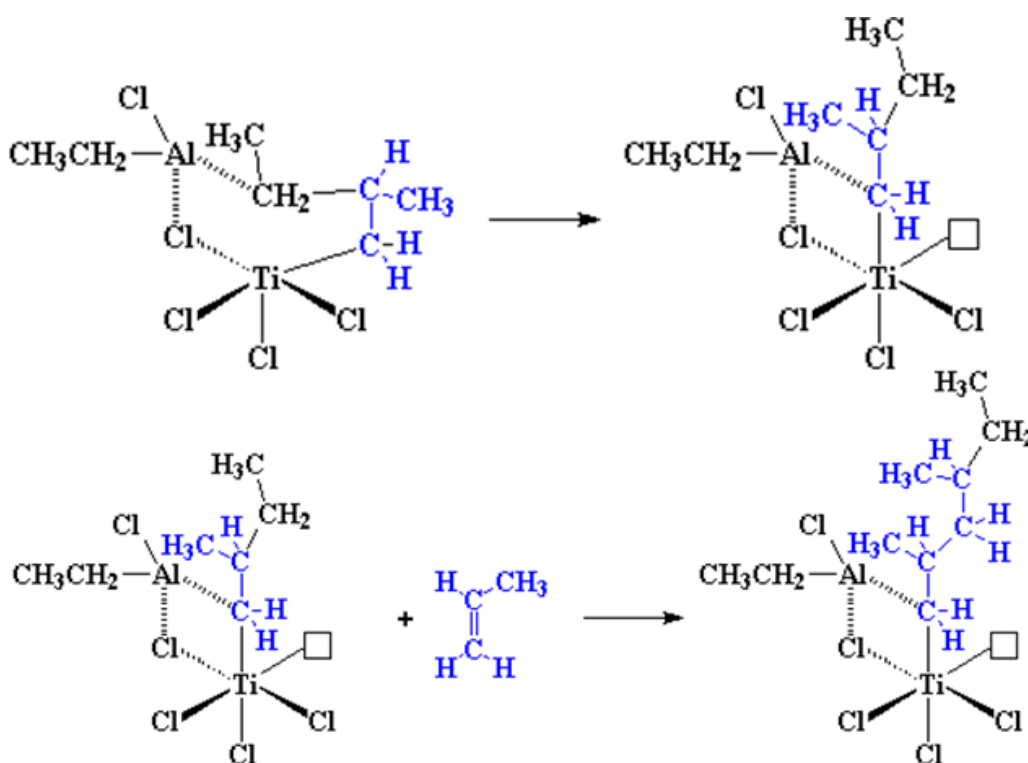


Figura 07: Reações parciais para polimerização de PP com catalisadores Ziegler-Natta [18,20].

A atração de outra molécula de propileno acontece justamente devido ao orbital vazio do titânio, entretanto, um mecanismo mais preciso de ação desse complexo, no controle estérico da reação foi proposto por Natta [20], que atribuiu esse fenômeno a uma interface existente nos sítios catalíticos do complexo de cloreto de titânio. Segundo o autor, essa interface promovia a estereo seletividade, dando uma orientação preferencial aos meros seguintes [20].

A continuidade da reação dependerá da existência de monômeros no sistema, ou seja, quanto mais monômero reage, mais a cadeia polimérica cresce. Como mostra a Figura 08, todos os grupos metila no polímero estão do mesmo

lado da cadeia. Assim, a molécula de propileno que se aproxima reage somente se estiver orientada na direção correta, e é devido a esta orientação pré-estabelecida que as moléculas seguintes começam a se organizar dando origem ao polipropileno isotático [18,20].

Na configuração isotática, os grupos metila se encontram sempre do mesmo lado da cadeia de carbono, apresentando uma conformação zigue zague planar.

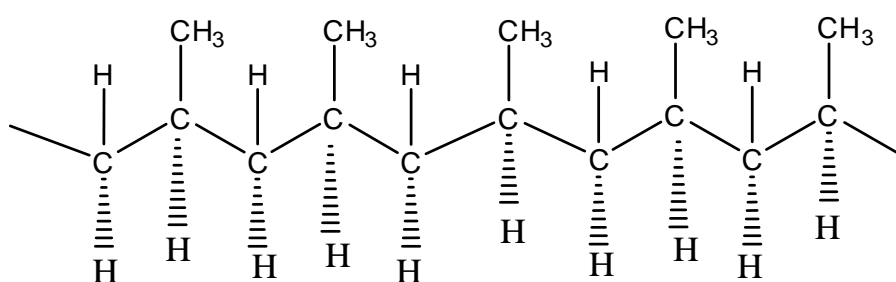


Figura 08: Ilustração da configuração do PP isotático [21].

O PP isotático é um material polimórfico que pode apresentar diferentes formas cristalinas, tais como, monoclinica ( $\alpha$ ), que pode ser acompanhada por uma menor ou maior quantidade de forma hexagonal ( $\beta$ ) que depende da velocidade de resfriamento do material fundido. A forma triclinica ( $\gamma$ ) pode ser obtida em PP de baixa massa molar, degradados ou em amostras cristalizadas sob alta pressão [22].

A forma hexagonal ( $\beta$ ) geralmente é formada em uma mistura com a forma monoclinica ( $\alpha$ ), por meio de um resfriamento rápido. Nestas condições, as quantidades relativas das formas  $\alpha$  e  $\beta$  são dependentes da eficiência e do impacto sobre as condições de taticidade e da massa molar do material.

O PP tem boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas quando utilizado a temperatura ambiente. Ele é incolor, inodoro, atóxico, possui baixa densidade ( $0,9 \text{ g/cm}^3$ ), apresenta temperatura de fusão ( $T_m$ ) e rigidez relativamente alta, associada à uma boa resistência ao impacto. Entretanto, essas propriedades podem variar dependendo da alteração da regularidade das cadeias (taticidade) e da incorporação de comonômeros como, por exemplo, o etileno na cadeia polimérica. Dessa maneira, o PP é dividido em duas classes principais:

- Homopolímero: quando contém o mesmo mero (propileno);
- Copolímero: quando contém outros meros (entre 6 e 15% m/m) (relação mero/mero).

Os homopolímeros possuem elevada cristalinidade, o que resulta em maior rigidez, enquanto que os copolímeros possuem monômeros que alteram a regularidade das cadeias e provocam a diminuição da cristalinidade, reduzindo a rigidez do material. Estes copolímeros podem ser, copolímeros aleatórios ou copolímeros em blocos.

Copolímeros aleatórios geralmente contêm até 6% em massa de etileno ou outros comonômeros. Os copolímeros em bloco contêm normalmente 40% de borracha estireno-butadieno totalmente dispersos em matriz de PP, formada geralmente por homopolímero [22].

A facilidade de reciclagem do PP é outro atrativo para a indústria, pois atualmente os aspectos relacionados a garantir processos e produtos que sejam ambientalmente corretos estão sendo adotados em todos os setores.

O investimento em pesquisa e desenvolvimento tem produzido resultados importantes de modo a permitirem a confecção de produtos transparentes, com maior resistência ao impacto e com ciclos mais rápidos [25,26]. Como exemplo tem-se as embalagens para alimentos feitas de PP transparente que já podem ser obtidas pelo processo de moldagem por injeção-estiramento-sopro (*ISBM*). Esta técnica atualmente encontra-se registrada sob a patente de número: US 2008/0063824A [23]. A biorientação da resina promovida pelo processo *ISBM*, propicia à embalagem maior transparência e resistência mecânica.

A empresa Milliken™ especialista em aditivos, em conjunto com a Braskem, desenvolveram o PP clarificado na tentativa de substituir o PET em algumas embalagens. Apesar de solucionado o problema de transparência resta ainda um desafio, aumentar as propriedades de barreira da resina.

### 2.3. Agentes nucleantes e clarificantes

A cristalização do polipropileno tem atraído grande parte da atenção do meio industrial e científico nas últimas décadas [25,26,27]. Nesse âmbito, a utilização de aditivos nucleantes e clarificantes tem especial destaque. Isto porque, ambos são capazes de alterar algumas propriedades do polímero aumentando, portanto, a sua aplicabilidade. Dentre os diversos polímeros, o polipropileno é um dos mais estudados com relação ao uso de aditivos nucleantes e clarificantes, e a utilização industrial deste agente tem sido crescente.

Os agentes nucleantes são conhecidos pela sua grande capacidade de controlar o tamanho dos núcleos esferulíticos na matriz polimérica, promovendo desta forma uma melhora nas propriedades físicas e ópticas do polímero. No processamento do polipropileno, os nucleantes são normalmente utilizados com o objetivo principal de reduzir os tempos de ciclo do processo, induzindo a uma cristalização mais rápida, deslocando a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) para um valor superior à temperatura de cristalização de um polipropileno sem o aditivo. Isso resulta em um aumento de produtividade devido a diminuição do tempo de resfriamento da peça polimérica no molde. Ele permite, por exemplo, em um processo de injeção-sopro a retirada das peças no molde a uma temperatura superior, o que faz aumentar o ciclo de produção e conseqüentemente aumento na produtividade [26]. Aditivos nucleantes geralmente são à base de sais orgânicos e podem ser divididos em grupos de acordo com sua estrutura cristalina e, portanto, sua tendência a induzir a nucleação. Os principais nucleantes atuam acelerando a cristalização do polímero devido a fenômenos de gelificação e indução epitaxial de cristalização [26]. Entretanto, os nucleantes tradicionais são compostos à base de sais de ácido carboxílico aromático. Estes compostos têm a característica de melhorar as propriedades físicas do material, já os fosfatos de ésteres melhoraram essas propriedades e ainda clarificam o material. A quantidade de clarificação a ser atingida no material depende de alguns fatores como o número criado de pontos de nucleação, do tamanho da partícula e do quanto está disperso o nucleante na matriz polimérica. Entretanto, existe na literatura [26] o termo “agente nucleante avançado”, que se refere à grande

capacidade do nucleante melhorar as propriedades físicas, ópticas, conferindo melhorias ao processamento, conforme descrito anteriormente, com a vantagem de se utilizar uma pequena quantidade deste tipo de aditivo na matriz polimérica.

A Figura 09 mostra a influência de dois tipos de agentes nucleantes na temperatura de cristalização do PP. De acordo com a literatura [26], a eficiência de cada tipo de aditivo depende da concentração e do tipo de nucleante, já que se trata de uma afinidade entre este e o polímero. Pela Figura 09 observa-se claramente um superior deslocamento da  $T_c$  na matriz de PP nucleado com compostos a base de sorbitol, indicando uma maior eficiência de nucleação deste composto em relação ao benzoato de sódio.

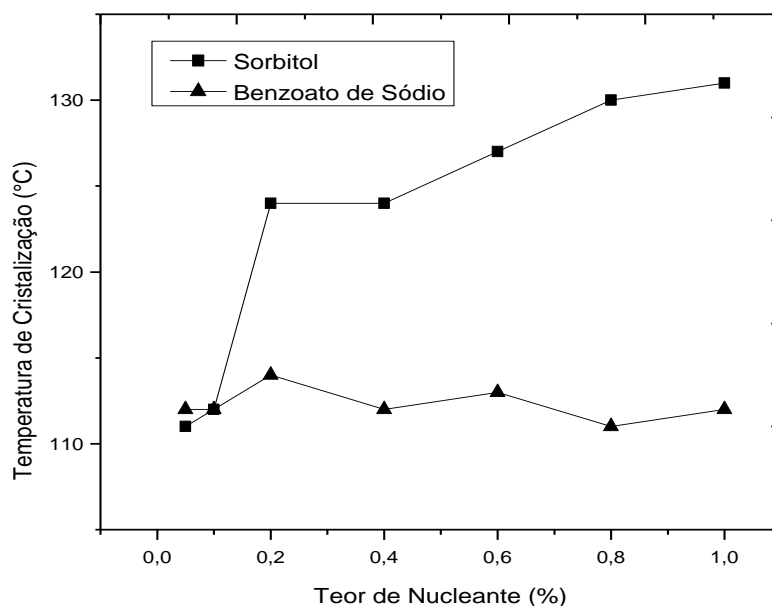


Figura 09: Comparação da temperatura de cristalização em função do teor de nucleante em PP com diferentes aditivos [27].

Contudo, um efeito menos pronunciado deste aditivo é o ganho em propriedades ópticas. Ao controlar o tamanho dos esferulitos o nucleante também promove um aumento da transparência do polímero, apesar deste não ser o objetivo principal deste tipo de aditivo.

Já o uso de aditivos clarificantes, como o utilizado na resina Prisma 2400 da Braskem, tem como único objetivo melhorar a transparência do material. O efeito de nucleação está presente neste aditivo, porém não existe controle do tamanho dos núcleos esferulíticos, o que não permite obter bons ganhos em

termos de propriedades mecânicas e grandes aumentos da Tc. Neste caso, o objetivo principal é o ganho de transparência do material e não a redução do tempo de ciclo e aumento de produção. Os agentes clarificantes criam esferulitos menores que o comprimento de onda da luz visível (400-700nm), o que não permitirá que os feixes de luz sejam espalhados pelas regiões cristalinas, conferindo alta transparência ao material [25,29]. O clarificante tem uma maior capacidade de reduzir o tamanho dos esferulitos em relação ao efeito de redução promovido por um agente nucleante. Assim, uma matriz polimérica com aditivo clarificante terá, como mencionado anteriormente, esferulitos extremamente pequenos e uniformes, o que permite uma maior passagem da luz, aumentando a sua transparência e brilho. A Figura 10 apresenta imagens de microscopia ótica de PP puro, com agente nucleante e com agente clarificante[24].

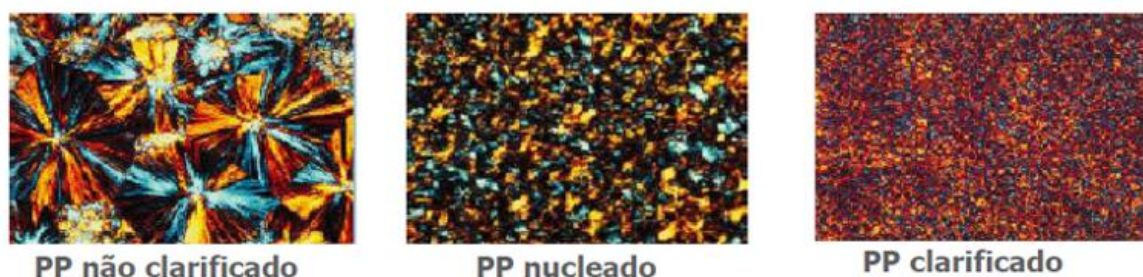


Figura 10: Micrografia óticas de PP puro, com agente nucleante e com agente clarificante. [24].

Existem atualmente aditivos específicos para cada tipo de efeito desejado, (nucleação ou clarificação), ou ainda um balanço destas duas ações. A Tabela 02 apresenta o nome do composto químico, o nome comercial e a aplicação dos principais agentes nucleantes e clarificantes existentes no mercado.



Tabela 02: Resumo das informações dos principais agentes nucleantes e clarificantes utilizados industrialmente [25].

<b>Objetivo Principal</b>	<b>Composto químico</b>	<b>Nome comercial do produto</b>	<b>Aplicação</b>
Nucleação	Sal de ácido carboxílico	<i>Milliken HPN-68</i>	PP
Nucleação	Sais organofosforados e ésteres	<i>ADK NA-11 e NA-21</i>	PP
Nucleação	Talco	<i>Rio Tinto Luzenac e Jetfine</i>	PP
Nucleação e Clarificação	Trisamida	<i>Ciba XT 386</i>	PP
Nucleação e Clarificante	Sal de ácido carboxílico	<i>Milliken HPN-20E; Ingenia IP1810</i>	PEAD
Clarificante	DBS e MDBS (sorbitois)	<i>Multiple</i>	PP
Clarificante	DMDBS	<i>Milliken Millad 3988</i>	PP
Clarificante	Nonitol	<i>Milliken NX8000</i>	PP
Clarificante	Non-sorbitol	<i>RiKA PC1</i>	PP

É importante destacar que diversos materiais podem ter efeito de nucleação para o polipropileno. Aditivos inorgânicos como sílica, negro de fumo e caulim geralmente têm fraco efeito de nucleação. Os mais comuns e com maior eficiência de nucleação (*NE*) são, o benzoato de alumínio ou potássio e sorbitol de bis-benzilideno, ambos derivados de sais de ácidos carboxílicos aromáticos, como o benzoato de sódio, como mostrado na Figura 09.

Talco e outros materiais inorgânicos são também considerados nucleantes adequados, pois eles apresentam preço reduzido e podem atuar também como cargas de reforço. No entanto, a eficiência de nucleação destes materiais é limitada, uma vez que altas concentrações são necessárias, e, portanto, sua capacidade de reduzir a opacidade é pequena [25,26].

Um ponto em comum na ação destes dois tipos de aditivos (nucleantes e clarificantes) está no fato deles atuarem diminuindo a barreira energética a ser

superada para dar início o processo de nucleação e crescimento dos esferulitos. Termodinamicamente, eles favorecem a formação de um maior número de núcleos esferulíticos, os quais são distribuídos por toda a matriz polimérica. Estes agentes são adicionados a resina geralmente logo após a reação de polimerização e antes da granulação [25].

Uma distinção característica em relação aos dois aditivos é a capacidades deles se fundirem ou não com a temperatura de fusão do polímero ao qual estão adicionados. Os clarificantes são aditivos (*melt-sensitive*), ou seja, “sensíveis à fusão,” isto significa que eles possuem uma temperatura de fusão abaixo ou próxima a temperatura de processamento do polímero enquanto que os agentes nucleantes são “insensíveis a fusão” (*melt-insensitive*), ou seja, não se fundem a temperatura de processamento do material. Os agentes clarificantes “sensíveis a fusão” incluem os compostos a base de sorbitol e geralmente atuam apenas como clarificantes.

Os investimentos em pesquisa e desenvolvimento destes aditivos têm produzido resultados importantes que permitem a confecção de produtos transparentes, com maior resistência ao impacto e com ciclos de processo mais rápidos. Já é conhecido na literatura [25] que o agente nucleante, confere um aumento nas propriedades de barreira. Em geral, um PP com aditivos nucleantes e alguns clarificantes podem atingir uma barreira à gases cerca de 6 a 8 vezes superior à do PET.

Um estudo desenvolvido por Libster e Garti [26] avaliou o uso de alguns agentes nucleantes, onde os principais eram compostos à base de sorbitol. Segundo os autores, tais agentes são capazes de aumentar drasticamente a temperatura de cristalização do polímero, com a vantagem de utilizar baixas concentrações a um custo relativamente reduzido. Os mecanismos de ação deste composto e seu impacto sobre as propriedades físicas do PP são discutidos em detalhe neste estudo.

Wang e Shi [27] estudaram a influência de diferentes temperaturas do molde na cristalização PP durante o processo de injeção. Segundo os autores, a diminuição da temperatura do molde representa um aumento na taxa de resfriamento durante o processo, induzindo a um aumento da densidade de nucleação e, finalmente, promovendo uma redução do tamanho dos esferulitos. O

estudo foi realizado utilizando-se PP copolímero e um agente nucleante derivado de sorbitol, 1, 2, 3,4-sorbitol dibenzilideno - DBS.

Ghugar e Govindaiah [28] avaliaram o efeito do agente nucleante à base de DBS nas propriedades mecânicas do PP. Este estudo aponta uma melhoria nas propriedades mecânicas e resistência ao impacto em resinas de PP com aditivo nucleante em relação ao PP puro e nanocompósitos de PP. Eles observaram um aumento de 61% no valor de módulo de Young para uma resina de PP com índice de fluidez 12 g/10 min a 25°C, aditivada com agente nucleante.

Bernland, Tervoort, e Smith [29] estudaram o efeito do aditivo nucleante e clarificante na transparência do polipropileno. Observou-se por meio de microscopia óptica, que nas amostras com o aditivo clarificante, 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-0-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol (TBPMN), apresentaram estrutura fibrilar mais fina e homogênea em relação as amostras com agentes nucleantes, o que leva a uma menor dispersão da luz

#### **2.4. Processos de difusão, propriedades de barreira e de transporte em embalagens plásticas para alimentos**

A embalagem de um alimento tem inúmeras funções, sendo uma das mais importantes proteger o produto. Geralmente, essa proteção está associada a dois aspectos principais. Primeiramente, o produto precisa ser protegido contra danos físicos e mecânicos durante a movimentação, transporte e distribuição. Em segundo lugar, o alimento precisa ser protegido contra a ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor de água e odores. Assim, a embalagem deve constituir numa barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior [31].

As características de permeabilidade a gases e de absorção de contaminantes em um polímero estão relacionadas ao grau pelo qual substâncias externas se difundem no material. A penetração dessas substâncias pode levar a um inchamento e/ou reações químicas com as moléculas do polímero e, com freqüência, a uma degradação das propriedades mecânicas e físicas da embalagem [30,31]. É estabelecido na literatura que as taxas de difusão são

maiores através das regiões amorfas do que através das regiões cristalinas. As cadeias do polímero amorfo são susceptíveis à movimentação (maior mobilidade), ou seja, movimentos de difusão ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas, de uma região amorfa para uma região amorfa adjacente [31].

As propriedades destes materiais estão diretamente relacionadas à estrutura química, grau de cristalinidade, mobilidade molecular do material. O tamanho da molécula externa também afeta a taxa de difusão, ou seja, as moléculas menores se difundem mais rapidamente do que as maiores. Além disso, a difusão é mais rápida para moléculas externas, que são quimicamente inertes, do que para aquelas que interagem com o polímero. A temperatura e concentração também influenciam diretamente no processo de difusão no material polimérico [32].

A cristalinidade é um dos fatores mais importantes para a redução da permeabilidade, porque os cristalitos, sendo impermeáveis, reduzem a taxa de permeação total devido ao aumento do caminho que o permeante tem que percorrer na matriz polimérica. Outro fator que contribui para a melhoria da permeabilidade seria o uso de aditivos inorgânicos ou orgânicos na matriz polimérica. Pois, devido à sua baixa mobilidade ele permanece estático entre as cadeias, impedindo assim a passagem de outras moléculas. Por outro lado, existem ainda os aditivos plastificantes, que são conhecidos por este nome por conferirem uma maior mobilidade ou flexibilidade aos polímeros. Este tipo de aditivo interage entre as cadeias principais das macromoléculas, enfraquecendo, dessa forma as ligações secundárias entre elas. Como resultado, teremos a maior flexibilidade do polímero, e, por outro lado, com as ligações secundárias fracas as cadeias poliméricas ficam mais susceptíveis a passagem de gases e pequenas moléculas. Portanto este tipo de aditivo (plastificante) confere um aumento de permeabilidade ao polímero [33].

#### **2.4.1. Difusão, sorção e permeação**

O processo de difusão através de uma membrana polimérica (ou embalagem) é um mecanismo que envolve sorção, difusão ou desorção da

espécie molecular no material da membrana. Essa difusão é resultado de movimentos aleatórios ou movimentos brownianos de moléculas individuais migrantes dentro da matriz polimérica, ou o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte a outra do sistema como resultado de movimentos moleculares aleatórios. Este modo de transporte molecular pode ser descrito, na maioria dos casos, segundo as leis de difusão de Fick [34].

Primeira Lei de Fick: 
$$F = -D_p \cdot \frac{\delta C_p}{\delta \chi}$$
 Equação 01

Utilizando como analogia o transporte de calor por condução, Fick demonstrou que a taxa de transferência de massa por difusão é proporcional a um gradiente de concentração, normal à seção através da qual a matéria se difunde [35]. A segunda lei descreve o estado não estacionário, na qual o gradiente de concentração é em função do tempo. Além disso, o coeficiente de difusão é independente da concentração, como mostra a Equação 02.

Segunda Lei de Fick: 
$$\frac{\delta C_p}{\delta t} = D_p \cdot \frac{\delta^2 C_p}{\delta \chi^2}$$
 Equação 02

Onde  $F$  é a taxa de transporte por unidade de área do polímero,  $D_p$  é o coeficiente de difusão do migrante no polímero,  $C_p$  é a concentração do migrante no polímero,  $\chi$  é a coordenada de espaço medido normal à interface polímero-alimento, e  $t$  é o tempo decorrido. Estes são os parâmetros que podem afetar a taxa de migração de acordo com as Equações 01 e 02 [35].

Portanto, conforme demonstrado através das leis de Fick, a difusão é um processo que depende do tempo, e conseqüentemente, as propriedades de difusão dos polímeros são caracterizadas com freqüência em termos de um coeficiente de permeabilidade (PM), onde, para o caso de uma difusão em regime estacionário através de uma membrana polimérica, a primeira lei de Fick (Equação 01) é modificada para a Equação 03 [35,36].

$$J = PM \times \frac{\Delta P}{\Delta X} \quad \text{Equação 03}$$

Nesta expressão, J é o fluxo difusivo de gás através da membrana em  $[(\text{cm}^3 \text{ CNTP}/ (\text{cm}^2 \cdot \text{s}))]$ , PM é o coeficiente de permeabilidade,  $\Delta x$  é a espessura da membrana e  $\Delta P$  é a diferença na pressão do gás através da membrana. Através desta expressão, pode-se calcular, por exemplo, o fluxo difusivo de  $\text{CO}_2$  através da parede de uma garrafa de refrigerante, e com este dado, pode-se saber por quanto tempo esta embalagem consegue manter o gás carbônico necessário para que o refrigerante não perca suas características organolépticas [35].

É importante ressaltar que, independente do conjunto de características envolvidas em um determinado polímero, os processos que envolvem o transporte de moléculas dispersas da matriz polimérica para o alimento podem ser descritos por fenômenos de transferência de massa.

É estabelecido na literatura [37] que esses fenômenos são baseados em mecanismos de migração, sorção e permeação. O processo de permeação de gases através de polímeros é uma combinação dos mecanismos de sorção e difusão. Neste processo há uma tendência do sistema alimento-polímero-ambiente de entrar em equilíbrio. A Figura 11 ilustra as possíveis interações que podem ocorrer entre: polímero/alimento/ambiente [38 apud 37].

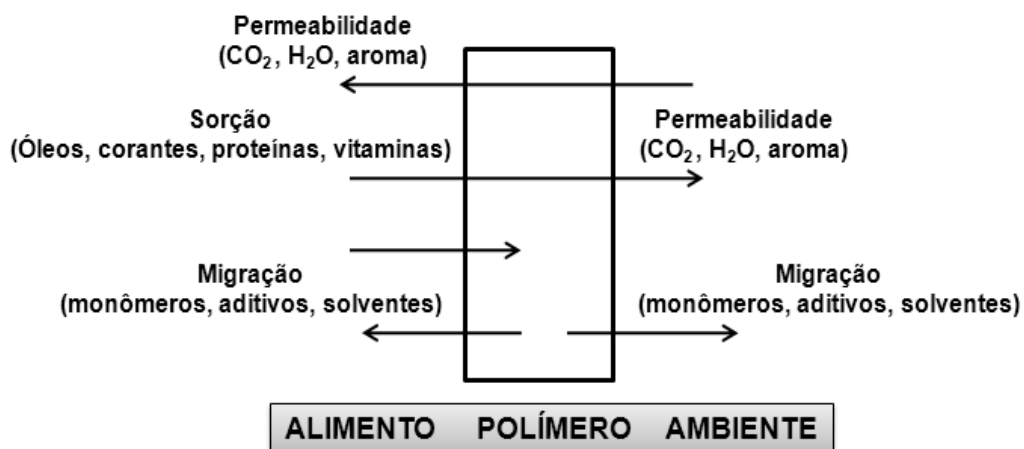


Figura 11: Esquema das possíveis interações entre alimento/polímero/ambiente [38 apud 37].

### 2.4.2. Mecanismos de sorção e permeação

Sorção é um termo geral utilizado para descrever a penetração e dispersão de moléculas de um penetrante numa matriz polimérica. Este processo pode incluir a adsorção, absorção, formação de aglomerados e a geração de microcavidades [38].

A permeação de gases através dos materiais poliméricos ocorre por um mecanismo de solução-difusão. O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares acontece em três etapas esquematizadas na Figura 12. Este processo pode ser descrito inicialmente como absorção e solubilização do permeante na superfície do material, seguido de difusão do permeante através do material devido à ação do gradiente de concentração e por fim dessorção e evaporação do permeante na outra face do material.

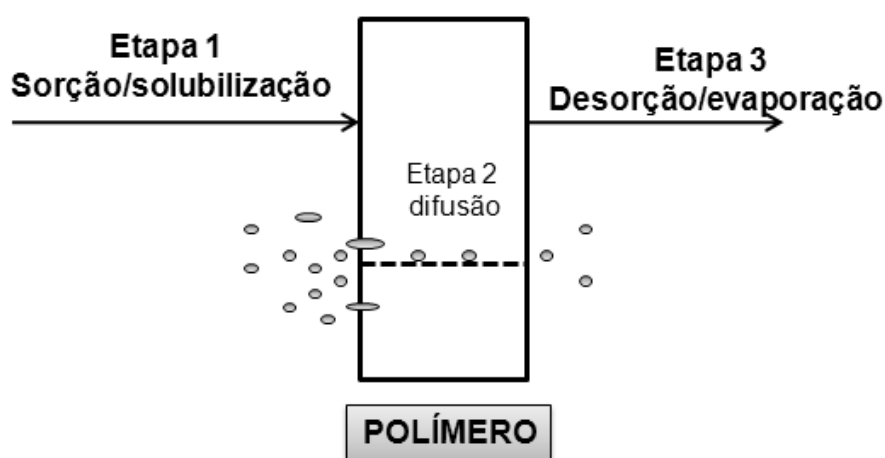


Figura 12: Esquema de permeação dos gases através de materiais poliméricos [38].

A primeira e a terceira etapa do processo de permeação depende da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, das interações (ligações de hidrogênio, forças de Van de Waals ou dipolo-dipolo) entre o permeante e as moléculas do polímero, as quais determinam a quantidade do permeante que irá se dissolver. Se a pressão parcial do permeante ( $p$ ) for diretamente proporcional à

sua concentração (C) na superfície do polímero, então a lei de Henry é obedecida, como mostra a Equação 04.

$$C = S \times p \quad \text{Equação 04}$$

A constante de permeabilidade (S) é chamada de coeficiente de solubilidade e é característica do sistema polímero-permeante,  $p$  é a pressão aplicada ao sistema.

Relacionando a espessura do polímero (L) com o coeficiente de difusão e mantendo as superfícies em concentrações conhecidas ( $C_1$  e  $C_2$ ), é possível obter a Equação 05 através da integração com a primeira lei de Fick.

$$\frac{dq}{dt} \times \frac{1}{A} = D \times \frac{C_1 - C_2}{L} \quad \text{Equação 05}$$

Escrevendo essa expressão em função do coeficiente de permeabilidade (P) e tomando  $p_1$  e  $p_2$  como variáveis no lugar das concentrações obtemos a Equação 06.

$$\frac{dq}{dt} \times \frac{1}{A} = DSA \times \frac{p_1 - p_2}{L} \quad \text{Equação 06}$$

Portanto, para moléculas pequenas em polímeros não-vítreos, o coeficiente de permeabilidade pode ser aproximado como produto entre o coeficiente de difusão (D) e a solubilidade da espécie que se difunde no polímero (S) [38, 39], conforme a Equação 07.

$$P = D \times S \quad \text{Equação 07}$$

O coeficiente de difusão caracteriza a capacidade média do penetrante se mover entre os segmentos poliméricos, por outro lado, o coeficiente de solubilidade é de natureza termodinâmica e é determinado pela condensabilidade



do gás, das interações existentes entre polímero - permeante e também pelo volume livre disponível na matriz polimérica.

### **2.4.3. Fatores que afetam a permeabilidade**

Os principais fatores que afetam a permeabilidade de um material estão associados ao próprio polímero ou, então, são aqueles os quais afetam os coeficientes de difusibilidade e solubilidade, característicos do sistema permeante - polímero [39].

As principais variáveis do material de embalagem relacionadas à taxa de permeabilidade são a área e a espessura do material e algumas características moleculares do polímero. A lei de Fick estabelece que a taxa de permeabilidade é proporcional à área exposta à permeação.

Quanto a estrutura molecular do polímero, uma boa propriedade de barreira é observada quando tem-se as seguintes condições [39]:

- i. Certo grau de polaridade, como por exemplo: possuir grupos nitrila, cloreto, fluoreto, acrílico e ester;
- ii. Alta rigidez da cadeia;
- iii. Possibilidade de alto grau de compactação advindo da simetria molecular, grau de cristalização ou orientação;
- iv. Intensidade das ligações secundárias (ligações entre as cadeias);
- v. Alta temperatura de transição vítrea.

Quaisquer alterações de um polímero que aumente a massa específica, a orientação das cadeias e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o volume livre e conseqüentemente o coeficiente de difusão.

Em geral, a massa específica de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, quanto menor a massa específica, mais permeável será o material, devido ao maior volume livre disponível para a difusão do permeante.

As condições para que ocorra a difusão Fickiana são as seguintes: o penetrante deve ser uma molécula de tamanho muito menor que os segmentos de cadeia do polímero, e a interação termodinâmica entre os componentes deve ser pequena [38]. A permeabilidade de penetrantes através de membranas poliméricas é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade, geralmente definido por um fluxo normalizado ( $N$ ) [39], segundo a Equação 08.

$$P = \frac{N}{\frac{p_2 - p_1}{L}} \quad \text{Equação 08}$$

Onde,  $p_1$  e  $p_2$  são pressões parciais do penetrante anterior e posterior a uma membrana, respectivamente e  $L$  a espessura da membrana.

Para gases e vapores que não interagem com o polímero, o coeficiente de permeabilidade é independente da pressão do permeante. Entretanto, quando o permeante interage com o polímero, a constante de permeabilidade depende da pressão e normalmente aumenta com o aumento da pressão. Isso é resultante do aumento da constante de difusão, devido ao efeito plastificante do vapor absorvido e do aumento do coeficiente de solubilidade.

Para todos os sistemas polímero-permeante, o coeficiente de permeabilidade apresenta uma dependência da temperatura, que é expressa pelo modelo de Arrhenius demonstrado na Equação 09.

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Equação 09}$$

Onde  $S_0$  é uma constante,  $T$  é a temperatura,  $R$  a constante dos gases e  $\Delta H_s$  é o calor de solução.

A adição de pigmentos e cargas em um polímero pode levar a um aumento da permeabilidade, se a quantidade do pigmento exceder a um limite crítico. A permeabilidade de um material pigmentado pode aumentar ou diminuir, de acordo

com a natureza do pigmento, com a quantidade adicionada e com a forma e tamanho das partículas [39].

Rochat [40] analisou a influência da barreira funcional, formada por filmes finos de  $\text{SiO}_2$  depositados por plasma na redução da permeabilidade a gases. Este autor relacionou os efeitos do processamento com a capacidade de barreira do filme após submeter as amostras de polímero recobertas com filmes de  $\text{SiO}_2$  à tensões e temperaturas elevadas. Os resultados mostram que as amostras submetidas à tensões e que, portanto possuem maior cristalinidade, apresentaram maiores propriedades de barreira a oxigênio. O autor mostra ainda que, a camada de revestimento de  $\text{SiO}_x$  não foi alterada pelo tratamento térmico (150 °C por 10 min).

Tsubone, Kodama, e Hasebe [41] estudaram o efeito de barreira à gases promovido por filmes DLC depositados em vários polímeros (PET, PP, PE e poli (metil metacrilato) – PMMA). Os autores observaram que o filme de DLC diminuiu drasticamente a permeabilidade a gases de todos os polímeros estudados. Observaram ainda que os filmes que foram submetidos a maiores tensões perderam a eficiência na barreira a gases e também se degradaram mais rapidamente.

Inagaki, Tasaka e Nakajima [42] estudaram a eficácia do revestimento de filmes de  $\text{SiO}_x$  em polipropileno e PET. Observaram que houve uma diminuição da taxa de permeabilidade do oxigênio de 2230 para 52  $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}/\text{atm}$  nas amostras revestidas com o filme. No entanto, essa grande diminuição da taxa de permeabilidade só foi conseguida nos filmes de  $\text{SiO}_x$  em que houve uma boa adesão com o polímero.

Chinellato, Vidotti, Pessan e Moraes [43] mostraram que um aumento nas propriedades de barreira do policarbonato pode ser conseguido por meio do tratamento superficial com plasma de flúor. Os resultados mostram a incorporação de flúor na superfície do polímero através de análises de XPS. Mesmo em tempos curtos de tratamento a plasma, observou-se uma melhora nas propriedades de barreira do polímero.

## 2.5. Estruturas a base de carbono

O carbono é um elemento químico de grande abundância na natureza e muito importante na formação de muitos materiais orgânicos e inorgânicos. Existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono em se apresentar nos três diferentes estados eletrônicos híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  ao formar ligações químicas [44].

As formações de ligações químicas do carbono nestes estados ocorrem de duas formas, pela interação forte e frontal de dois orbitais híbridos da qual resultam ligações  $\sigma$ , ou pela fraca interação paralela de orbitais não híbridos  $p$ , resultando em ligações  $\pi$ . As ligações  $\sigma$ , derivadas da interação entre orbitais híbridos, apresentam alto grau de localização e coordenação. Portanto, o átomo de carbono possui propriedades eletrônicas singulares, podendo ser estável ligando-se quimicamente a outros quatro, três ou dois átomos de carbono. Essa versatilidade tem origem em suas três possíveis hibridizações entre os orbitais  $2p$  e o orbital  $2s$ , conforme observado na Figura 13 [45,46].

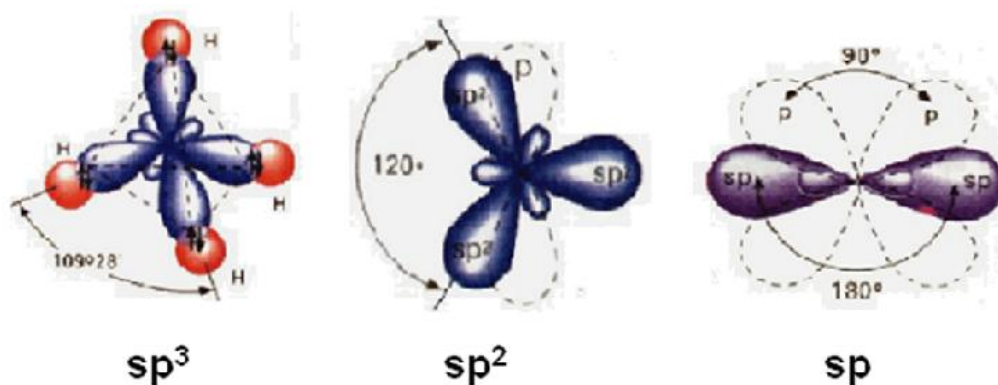


Figura 13: Ilustração dos orbitais eletrônicos dos estados híbridos (a)  $sp^3$ , (b)  $sp^2$  e (c)  $sp$  do carbono [44].

De forma diversa, as ligações  $\pi$  originadas a partir de funções de onda  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$  não apresentam localização nem coordenação. Dessa forma, a estrutura geométrica de moléculas e sólidos formados por átomos de carbono está intrinsecamente relacionada ao caráter espacial de suas ligações, ou seja, à coordenação de cada átomo.

O caráter geométrico da rede cristalina, a configuração das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  são responsáveis pelas características físicas do material. As propriedades elétricas e mecânicas do grafite e do diamante, por exemplo, são resultados da configuração de suas ligações atômicas. De modo simplificado, podemos dizer que as propriedades mecânicas estão associadas às ligações  $\sigma$  e as propriedades eletrônicas às ligações  $\pi$ . Devido à forte interação dos elétrons, assim como ao seu caráter localizado e coordenado, as ligações  $\sigma$  respondem pelas propriedades elásticas do material.

Por outro lado, as fracas interações entre os elétrons e o caráter de não localidade espacial tornam os elétrons  $\pi$  responsáveis pelas propriedades eletrônicas, tal como a de mobilidade eletrônica [44,45].

Devido às diferentes hibridizações o carbono pode se cristalizar em três fases estáveis distintas, apresentando propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas bem diferentes, tais como, grafite e diamante (fase de alta pressão). Existe também uma forma de carbono metaestável – carbono amorfo, que é caracterizado pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão [46,47,49].

Com o aumento da temperatura a substância amorfa amolece e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe a concordância na disposição de partículas vizinhas (ordem à pequena distância).

O carbono amorfo hidrogenado é um estado de carbono metaestável e que contempla uma vasta gama de possíveis arranjos atômicos e ligações químicas [46]. Existem diversos tipos de materiais a base de carbono amorfo, como por exemplo, “negro de carbono” que é uma forma dispersa, resultado, por exemplo, da dissociação do  $\text{CH}_4$ ; carbono vítreo; e algumas fibras a base de carbono. Uma outra classe são os filmes de carbono amorfo, obtidos por métodos de deposição, como o PECVD, Deposição Física de Vapor (*Physical Vapour Deposition*) (PCD), Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapour Deposition*) (CVD) e etc.

Essas variações são conseqüências do fato das propriedades físicas do material dependerem não apenas da razão entre o número de átomos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , mas também da forma como esses átomos se arranjam no interior do material. Em geral, o carbono amorfo pode conter qualquer combinação de concentração de átomos hibridizados em  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [48,49]. A Figura 14 mostra a estrutura de um a-C:H hibridizado nas formas  $sp^3$  e  $sp^2$ .

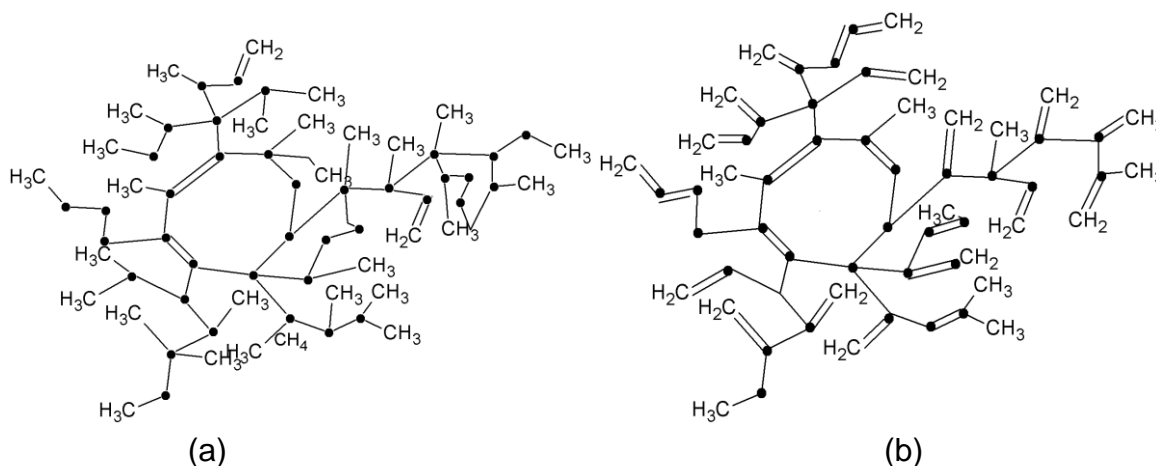


Figura 14: Representação genérica de uma estrutura do filme de a-C:H, (a) a-C:H com predominância de hibridização  $sp^3$  (fase DLC) e (b) predominância de hibridização  $sp^2$  (fase PLC) [49].

Nestes filmes, o carbono pode existir nas três formas de hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  cuja relação determina as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas do mesmo [49,50].

Tabela 03: Comparação das principais propriedades do carbono amorfo com outros materiais [49,52].

	sp <sup>3</sup>	H (%)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Gap (eV)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3,52	5,5	100
Grafite	0	0	2,27	0	-
C60	0	0	-	1,6	-
Carbono evaporado	0	0	1,9	0,4 - 0,7	3
Carbono bombardeado	5	0	3,2	0,5	-
ta-C	73 - 80	0	2,9 - 3,1	2,5	20 - 80
a-C:H duro	40	30 - 40	1,2 - 1,6	1,1 - 1,7	10 - 20
a-C:H macio	60	40 - 50	1,4	1,7 - 4,0	< 10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0 - 2,5	50
Polietileno	100	67	0,92	6,0	0,01

A concentração de átomos de hidrogênio nos filmes de a-C:H depende fortemente da energia cinética dos íons durante o processo de deposição, podendo variar da ordem de 30% até valores de 50%, e seu conteúdo determina a estrutura do filme afetando, por isso, as propriedades físicas dos mesmos [50,51]. Com o aumento do teor de hidrogênio nestes filmes as propriedades mecânicas têm tendência a decaírem. A Figura 15 mostra a composição de várias formas de filmes de a-C:H no diagrama de fase ternária [52,53].

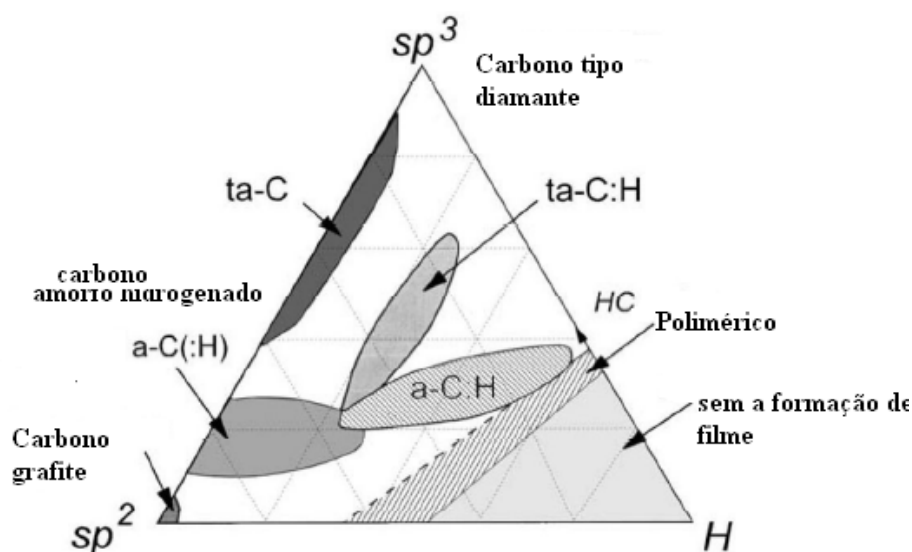


Figura 15- Diagrama ternário mostrando as estruturas amorfas de carbono em função da composição de hibridizações  $sp^2/sp^3$  e da concentração de hidrogênio [53].

Este diagrama ternário foi mostrado pela primeira vez por Jacob e Moller e vem sendo utilizado por Robertson [44] em diversos trabalhos [52,53,55]. Os vértices do diagrama representam as três formas ideais, grafite (carbono puro 100%  $sp^2$ ), diamante (carbono puro 100%  $sp^3$ ), e o hidrogênio puro. Vários materiais de carbono amorfoso como negro de fumo, carbono vítreo, a-C evaporado, estão no vértice esquerdo abaixo do diagrama de fase ternário. Dois polímeros de hidrocarboneto como o polietileno ( $CH_2$ ) e poliacetileno  $(CH)_n$  estão no vértice abaixo do triângulo à direita. Abaixo da faixa indicando material polimérico (Figura 15) não existem ligações ordinárias carbono-carbono apenas formas moleculares. As possíveis estruturas de carbono amorfoso intrínseco estão representadas na linha que liga o grafite ao diamante e são divididas em três grupos: a-C tipo grafítico (GLC-*Graphitic Like Carbon*), tipo diamante (DLC-*Diamond Like Carbon*) e, tipo tetraédrico (ta-C *Tetraedral Like Amorphous Carbon*).

Atualmente é possível produzir filmes de carbono amorfoso de maneira controlada, a fim de se obter-se a concentração de hidrogênio e de estados  $sp^2$  e  $sp^3$  que se deseja, conforme demonstrado no diagrama de fase ternária (Figura 15). As concentrações de estados  $sp^2$  e  $sp^3$  e de hidrogênio definem a estrutura e as propriedades físicas dos carbonos amorfos. Algumas regiões do diagrama



apresentam grupos específicos de carbonos, tais como os carbonos amorfos formados por “*sputtering*”, os tetraédricos (ta-C), os grafíticos (ga-C), assim como suas fases hidrogenadas. Também estão representadas as regiões do carbono vítreo, dos polímeros HC e a região na qual não se forma filme [53].

A investigação e modelagem teórica da estrutura dos diversos tipos de carbonos amorfos existentes é bastante complexa. A existência de ambos estados  $sp^2$  e  $sp^3$  diversifica os possíveis arranjos atômicos existentes durante o crescimento de filmes de carbono amorfo. Embora comumente os carbonos amorfos sejam caracterizados pela sua quantidade de hidrogênio e pela concentração de estados  $sp^2$  e  $sp^3$ , o grau de ordem de curto e médio alcance de suas ligações químicas pode afetar de forma significativa suas propriedades físicas. Um dos modelos mais conhecidos para a descrição da estrutura atômica de filmes de carbono amorfo é o modelo de “*clusters*”, proposto por Robertson [44,52].

Entre o conjunto dos materiais denominados de carbono amorfo, existem dois importantes grupos, um deles se caracteriza pelas propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino, com alta dureza (maior do que 10 GPa), baixo coeficiente de atrito, inércia química e transparência na região do infravermelho. Devido a essas características estes materiais são denominados de “*diamond like carbons*” ou DLC. O outro grupo é caracterizado, principalmente pela maior flexibilidade, semelhantes aos polímeros e são denominados “*polymer like carbons*” ou PLC. A distinção entre os filmes DLC e PLC se dá, sobretudo em relação às percentagens de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ .

Os métodos de deposição e de crescimento de filmes de a-C:H assim como suas propriedades foram descritos em artigos por Robertson [44,52]. Estes filmes encontraram algumas aplicações tais como revestimento interno em embalagens para alimentos, indústrias químicas, aplicações biológicas, tecnologia espacial, discos rígidos, etc [54].

Foi observado também na literatura [6,7,52] que os filmes de a-C:H depositados por PECVD são extremamente dependentes dos parâmetros de deposição tais como, voltagem, pressão no reator, composição dos gases, etc. Segundo Cruz, em 2005, [7] e Oliveira, em 2010, [6] existe uma dependência das condições de deposição para a predominância de um determinado tipo de

estrutura, que se estende desde a de um polímero orgânico (PLC) até a de um material com propriedades similares às do diamante (DLC).

De um modo geral, a maior parte dos filmes produzidos pelo processo PECVD, são amorfos e uma grande parte da literatura é voltada para filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), obtidos a partir de hidrocarbonetos (acetileno, etileno, benzeno etc.).

Um estudo de Vasquez-Borucki, Jacob e Anchete [55] indicou que a redução na voltagem, bem como um aumento de pressão, resulta em uma diminuição na energia média do íon obtendo-se, portanto, filmes com menor densidade, menor índice de refração e alto teor de H. Foi observada uma relação entre o teor de H e a densidade do filme depositado. Segundo os autores, filmes mais densos e rígidos (DLC), apresentam uma menor redução na permeabilidade quando comparado com filmes menos densos. Este comportamento foi atribuído a um aumento nas tensões internas dos filmes tipo DLC e, portanto ao surgimento de micro trincas, observadas por microscopia de força atômica (AFM), que reduziram o comportamento de barreira.

Tsubone e colaboradores [56] estudaram as melhorias nas propriedades de barreira em diversos polímeros recobertos com filmes DLC depositados a plasma. Segundo estes autores, os filmes depositados resultaram em um aumento substancial nas propriedades de barreira a gases. Entretanto, foi verificado que devido à elevada tensão residual ocorre o surgimento, após solicitação mecânica das amostras, de trincas na superfície dos filmes o que acarretou em aumento nas propriedades de transporte.

Assim, um dos problemas relacionado com o processo de deposição por plasma é a presença de micro-defeitos, que resultam em um substancial aumento na permeabilidade. Muitos autores [56,57] têm observado queda nas propriedades de barreira devido à presença de defeitos microscópicos no revestimento que podem resultar em um aumento na permeabilidade.

Um exemplo de aplicação industrial destes filmes é observado na empresa Sidel™, multinacional fabricante de máquinas injetoras [58], que lançou a tecnologia Actis®, a qual consiste em aplicar na garrafa, um revestimento (*coating*) interno de carbono amorfo altamente hidrogenado por PEVCD. O revestimento é feito logo após o sopro da garrafa por um equipamento instalado

em linha, que tem capacidade para tratar 10.000 garrafas de 600mL por hora. Com um revestimento com espessura de cerca de 1.000 Å, a barreira ao oxigênio é melhorada em cerca de 30 vezes (garrafa de 330mL) e ao gás carbônico em 7 vezes (garrafa de 500mL, com 30g), em relação à garrafa convencional. Estudos realizados pela empresa comparando a qualidade da cerveja acondicionada em garrafas de PET com a tecnologia Actis® e de vidro, demonstraram não haver diferença entre os sabores dos produtos nas duas embalagens após seis meses de estocagem, tanto pelos critérios dos consumidores, quanto pelos critérios das cervejarias. As garrafas obtidas com esta tecnologia são transparentes, mas perceptivelmente amareladas, o que dificulta a seu uso na em segmentos que a transparência é necessária. Segundo a empresa, a coloração amarelada pode ser mascarada por pigmentação âmbar e verde.

Shirakura e colaboradores [59] pesquisaram as aplicações de filmes DLC em embalagem de PET. Nesse estudo, a técnica de PECVD foi empregada para depositar filmes de a-C:H na superfície interna de garrafas PET, os quais exibiram excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e dióxido de carbono, quando comparados com garrafas não tratadas. Ainda nesse estudo cita-se uma outra tecnologia desenvolvida por Kirin, em cooperação com a Samco International. Essa tecnologia, denominada de Kirin-DLC, foi também baseada na técnica de PECVD onde o processo de deposição foi realizado diretamente na superfície interna da garrafa PET. A primeira etapa do processo foi fazer vácuo no interior da mesma, a seguir, uma fonte de RF (13,56 MHz) foi aplicada para gerar o plasma enquanto gás acetileno era injetado, favorecendo a geração de íons e radicais para deposição da camada DLC [59].

Apesar desses estudos, existem poucos relatos na literatura [7,8] que relacionem a influência do contato com líquidos simulantes de alimentos nas características e propriedades dos filmes de a-C:H após os mesmo serem submetidos a um ensaio de envelhecimento acelerado.

A utilização de filmes finos de a-C:H no revestimento interno de embalagens de PET reciclado mostrou-se, em diversos estudos [7,8], apresentar-se como uma barreira aos processos de migração de contaminantes. Isto indica, portanto, que filmes de a-C:H podem ser empregados em embalagens de PP com o intuito de melhorar as suas propriedades de barreira a gases.

### **2.5.1. Processos a plasma para tratamento superficial e obtenção de filmes de a-C:H tipo DLC e PLC**

A palavra plasma é originada do grego  $\pi\mu\gamma\alpha\sigma\mu\alpha$ , que significa alguma coisa fabricada ou moldada. O termo plasma foi primeiramente utilizado por Langmuir em 1929 para descrever gases ionizados [60,61]. Um gás ionizado é formado, principalmente de partículas de carga positiva e negativa em tal proporção que a carga elétrica total é nula [62]. O processo de ionização pode ser definido como sendo o processo de remoção de um ou mais elétrons de uma partícula gasosa [70].

O estado plasma pode ser encontrado naturalmente ou criado artificialmente em laboratório. Estima-se que 99% das substâncias do universo apresentam-se no estado plasma. As estrelas do universo incluindo o sol, os relâmpagos durante trovoadas, o fenômeno da Aurora Borealis são exemplos de plasma natural. O estado plasma também pode ser criado artificialmente em laboratório por meio do aumento da energia das partículas contida na matéria, independentemente da fonte de energia utilizada. Portanto, pode-se utilizar fonte de energia mecânica, térmica, química, radiante, nuclear e elétrica para se criar plasma [62,63], sendo esta última a mais utilizada.

Plasmas são freqüentemente referidos como descargas gasosas, isto se deve ao fato de que a maneira mais comum de criá-los é submetendo um gás, à baixa pressão, a um campo elétrico, que pode ser contínuo ou alternado. Entretanto o plasma, também chamado de descarga gasosa luminescente, (*glow discharge*), pode ser obtido aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos na presença de um gás à baixa pressão. Esse campo elétrico produz uma determinada densidade de elétrons que são acelerados ganhando energia cinética. Os elétrons então colidem com as partículas do gás transferindo-lhes energia, podendo ocorrer a ionização, excitação ou dissociação destas partículas. Essas colisões podem ser classificadas como elásticas e inelásticas. Colisões entre elétrons e partículas pesadas que não deixam estas em um estado excitado são chamadas de elástica, significando que durante a colisão elástica os elétrons não transferem energia, mas alteram a sua direção de movimento sem uma significativa alteração na sua energia cinética. Colisões entre elétrons e

partículas pesadas que deixam estas em um estado excitado são chamadas de inelástica, portanto, durante a colisão inelástica as partículas pesadas ganham energia potencial [62,63,64].

Um sistema capaz de gerar plasma consiste basicamente de um gás inerte, um reator, uma bomba de vácuo e uma fonte de energia. Os plasmas empregados em processos de deposições são geralmente denominados de plasmas frios, ou também como plasmas de descarga luminescente ou ainda plasmas não térmicos. Esse tipo de plasma caracteriza-se pelo intervalo de pressões de 0,1 e 10 mTorr, concentração de elétron entre  $10^8$  a  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  e a energia cinética média dos mesmos de 1 a 10 eV [65,66].

Um sistema típico de tratamento de superfície e deposição de filmes de a-C:H através de descarga luminescente de baixa frequência é mostrado na Figura 16 [67].

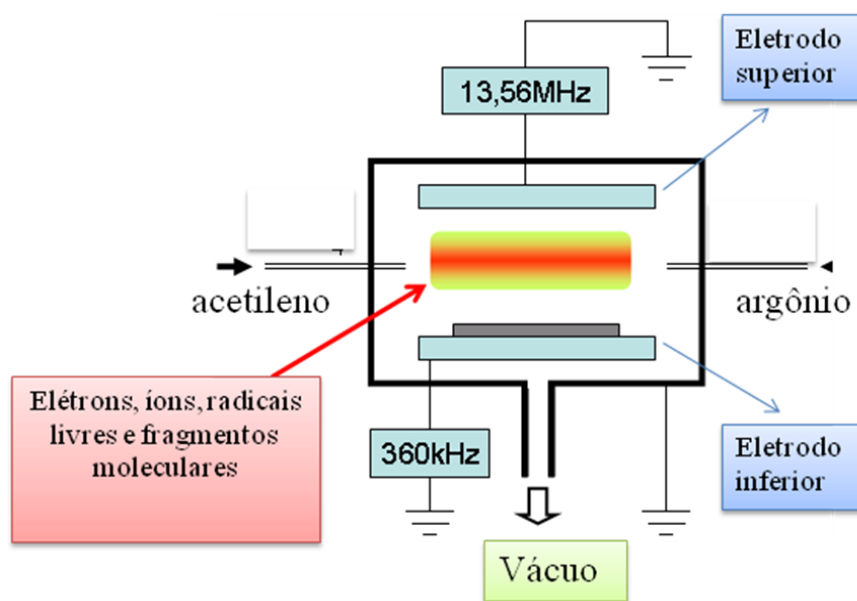


Figura 16: Componentes usados no tratamento de superfície e deposição a plasma [67].

Como já destacado, os elétrons livres do plasma são acelerados pelo campo elétrico aplicado entre os eletrodos aumentando assim a sua energia. Como as espécies geradas (elétrons, radicais livres e espécies em estado excitado e íons) são muito reativas entre si, e com a superfície exposta ao

plasma, a deposição de um filme fino é favorecida. Entretanto, sucessivas dissociações e recombinações podem ocorrer na fase gasosa antes que tais espécies sejam depositadas. O processo de fragmentação molecular dos gases envolvidos resulta na reestruturação do material cada vez que uma espécie do plasma chega à superfície, de modo a ser incorporada ao filme. Espécies pequenas são mais facilmente acomodadas na estrutura que espécies de alta massa molar [5,66].

Segundo Chan [5] e Costa [68] o interesse industrial pelos processos de deposição por plasma se deve à importante modificação superficial conseguida na superfície dos materiais através de tal processo. Uma vez realizada a modificação da superfície do material, é possível aumentar o seu campo de aplicabilidade (versatilidade), o que implica em uma série de vantagens as quais podem ser descritas como:

- ✓ A modificação ocorre apenas superficialmente;
- ✓ Espessura da camada pode variar de ângstrons;
- ✓ O tipo de modificação química na superfície polimérica depende da escolha do gás;
- ✓ A modificação é bastante uniforme em toda a superfície;
- ✓ Não gera agentes nocivos ao meio ambiente.

Porém alguns fatores também podem ser considerados como desvantagens para o processo, tais como:

- Os tratamentos a plasma devem ser feitos a vácuo. Essa exigência requer um custo de operação alto;
- Os parâmetros desenvolvidos para um sistema geralmente não são os mesmos para outro;
- Os processos de deposição por plasma são bastante complexos por causa da sua composição e das várias possibilidades que podem levar à incorporação de um átomo ou grupo funcional específico. Por isso, é difícil conseguir uma boa compreensão das interações entre o plasma e a superfície [5].

A deposição pode ser realizada pelo processo PECVD que tem sido extensivamente utilizado para produzir filmes a partir de compostos orgânicos [69], organometálicos [70] e inorgânicos [71] diversos [72,73,74].

### ***2.5.2. Plasma de oxigênio para modificação superficial***

A aplicação do PP revestido com filme fino de a-C:H como embalagem para alimentos só será vantajosa se este revestimento apresentar uma boa aderência ao substrato, o que garantirá a efetiva barreira de proteção ao alimento. Entretanto, o PP é um material que possui baixa energia de superfície e baixa adesão, o que o torna inadequado para uma série de aplicações, limitando, portanto, uma utilização industrial mais ampla [76].

O tratamento com plasma de oxigênio é capaz de modificar as propriedades físicas e químicas superficialmente (da ordem de nanômetros) do material sem provocar danos e alterações ao volume. Esse tratamento confere ao material um aumento de adesão e molhabilidade na área onde foi tratada.

Dentre as várias técnicas têm-se os tratamentos químicos, tratamento de chama ou térmico, irradiação de fótons, feixes de íons, plasma por descarga corona e plasma de oxigênio. Das técnicas citadas, o plasma de oxigênio e por descarga corona são os que apresentam maiores vantagens devido a simplicidade, rapidez e baixa produção de resíduos, sendo portanto, os mais aplicados industrialmente. No tratamento com plasma de oxigênio e por descarga corona são gerados íons, elétrons, radicais livres e espécies excitadas que podem interagir com a superfície do material introduzindo grupos polares na superfície e conseqüentemente, melhorando a molhabilidade e propriedades de adesão desses materiais [79].

As mudanças na adesão e na molhabilidade produzidas pelo plasma de oxigênio são freqüentemente atribuídas à formação na superfície de grupos químicos funcionais tais como: C=O, C-O, -OH, entre outros. Esses grupos químicos são incorporados via mecanismos de oxidação superficial e elevam a polaridade da superfície destes materiais, tornando-os mais susceptíveis à cobertura por filmes, tintas e outros revestimentos [75].

De acordo com a literatura [76], a oxidação superficial do PP durante o tratamento a plasma ocorre via mecanismo de radical livre. Este mecanismo envolve oxigênio como espécie reativa, mas outras possibilidades existem para a introdução de grupos contendo oxigênio na superfície, ou seja, óxidos de nitrogênio através de reação com o ozônio, água entre outros.

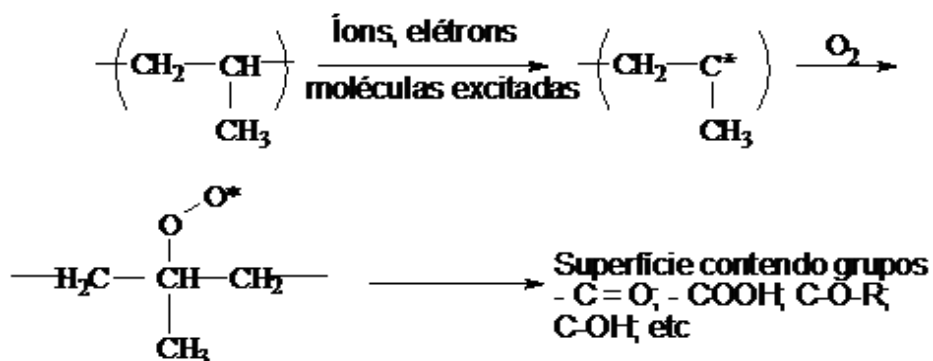


Figura 17: Mecanismo de oxidação superficial do PP [73].

Segundo Cruz e colaboradores [77] os filmes de a-C:H apresentam baixa aderência aos substratos poliméricos. Um tratamento prévio dos mesmos com plasma de oxigênio deve ser realizado para evitar seu descolamento. Segundo os autores, um considerável aumento da adesão de filmes de a-C:H em PET é verificado quando realizado um tratamento prévio com plasma de oxigênio por um tempo de 2,5 minutos.

Um estudo recente feito por Lopez [78] mostrou que foi possível fazer a modificação superficial de filmes de polipropileno tornando sua superfície parcialmente hidrofílica através do tratamento por PECVD de baixa pressão utilizando como precursores os gases oxigênio/metano em uma proporção de 80/20. As análises de difração de raios X (DRX) e a espectroscopia de fotoelétrons (XPS) comprovaram a modificação superficial devido ao aparecimento de grupos oxigênio na superfície do PP. A microscopia de força atômica (AFM) indicou um aumento na rugosidade média da superfície.

Mohammed e Alain [79] observaram uma possível alteração na estrutura do polipropileno a um nível mais “profundo” e não superficial. Como sabemos o tratamento a plasma chama a atenção industrial devido à sua capacidade de



modificar apenas algumas camadas a nível atômico do material. Entretanto, esse estudo mostra que, para polímeros, é necessário cautela, pois as altas potências dos reatores de plasma, o tempo e a absorção ultravioleta no vácuo pode causar alterações nas propriedades mecânicas do polipropileno.

Moosheimer e Bichler [80] estudaram as influências do tipo de processamento e de um pré-tratamento a plasma de oxigênio na melhoria das propriedades de barreira de embalagens de polipropileno. O objetivo do estudo foi avaliar a ocorrência de modificação superficial em amostras de PP processada de diferentes formas. Cada amostra foi tratada de forma igual com plasma de oxigênio. Os resultados de AFM indicaram que o pré-tratamento modificou a topografia do polipropileno. Os resultados de XPS e ângulo de contato comprovaram a incorporação de átomos de oxigênio a superfície. O estudo mostra que em embalagens que foram tratadas com plasma de oxigênio, além de aumentar a adesão, houve um aumento nas propriedades de barreira a oxigênio e vapor de água. Os autores atribuem essa melhoria nas propriedades de barreira ao fato de, o tratamento a plasma de oxigênio deixar a superfície da embalagem mais lisa. Com a superfície mais uniforme, a deposição da camada seguinte vai acontecer de forma mais homogênea. Essa homogeneidade camada por camada, só é possível em substratos que apresentam uma superfície com baixo valor de rugosidade. Como resultado, tem-se um filme de a-C:H com menor números de defeitos. Devido ao menor número de defeitos na camada de revestimento (filme de a-C:H), uma menor quantidade de oxigênio pode se propagar através do sistema polímero-filme, diminuindo portanto, a permeabilidade ao oxigênio e vapor de água do polipropileno clarificado.

### 3. OBJETIVOS

---

Esta dissertação teve como objetivo principal estudar a viabilidade de utilização do PP clarificado recoberto com filme de carbono amorfo hidrogenado pelo processo PECVD. Para isso têm-se também como objetivos específicos:

- a) Caracterizar químicamente os filmes de a-C:H por: IRRAS e Raman.
- b) Avaliar a modificação superficial do polímero promovida pelo plasma de oxigênio por meio das técnicas de: AFM, FT-IR e ângulo de contato. Também, avaliar a adesão do filme de a-C:H antes e após a modificação superficial pelo teste da fita adesiva.
- c) Estudar o comportamento do filme de a-C:H depositados sobre o PPc quando em contato com líquidos simulantes de alimentos e temperatura.
- d) Avaliar as propriedades de barreira a vapor de água das amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H tipo DLC e PLC através de ensaios de permeação.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1. Delineamento do trabalho

O desenvolvimento das atividades experimentais desta dissertação foi realizado em quatro etapas. Na primeira etapa foi realizado a caracterização química dos filmes de a-C:H e medida a taxa de deposição dos mesmo sob diferentes condições de deposição. Para isso, realizou-se as deposições em substrato de silício e a medida da espessura dos filmes foi realizada por perfilometria. As Espectroscopias (IRRAS) e Raman foram empregadas para determinar os tipos de estruturas químicas formadas para cada Condição de deposição, caracterizando, a partir desses dados, identificar qual Condição resulta na formação de estruturas tipo DLC e PLC. Nesta etapa os filmes de a-C:H foram depositados em substrato de silício polido para facilitar a análise de IRRAS e Raman, uma vez que este substrato é altamente refletor e por isso permite uma amplificação do sinal durante as análises de espectroscopia. A Figura 18 apresenta um fluxograma da primeira etapa do trabalho.

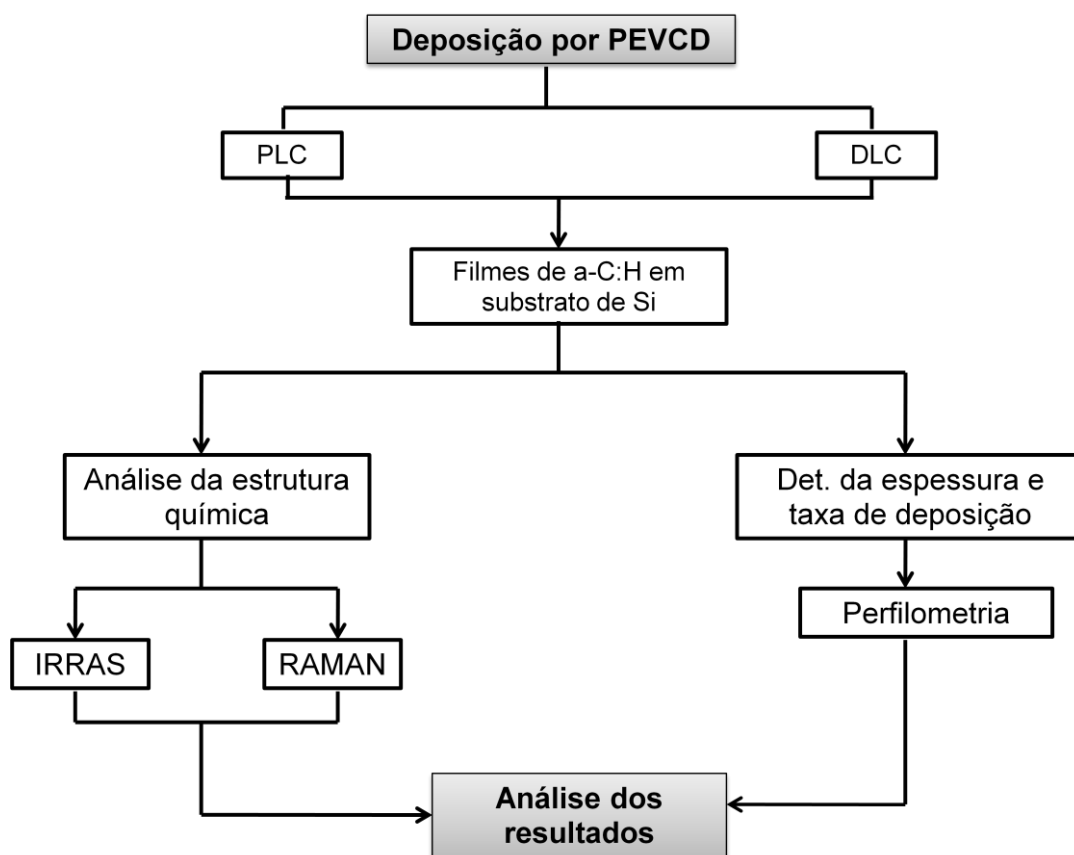


Figura 18: Fluxograma da primeira etapa do dissertação.

A segunda etapa da dissertação consistiu em realizar um tratamento superficial com plasma de oxigênio no polipropileno clarificado para melhoria da adesão dos filmes de a-C:H no polímero. Para isso, foram confeccionados filmes termoprensados de PP clarificado a partir de *pellets* da resina Prisma 2400. Para verificar as alterações químicas que ocorrem na superfície do PPc antes e após o tratamento com plasma de oxigênio, foi realizada a análise de FT-IR seguida da análise de ângulo de contato. As alterações topográficas foram avaliadas por AFM e por fim, para avaliar a aderência dos filmes de a-C:H antes e após o tratamento com plasma de oxigênio na superfície do PPc, foram realizadas análises de adesão pelo teste da fita adesiva. Para tanto, foram confeccionados filmes DLC e PLC com três diferentes espessuras.

A Figura 19 apresenta um fluxograma da segunda etapa do trabalho.

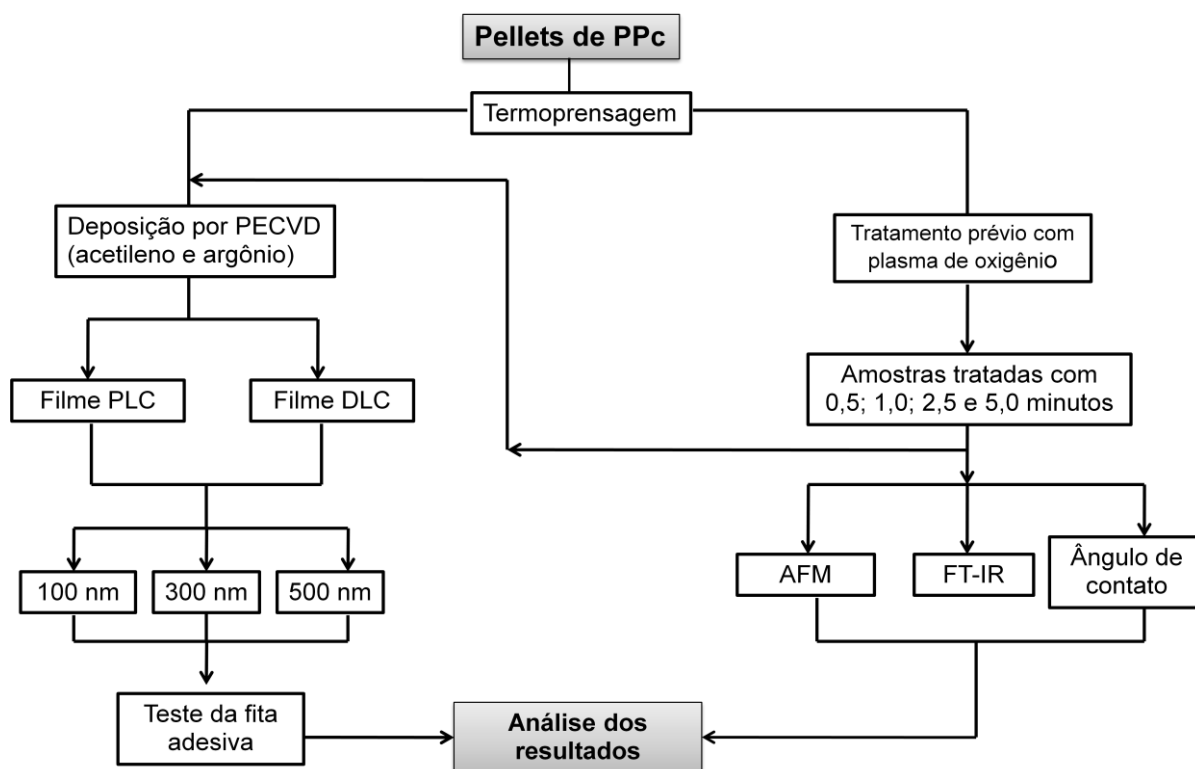


Figura 19: Fluxograma da segunda etapa do trabalho.

Na terceira etapa do trabalho, com o intuito de simular o tempo de prateleira de uma embalagem e o contato com líquidos simulantes de alimentos, as amostras de PPc recobertas com a-C:H tipo PLC e DLC, em três espessuras diferentes, foram submetidas a um ensaio de envelhecimento térmico acelerado. A adesão dos filmes de a-C:H foi avaliada empregando análises de MEV e o teste da fita adesiva. Análises de ângulo de contato foram realizadas antes e ao final do ensaio para avaliar possíveis modificações químicas ocorridas durante o contato do filme de a-C:H com os líquidos e a temperatura. O fluxograma, representado pela Figura 20, apresenta o esquema do ensaio de envelhecimento térmico acelerado.

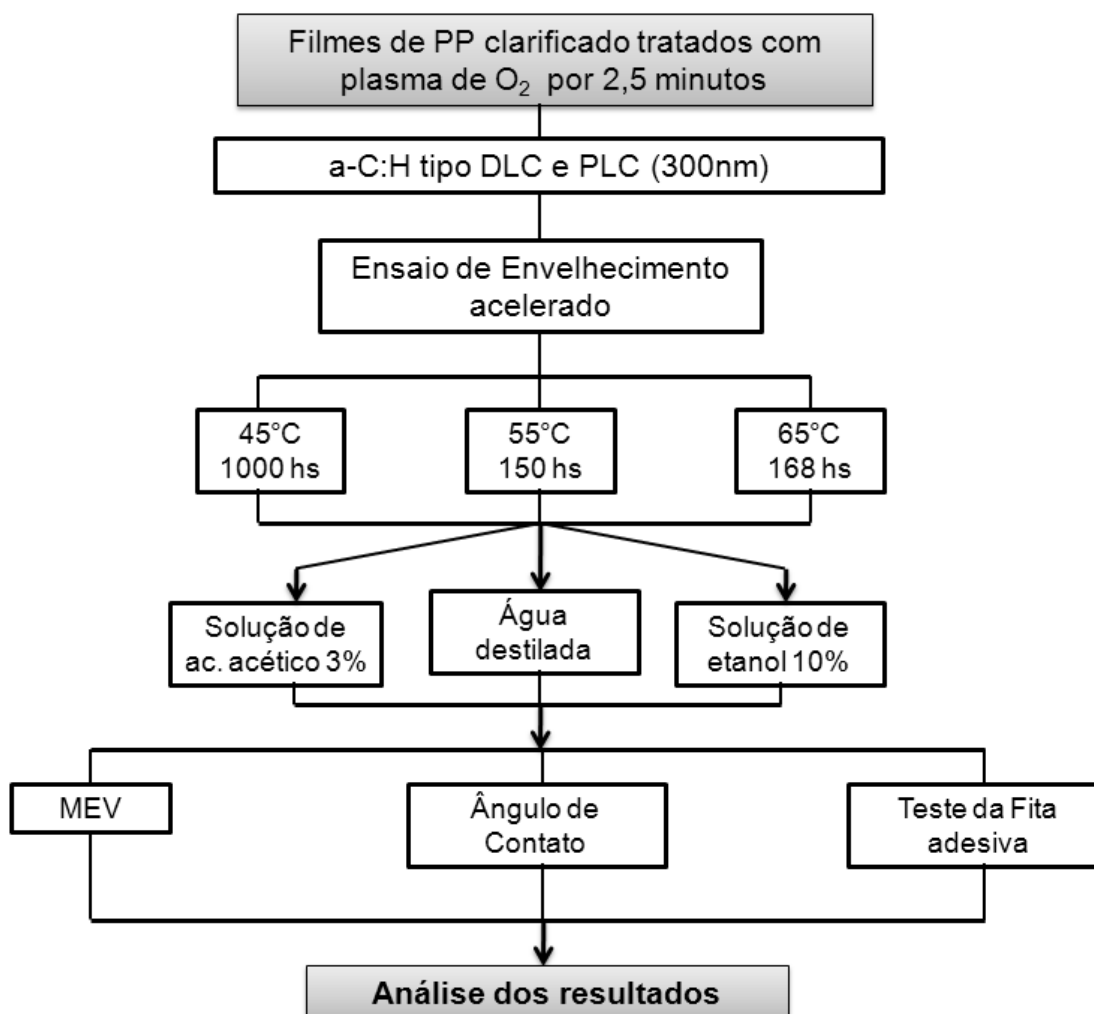


Figura 20: Fluxograma do ensaio de envelhecimento térmico acelerado e imersão em líquidos simulantes .

Ainda, durante o ensaio de envelhecimento acelerado, foi realizado um ensaio similar a este com as amostras submetidas à temperatura de  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1200 horas em contato com etanol a 10% e ácido acético a 3%. Este ensaio teve como objetivo verificar a possível influência da Tg do PP no desprendimento dos filmes de a-C:H. Ao final foi analisada a adesão, pelo teste da fita adesiva e os resultados foram comparados com os demais resultados de adesão.

Na quarta etapa, com o objetivo de avaliar as propriedades de barreira do PPc recoberto com a-C:H com fases DLC e PLC, com três espessuras diferentes (100, 300 e 500 nm), foi realizado o ensaio de permeação ao vapor de água. O Fluxograma representado na Figura 21 apresenta a última etapa da dissertação.

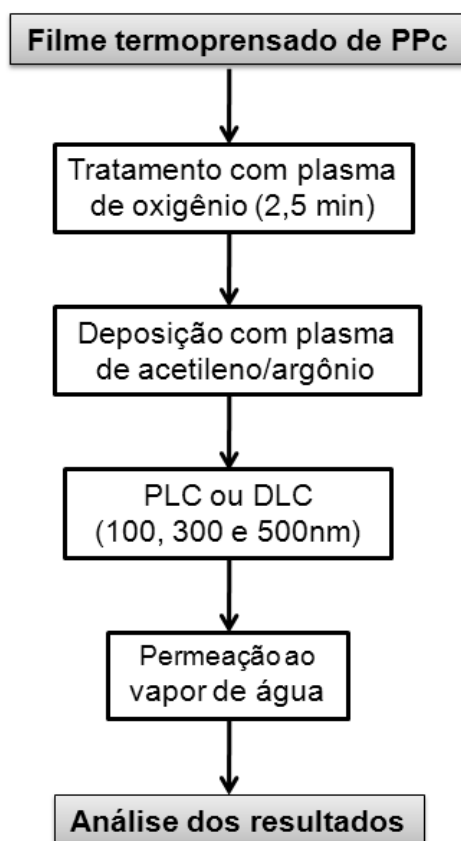


Figura 21: Fluxograma referente ao ensaio de permeação.

#### 4.2. Materiais utilizados

Foi utilizado o polipropileno virgem clarificado, com nome comercial Prisma 2400<sup>®</sup>, fornecido pela Braskem. Essa resina é um PP copolímero randômico de propeno e eteno, de médio índice de fluidez, indicada para o processo ISBM. Esse produto possui baixa transferência de odor e sabor. Suas principais propriedades físico-químicas estão representadas na Tabela 04 [81].

Tabela 04: Propriedades gerais da resina Prisma 2400 [81].

<b>Propriedades</b>			
	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Índice de Fluidez (230°C/2,16 Kg)	D 1238	g/10 min.	20
	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,902
Módulo de Flexão secante a 1%	D 790	GPa	0,9
Resistência à tração no Escoamento	D 638	MPa	28
Alongamento no Escoamento	D 638	%	16
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	71
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	38
Resistência ao Impacto Izod a -20°C	D 256	J/m	16
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	74
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	47
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	127
Opacidade <sup>b)</sup>	D 1003	%	12

<sup>a)</sup> Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101;  
<sup>b)</sup> Em placa de 1 mm de espessura.

Foram utilizados para o processo de deposição os gases de alta pureza (White Martins) argônio (99,99%), acetileno (99,8%) e oxigênio (99,9%).

### 4.3. Métodos e Procedimentos

#### 4.3.1. Desenvolvimento do filme de a-C:H



#### 4.3.1.1. Deposição dos filmes de a-C:H

Na etapa inicial do trabalho, foi desenvolvido um estudo prévio da deposição dos filmes de a-C:H. Para elaboração do mesmo foi utilizado um sistema de PECVD da Vacutec® Plasma Systems, pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). O sistema PECVD consiste, basicamente, de uma câmara de vácuo onde o plasma de descarga luminescente é produzido. Juntamente com o sistema de vácuo, tem-se um sistema de alimentação dos gases à câmara, uma fonte de tensão elétrica de radiofrequência (13,56 MHz e 300 W de potência máxima) para geração do plasma e um medidor de pressão. Foram realizadas deposições com as pressões de 0,5 e 1,5 Torr e potência da RF de 70 W. A Figura 22 mostra sistema completo do PECVD utilizado nesta dissertação.

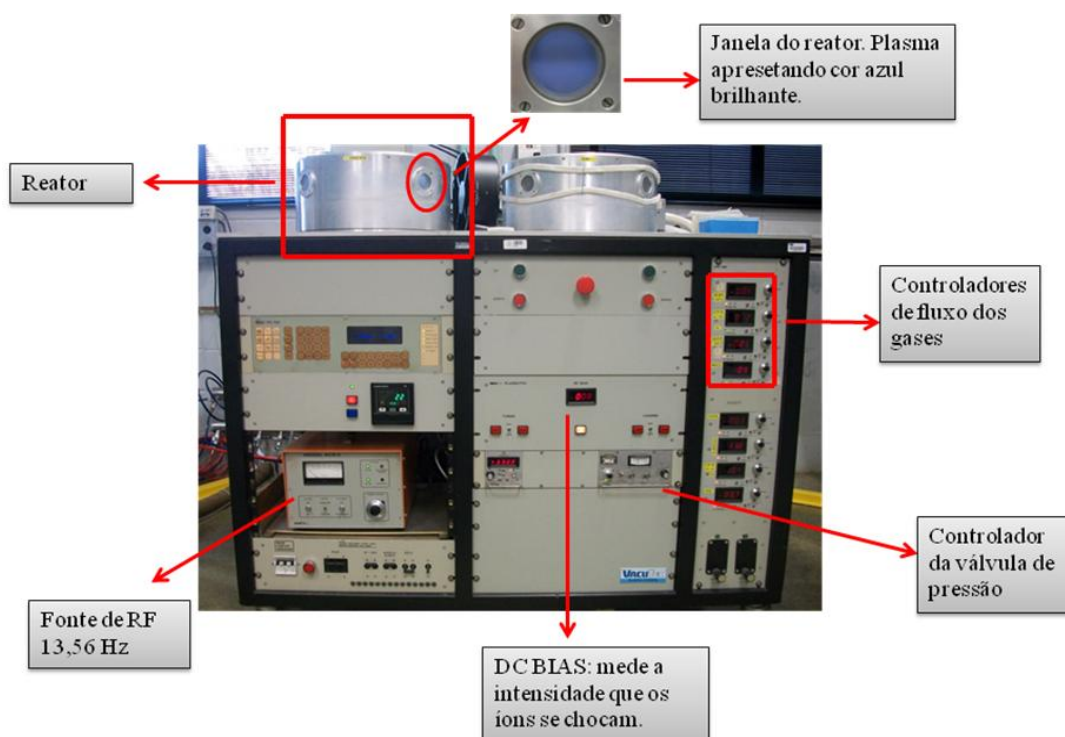


Figura 22: Equipamento de PECVD do Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

Foram utilizados fluxos de acetileno ( $F_{C_2H_2}$ ) e argônio ( $F_{Ar}$ ), nas proporções: 50/100 e 75/100 sccm, com pressões de 1,5 e 0,5 Torr, respectivamente; as

quais, nesta dissertação serão referidas como PLC e DLC, como mostra a Tabela 05.

Tabela 05: Nomenclatura das amostras de a-C:H.

Nomenclatura	Descrição
PLC	Filme de a-C:H obtido a partir da deposição por PECVD seguindo o seguinte parâmetro: 50 sccm de acetileno; 100 sccm de argônio e 1,5 Torr de pressão.
DLC	Filme de a-C:H obtido a partir da deposição por PECVD seguindo o seguinte parâmetro: 75 sccm de acetileno; 100 sccm de argônio e 0,5 Torr de pressão.

Estes parâmetros, indicaram em outro estudo [6] a formação preferencial de estruturas tipo PLC e DLC, respectivamente.

Uma vez que os filmes em estudo são extremamente finos, da ordem de nanômetros, o uso de técnicas convencionais de análise por infravermelho seria dificultada devido às intensidades das bandas serem relativamente baixas. Como a análise é realizada nos filmes depositados em um substrato altamente refletor (silício) ocorre uma amplificação do sinal, permitindo uma melhor identificação das bandas em estudo [82]. A deposição dos filmes de a-C:H foi realizada em substrato de silício polido, cortados em pequenos pedaços de aproximadamente 1,5 x 1,5 cm. Para evitar impurezas e contaminantes que poderiam prejudicar o processo de deposição, as amostras foram sempre manipuladas com o uso de uma pinça.

#### 4.3.1.2. Medida de espessura e taxa de deposição

A técnica de perfilometria analisa a espessura do material por meio de uma ponta móvel que varre a superfície da amostra em uma determinada direção. A ponta realiza uma força vertical para baixo de forma que é capaz de coletar

deslocamentos verticais referentes a alterações morfológicas do material, ou seja, as variações da altura de sua superfície.

A taxa de deposição foi determinada a partir das espessuras das amostras, pela razão  $d/t$ , onde  $d$  e  $t$  são a espessura do filme de a-C:H e o tempo de deposição, respectivamente.

As espessuras dos filmes de a-C:H foram obtidas utilizando-se o perfilômetro modelo Dek Tak3 Surface Profiler, da marca Veeco do LMF no LNLS. Para tornar possível a medida de espessura dos filmes foi necessário fazer um ponto com caneta (marcador para retro projetor) na superfície do substrato antes da deposição por plasma. Após a deposição, os mesmos foram removidos com acetona, criando-se dessa forma um degrau, adequado para a análise. A Figura 23 ilustra a metodologia empregada.

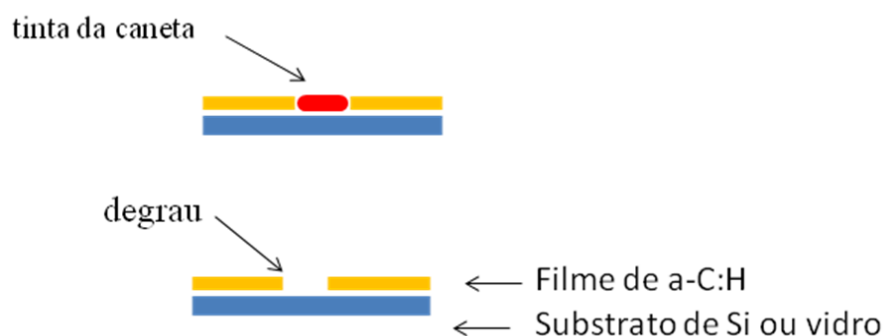


Figura 23: Ilustração da formação de um degrau após a remoção da tinta da caneta para a medição da espessura.

As análises foram efetuadas em duplicata com varredura de 600  $\mu\text{m}$  e tempo de 7 segundos cada.

#### 4.3.1.3. Análise da estrutura química

Dentre as técnicas de espectroscopia a IRRAS e o espalhamento Raman são considerados umas das mais interessantes, devido principalmente ao grande número de informações que elas oferecem, não serem destrutivas e poderem ser realizada *in situ* e na presença de gases ou líquidos [83]. A espectroscopia no

infravermelho e o espalhamento Raman são freqüentemente utilizados para a determinação da composição química ou grupos funcionais de filmes finos de carbono amorfo [83].

A análise de IRRAS foi realizada com o objetivo de caracterizar quimicamente a estrutura do filme de a-C:H. Segundo Robertson [52] as diferentes estruturas dos filmes de a-C:H (tipo PLC ou DLC) possuem bandas distintas e características no espectro de infravermelho. As análises de IRRAS foram realizadas no Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Utilizou-se o equipamento Bomem MB, modelo-MB-101 com acessório de reflexão especular da SPECAC com ângulo de incidência de 70°, luz p-polarizada. A resolução foi de 4 cm<sup>-1</sup> e faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>

Por outro lado, a espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais contendo carbono identificando os tipos de ligações e hibridizações que as compõem, ou seja, fornece informações a respeito da proporção entre as ligações sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> além de ser uma técnica não destrutiva e mais sensível quando comparada a IRRAS [84,85]. Nesta etapa do trabalho, portanto, a análise de Raman foi utilizada para auxiliar a caracterização química dos filmes de a-C:H.

Na maioria nos materiais carbonosos os espectros Raman exibem picos na região entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>, segundo Robertson [86], nas análises de Raman em filmes tipo DLC o espectro geralmente é composto pela sobreposição de curvas gaussianas denominadas bandas D (desordem) e G (grafite), seus centros encontra-se, aproximadamente, nos números de onda 1350 e 1580 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Cabe ressaltar ainda, que a posição da banda G está associada ao grau de desordem das ligações sp<sup>2</sup> cujo aumento pode deslocar o pico para números de onda menores. E também, um deslocamento do pico da banda D para comprimentos de ondas também menores indicam um aumento de ligações sp<sup>3</sup> na estrutura.

As medidas de Raman foram executadas no Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) do Instituto de Física da Unicamp (IF). Utilizou-se o equipamento Raman Jolin Yvon, modelo T6400 acoplado ao *laser* Cyntian Scientific com comprimento de onda do *laser* de 488 nm, e potência de 8 mW. As medidas foram feitas com 2 aquisições de 60 segundos cada uma.

### **4.3.2. Estudo da modificação superficial do PPc por plasma de oxigênio**

Como os filmes de a-C:H apresentam baixa aderência aos substratos poliméricos, como destacado por Cruz e colaboradores [77], um tratamento prévio dos substratos PPc com plasma de oxigênio foi empregado para melhorar a adesão do filme de a-C:H no polímero. Portanto, foi realizado um tratamento prévio com plasma de oxigênio. Este tratamento pode promover alterações superficiais químicas e topográficas e tem como principal finalidade aumentar a aderência do filme na matriz de polipropileno, pois os filmes depositados por PECVD apresentam tensão residual elevada o que pode acarretar em descolamento dos mesmos. Assim, as alterações químicas, que ocorreram foram verificadas por meio de medidas de ângulo de contato e análises de FTIR e a topografia da superfície tratada e não tratada por AFM. A influência desse tratamento com plasma de oxigênio na aderência (ancoramento mecânico) do filme foi realizada pelo teste da fita adesiva.

#### **4.3.2.1. Tratamento com plasma de oxigênio**

Para realização do tratamento prévio com plasma de oxigênio utilizou-se o mesmo equipamento descrito no Item 4.3.1 empregando-se fluxo de O<sub>2</sub> de 49 sccm, potência de 70 W e pressão de 0,5 Torr, com tempo de exposição das amostras de PP clarificado ao plasma de 0, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 minutos. As amostras foram previamente submetidas a um processo de limpeza com acetona e água deionizada e secagem ao ambiente.

#### **4.3.2.2. Deposição do filme de a-C:H em polipropileno clarificado**

Realizou-se a deposição dos filmes de a-C:H em filmes termoprensados de PP clarificado circulares com aproximadamente 5 cm de diâmetro e com espessura de 25 a 60 micrômetros. Foram depositados filmes de 100, 300 e 500

nanômetros, com base na taxa de deposição de cada parâmetro/Condição estabelecida na Tabela 05.

Para a confecção dos filmes termoprensados, utilizou-se uma termoprensa hidráulica manual, com capacidade de 5 toneladas adaptada com resistências elétricas para aquecimento da base inferior e superior.

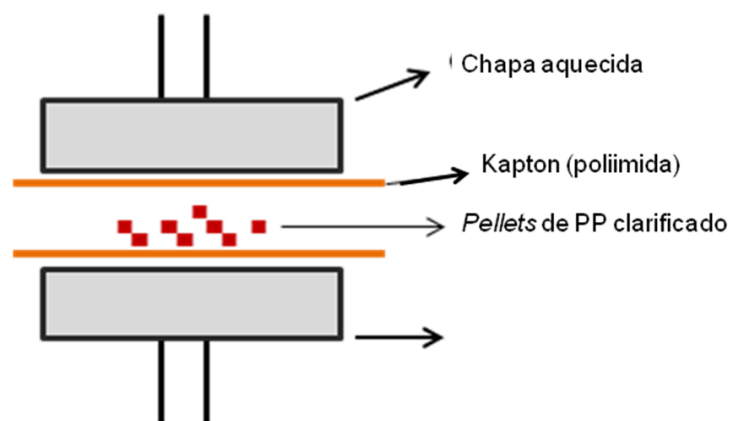


Figura 24: Esquema da disposição do conjunto para a produção de filmes.

A temperatura superior e inferior foi fixada em 185°C e o tempo de trabalho foi de 0,5 minutos para fusão dos *pellets* (sem pressão) seguidos de 10 segundos aplicando uma pressão de uma tonelada (1,0 ton). Após aliviar a pressão, o filme foi resfriado em água a 10°C e descolado com facilidade, utilizando-se uma pinça.

Os *pellets* foram colocados entre dois filmes de poliimida, como mostrado na Figura 25. A utilização desta película é importante para evitar a adesão entre as partes e melhorar a uniformidade da superfície. O Kapton (poliimida) é um filme resistente a temperaturas superiores à temperatura de trabalho (185°C).

O resultado final é um filme circular e transparente, conforme é apresentado na Figura 25.

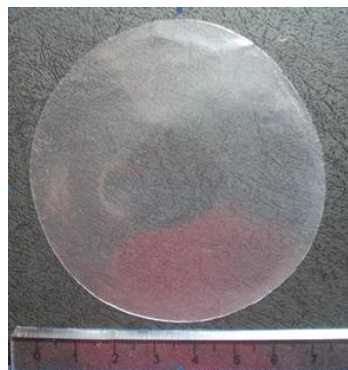


Figura 25: Filme de PPc termoprensado a partir de *pellets* da resina Prisma 2400.

#### 4.3.2.2. Análise do ângulo de contato

Para avaliar as alterações químicas ocorridas na superfície do filme de PPc termoprensado antes e após o tratamento com plasma de oxigênio foi empregado a análise de ângulo de contato. Essa medida é muito sensível à polaridade da superfície do material em estudo. O método consiste em colocar uma gota de água destilada sobre a amostra calculando-se o ângulo ( $\theta$ ) formado entre a superfície da gota do líquido com a superfície do substrato a ser caracterizado. O ângulo de contato, assim estabelecido pode ser definido como a linha tangente do ponto de contato da gota com a superfície, sendo seu valor dependente da energia superficial da amostra e da tensão superficial do líquido. No momento em que a gota repousa sobre a superfície se estabelece um equilíbrio entre líquido e a superfície em qualquer ponto do limite de 3 fases onde se encontra o sólido, o líquido e vapor, como mostra a Figura 26.

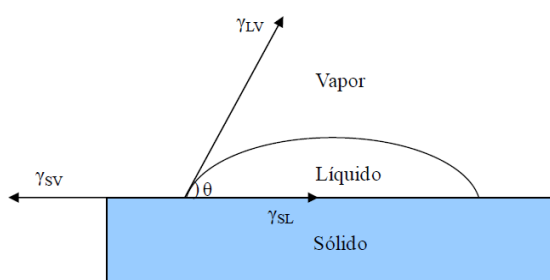


Figura 26: Ângulo de contato formado entre uma gota e uma superfície plana [87]. O ângulo estabelecido ( $\theta$ ) é calculado pela Equação 10.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial líquido em equilíbrio com seu vapor saturado,  $\gamma_{SV}$  a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor saturado do líquido e  $\gamma_{SL}$  a tensão interfacial entre o sólido e o líquido.

Desta forma a tendência para um líquido se espalhar ou molhar a superfície de um sólido aumenta quando o ângulo de contato diminui assim, o ângulo de contato representa uma medida inversa do espalhamento ou molhabilidade [87].

Um ponto a se destacar é que a medida de molhabilidade depende do líquido selecionado e da interação da rugosidade superficial do sólido. Por isso esse líquido deve reunir algumas características como, ser pouco volátil, pouco viscoso, não ser tóxico e nem atacar ou reagir quimicamente com a superfície.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em equipamento de marca Tantec Half-Angle™ na UFABC. O líquido utilizado foi água destilada e deionizada e o ângulo de contato foi medido em triplicata. Foram analisadas amostras de PPc tratadas com plasma de oxigênio durante 0, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 minutos.

#### 4.3.2.3. Análise de infravermelho

A análise por FTIR foi realizada em filmes de PPc termoprensados, conforme já foi indicado anteriormente, em equipamento de marca Varian, modelo Varian 660-IR. Obteve-se a linha de base (*background*) com 32 varreduras e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução na faixa de comprimento de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . A partir dos espectros determinou-se os índices de carbonila (IC) do polímero como a razão entre a área do pico em absorvância referente a carbonila (em 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) e a área do pico em absorvância da referência (2720  $\text{cm}^{-1}$ ). Este procedimento visa eliminar a influência das diferentes espessuras dos filmes, sendo utilizados como picos de referência os centrados em 2720  $\text{cm}^{-1}$  para polipropileno, que por sua vez está relacionado às vibrações moleculares angular do grupo CH e axial do grupo  $\text{CH}_3$  como sugerido em outras referências [88,89].

Todas as medidas foram realizadas em triplicata e seus respectivos desvio-padrão foram devidamente calculados.

#### 4.3.2.4. Análise de microscopia de força atômica

A superfície do polímero tratado e não tratado com plasma de oxigênio foram avaliadas por AFM. O princípio básico desta técnica consiste nas forças da atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha da ordem de



nanômetros. Essa agulha é crescida no interior de uma haste flexível conhecida como *cantilever*. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos em três eixos x, y e z com precisão de angstroms. Durante a varredura, emprega-se também um sistema de alinhamento com feixe de *laser*, que incide sobre o *cantilever* e reflete em um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de localização para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do *cantilever* durante a varredura, permitindo a obtenção da imagem [89].

Para as análises o AFM foi operado no modo contato, ou seja, a ponta do *cantilever* é mantida a uma distância de décimos de nanômetro da superfície da amostra, com a sonda essencialmente em contato físico com a mesma. A força atuante é fortemente repulsiva, e qualquer tentativa de alterar a distância sonda-átomo resulta em deflexão do *cantilever*.

Foi utilizado o microscópio de força atômica fabricado pela Agilent Technologies - 5500 Mac Mode III da Central Multiusuário da UFABC. A varredura e escaneamento da superfície foi realizada em uma área de 10 x 10  $\mu\text{m}$ , onde foi feita a média de três subáreas selecionadas de forma aleatória.

#### 4.3.2.5. Teste da fita adesiva

Com o objetivo de avaliar a influência do tratamento prévio a plasma de oxigênio na adesão dos filmes de a-C:H, foi realizado o teste da fita adesiva nas amostras de PPc recoberta com a-C:H depositados nas duas condições: (PLC) e (DLC).

O processo de tratamento prévio com plasma de oxigênio foi realizado conforme estabelecido no item 4.3.2.1. Ao término de cada tratamento, as amostras foram submetidas ao processo de deposição do filme de a-C:H segundo a Tabela 05 (amostra PLC) com o tempo de deposição calculado para se obter filmes de 300 nm. Os ensaios de adesão foram realizados segundo a norma ASTM D 3359-90 [90]. O teste consistiu na colocação de uma fita adesiva, marca 3M-Scotch® sobre as amostras e após uma leve pressão, as mesmas foram

rapidamente retiradas. Verifica-se visualmente a retirada do filme depositado, uma vez que o mesmo apresenta coloração amarelada. Esta técnica, embora simples, é um indicativo da estabilidade mecânica dos filmes, sendo que fatores como a pressão da fita ao substrato e a velocidade de retirada da mesma devem ser o mais uniforme possível para minimizar eventuais discrepâncias entre os resultados.

#### ***4.3.3. Avaliação do desempenho dos filmes de a-C:H frente à temperatura, tempo e simulantes de alimentos***

Após realizar o estudo sobre as influências do tratamento com plasma de oxigênio, os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc previamente tratadas com plasma de oxigênio foram avaliadas segundo o seu desempenho quando expostas a tempo, temperatura e simulantes de alimentos. Este tipo de avaliação é necessário uma vez que a exposição dos filmes de a-C:H a temperaturas superiores as de uso, em tempos inferiores, promove um envelhecimento acelerado, uma vez que o tempo de vida útil da embalagem e principalmente do filme de a-C:H, deve ser de aproximadamente 6 meses. Este ensaio foi realizado baseado na norma UL 746 B. O ensaio tem por objetivo simular uma Condição de uso real em que a embalagem é exposta ao contato com algum tipo de alimento. Neste ensaio as amostras foram imersas em três líquidos simulantes especificados pela FDA: ácido acético a 3%, etanol a 10% e água destilada.

As possíveis alterações químicas que poderiam ocorrer com os filmes de a-C:H, após submetê-los ao ensaio de envelhecimento, foram analisadas por meio de ângulo de contato. Entretanto, para que seja viável o emprego destes filmes como revestimento de embalagens de PPc, é fundamental que mesmo após o contato com os líquidos simulantes de alimentos e com a temperatura, o filme permaneça com boa aderência ao substrato. Esta boa aderência garantirá que nenhum contaminante presente na resina migre para o alimento ou que nenhum ponto de descolagem do filme comprometa a barreira a gases. Para isso a análise

de aderência foi realizada monitorando os filmes antes e ao final do ensaio de envelhecimento acelerado. Com o objetivo de observar possíveis microtrincas ou microdefeitos nos filmes de a-C:H as amostras foram analisadas por MEV antes e após o ensaio. Nesta etapa, todas as análises foram realizadas para filmes de a-C:H depositados na condição estabelecida na Tabela 05, ou seja amostras PLC e DLC, com espessura de 300 nm. Foi empregado um tratamento prévio com plasma de oxigênio por 2,5 minutos utilizando  $F_{O_2}=49$  sccm e 300 W de potência na RF.

#### 4.3.3.1. Ensaio de envelhecimento térmico acelerado

Com o intuito de prever se as propriedades dos filmes depositados serão mantidas após um longo período (tempo de prateleira) utilizou-se um ensaio de envelhecimento acelerado baseado na norma UL 746 B. A Tabela 06 indica a temperatura bem como o número de horas em que as amostras ficarão expostas ao líquido simulante.

Tabela 06: Condições de tempo/temperatura para simular o envelhecimento acelerado.

	<b>Estufa 1</b>	<b>Estufa 2</b>	<b>Estufa 3</b>
Tempo de contato	1000 hs	450 hs	168 hs
Temperatura	45°C	55°C	65°C

Fonte: [7,8,91].

O envelhecimento consistiu em submeter as amostras a períodos mais curtos que os reais, expondo-as a temperaturas maiores que as de uso por meio de estufas, o que foi extrapolado para 9 meses a temperatura de 25°C, como mostra a Figura 27. Foi adotado o critério de não ocorrer o evento, que no caso seria o descolamento do filme de a-C:H.

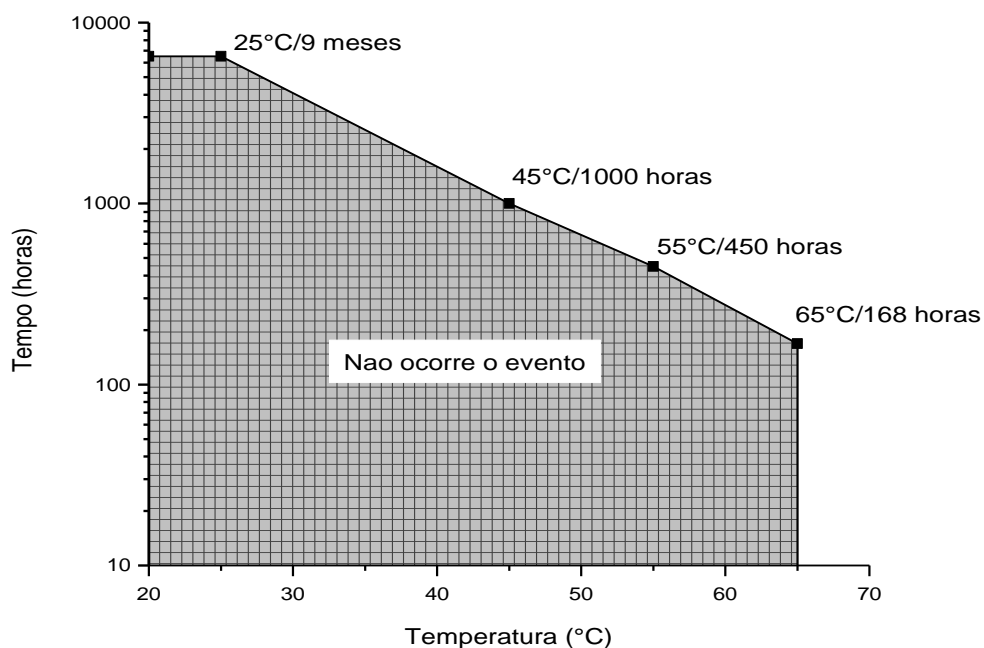


Figura 27: Tempo (horas) em função da temperatura para o ensaio de envelhecimento acelerado utilizado no estudo [8].

#### 4.3.3.2. Preparo das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado

Os filmes termoprensados de PPc tratados previamente por 2,5 minutos com plasma de oxigênio foram recobertas com filmes de a-C:H tipo DLC e tipo PLC de 300 nanômetros de espessura e posteriormente foram imersas em três líquidos simulantes especificados pela FDA [91] e submetidos, posteriormente, ao ensaio de envelhecimento térmico acelerado:

Simulante A: Solução de ácido acético em água destilada a 3%;

Simulante B: Solução de etanol em água destilada a 10%;

Simulante C: Água destilada.

A Tabela 07 apresenta a nomenclatura das amostras de PPc recoberto com filmes de a-C:H. A descrição da nomenclatura é importante pois ela será

utilizada para apresentar os resultados do ângulo de contato, teste da adesiva e MEV, realizados antes e após o ensaio de envelhecimento térmico acelerado. Nas análises de permeação a gases também será utilizada a mesma nomenclatura descrita na Tabela 07.

Tabela 07: Nomenclatura adotada para os filmes de a-C:H com fase PLC e DLC depositados em substrato de PP clarificado tratado e não tratado previamente com plasma de oxigênio.

Amostra	Descrição
DLC-300	Filmes de PPc recoberto com a-C:H tipo DLC de 300 nanômetros.
PLC-300	Filmes de PPc recoberto com a-C:H tipo PLC de 300 nanômetros.
DLC-300-O <sub>2</sub>	Filmes de PPc, tratado com 2,5 minutos com plasma de oxigênio e recoberto com a-C:H tipo DLC de 300 nm.
PLC-300-O <sub>2</sub>	Filmes de PPc, tratado com 2,5 minutos com plasma de oxigênio e recoberto com a-C:H tipo PLC de 300 nm.

#### 4.3.3.3. Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas novamente nesta etapa, no mesmo equipamento descrito anteriormente no Item 4.3.2.4. As amostras foram analisadas antes e após serem submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado para verificar possíveis alterações químicas que podem ocorrer na estrutura do filme de a-C:H após a sua exposição aos líquidos simulantes de alimentos.

#### 4.3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

Com o intuito de verificar a ocorrência de pontos de descolamento, microtrincas e microdefeitos na superfície do filme de a-C:H decorrentes do processo de deposição e do envelhecimento acelerado, e correlacionar a presença dos mesmos com as propriedades de barreira a gases, foi utilizada as imagens de MEV das amostras antes e após o término do ensaio de envelhecimento acelerado.

Utilizou-se o microscópio JEOL, modelo JSM-6460LV com uma energia de incidência do feixe de elétrons de 25 KeV e uma distância de trabalho de 15 mm.

#### 4.3.3.5. Teste da fita adesiva

Assim como o ângulo de contato, o teste da fita adesiva também foi realizado novamente nesta última etapa, nas mesmas condições descritas no item 4.3.2.5. O objetivo do teste nesta fase foi avaliar o descolamento do filme após o contato com líquidos simulantes, sendo os resultados posteriormente comparados com os obtidos por MEV.

#### **4.3.4. Análise das propriedades de barreira**

A eficiência do revestimento de a-C:H na melhoria das propriedades de barreira a gases do PPc foram avaliados por meio do ensaio de permeação a vapor de água. Essa propriedade de barreira é uma das características mais importantes para que o PPc possa ser aplicado no segmento de embalagens alimentícias. Foram ensaiados filmes DLC e PLC com diferentes espessuras (100, 300 e 500 nm).

#### 4.3.4.1. Permeação ao vapor de água

Basicamente, o ensaio de permeação a vapor de água consiste no acompanhamento gravimétrico, em balança de alta precisão, da evaporação de água destilada, armazenada em um recipiente de vidro com dimensões conhecidas, o qual fica recoberto pelo filme a ser analisado.

As amostras de PPc tratados com plasma de oxigênio por 2,5 minutos e recobertas com a-C:H com espessuras de 100, 300 e 500 nm foram avaliadas quanto à propriedade de barreira ao vapor de água segundo a norma ASTM E 96/E 96M– 05.

Para tanto, foi colocada um volume de 5 mL de água destilada no interior de um recipiente cilíndrico com diâmetro de 3,4 cm e profundidade de 1,5 cm. Todo o conjunto foi então pesado em balança analítica da marca Shimadzu modelo AW220. Em seguida todo o sistema foi deixado em dessecador, preenchido com esferas de sílica gel e levado a quase completa imersão em banho maria com temperatura controlada de 23°C.

As amostras foram recortadas em forma de círculos com o diâmetro de cerca de 3,0 cm e espessura calculada através de medidas realizadas com micrômetro digital em seis diferentes pontos da amostra, cujo resultado médio ficou na faixa de 60-70 micrômetros. O filme polimérico é colado no topo de um copo de vidro, para a colagem do filme com o copo foi utilizado cola da marca Araldite® Hobby 10 min, conforme representado na Figura 28.



Figura 28: Ilustração esquemática do ensaio de permeação a vapor de água.

A avaliação da redução da massa de água, que é proporcional à perda de água que permeia através da área efetiva do filme de a-C:H, cujo valor foi de 9,0746 cm<sup>2</sup>, foi feita pela pesagem do sistema em intervalos de 12 horas por um período de 7 dias. Os valores da taxa de transmissão de vapor de água (TVA) e permeabilidade ao vapor de água (PH<sub>2</sub>O) foram obtidos pela Equação 11 e 12.

$$P_{H_2O} = \frac{WVT \times e}{S(R_1 - R_2)} \quad \text{Equação 11}$$

$$WVT = \frac{G}{t \times A} \quad \text{Equação 12}$$

Onde, G é a variação de massa (g), t é o tempo (horas), A, é a área de permeação (m<sup>2</sup>), sendo que WVT é a taxa de transmissão de vapor de água e é dado em (g/m<sup>2</sup>h).

Obtida a taxa de transmissão de vapor de água, (WVT), emprega-se a Equação 11, onde e a espessura filme (m), S é a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg) e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> as umidades relativas do ar dentro e fora do sistema. A taxa de permeabilidade ao vapor de água é expressa em (g/m<sup>2</sup>dia) e a permeabilidade em (g.µm) / (m<sup>2</sup>.dia.mmHg) [92].

As análises foram realizadas em duplicata e o resultado obtido foi a média aritmética entre elas.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Os resultados e discussão desta dissertação foram divididos em quatro sub-itens principais. O sub-item 5.1 apresenta os resultados referentes ao desenvolvimento dos filmes de a-C:H e a sua caracterização química. No sub-item 5.2 será discutido os resultados do estudo realizado sobre a modificação superficial do PPc por plasma de oxigênio e nos sub-itens 5.3 e 5.4 serão discutidos e apresentados os resultados do ensaio de envelhecimento térmico acelerado e ensaio de permeação a vapor de água, respectivamente.

### **5.1. Estudos preliminares do desenvolvimento do filme de a-C:H e análise da estrutura química**

#### ***5.1.1. Medida da espessura e taxa de deposição***

A Tabela 08 apresenta os resultados da espessura dos filmes de a-C:H determinada por perfilometria. As medidas foram realizadas em triplicata e uma média com seus respectivos desvios padrão calculada. A nomenclatura das amostras seguiu as condições de deposição definidas na Tabela 05 (PLC) e (DLC).

Tabela 08: Espessura média dos filmes de a-C:H em função do tempo de deposição determinada por perfilometria

<b>Amostra PLC</b>			
	Tempo (minutos)	Espessura (nm)	Desvio padrão ( $\pm$ )
PLC	1,0	137,50	28,93
	2,0	222,00	10,81
	3,0	484,00	20,66
	5,0	808,00	18,77
	7,0	1200,00	45,82
	9,0	1473,33	47,26
<b>Amostra DLC</b>			
	Tempo (minutos)	Espessura (nm)	Desvio padrão ( $\pm$ )
DLC	1,0	76,73	5,64
	2,0	103,50	2,12
	3,0	218,80	5,72
	5,0	315,50	3,53
	7,0	407,00	1,40
	9,0	667,10	2,08

Os resultados da espessura em função do tempo de deposição podem ser mais bem observados na Figura 29.

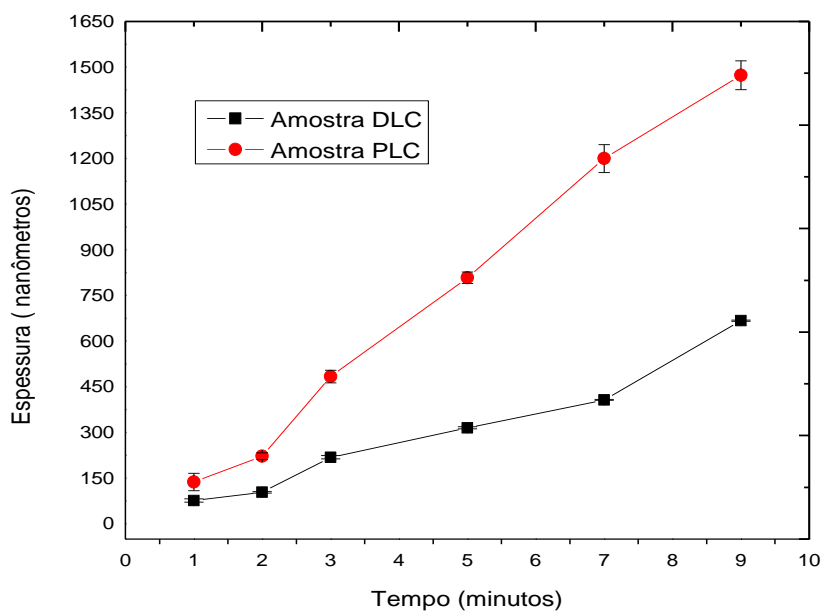


Figura 29: Medidas de espessura realizadas por perfilometria para as amostras a-C:H tipo PLC e DLC, em função do tempo de deposição.

Pode-se observar que as amostras PLC, apresentaram uma taxa de deposição de aproximadamente 151,10 nm/min e as que foram obtidas utilizando-se a DLC apresentaram uma taxa de deposição inferior de aproximadamente 66,12 nm/min. Tal fenômeno também foi observado por Ong e colaboradores [93] e segundo Robertson [52] a maior taxa de deposição é observada quando se trabalha em pressões maiores, uma vez que nestas condições o caminho livre dos íons é reduzido e portanto as espécies reativas adquirem menor velocidade, promovendo desta forma um choque com o substrato de menor intensidade, resultando, portanto, em uma maior taxa de deposição em relação à amostra DLC.

A menor taxa de deposição observada para a amostra PLC deve-se ao fato de que, em pressões menores, os íons adquirem uma maior velocidade, pois o caminho livre médio é maior. Portanto, com maior velocidade, os íons se chocam com o substrato a uma intensidade superior em relação aos íons não acelerados. Como o choque é mais efetivo, aumenta-se a energia e a probabilidade destes choques “arrancarem” camadas que antes foram depositadas, resultando em uma menor taxa de deposição.

Robertson [53] mostrou ainda, por meio, de um modelo, conhecido como modelo da sub-implantação que, essa maior energia de incidência das espécies excitadas, promove um choque mais efetivo dos íons com o substrato. Esse choque de alta energia aumenta a probabilidade do átomo de carbono penetrar nas camadas mais inferiores do filme em crescimento, durante a deposição. Desta forma, a estrutura se reorganiza localmente, possibilitando a entrada de novos átomos de carbono nos interstícios da estrutura do filme de a-C:H. Com maior quantidade de átomos de carbono se rearranjando nos interstícios da estrutura, ocorre um favorecimento e maior predominância na formação de estrutura tipo diamante (DLC).

Observa-se ainda, uma boa reprodutibilidade dos resultados devido ao baixo desvio-padrão encontrado nos resultados.

### 5.1.2. Análise da estrutura química

Com o objetivo de realizar a caracterização química dos filmes de a-C:H depositados, bem como verificar como as diferentes condições de deposição podem influenciar no tipo de estrutura de filme formado, as amostras depositadas nas duas condições estabelecidas anteriormente (Tabela 05) foram analisadas por IRRAS.

Para interpretação dos espectros utilizou-se a Tabela 09, na qual estão apresentadas as bandas características de filmes finos depositados a partir de acetileno [44].

Tabela 09: Principais bandas características de filmes de a-C:H na região do infravermelho [44, adaptado].

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Configuração
3300	sp <sup>1</sup> -CH <sub>3</sub>
3085	sp <sup>2</sup> -CH <sup>2</sup> olefínico, assimétrico
3035	sp <sup>2</sup> -CH aromático
2990-3000	sp <sup>2</sup> -CH olefínico, simétrico
2975	sp <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub> olefínico, simétrico
2955	sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> assimétrico
2920	sp <sup>3</sup> -CH <sup>2</sup> ou sp <sup>3</sup> -CH assimétrico
2885	sp <sup>3</sup> -CH <sup>3</sup> ou sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> simétrico
1480	sp <sup>3</sup> -CH <sub>3</sub> assimétrico
1450	sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub> assimétrico

Fonte: Robertson, 2002 – adaptado

Muitos trabalhos destacam que os filmes de a-C:H com fase PLC exibem bandas características no comprimento de onda compreendido entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> [44,94,95,96]. Desse modo, foram obtidos os espectros para as amostras de filmes de a-C:H depositados nas Condições PLC e DLC, em substratos de silício,

por PECVD, destacando essa região de comprimento de onda, conforme mostra a Figura 30.

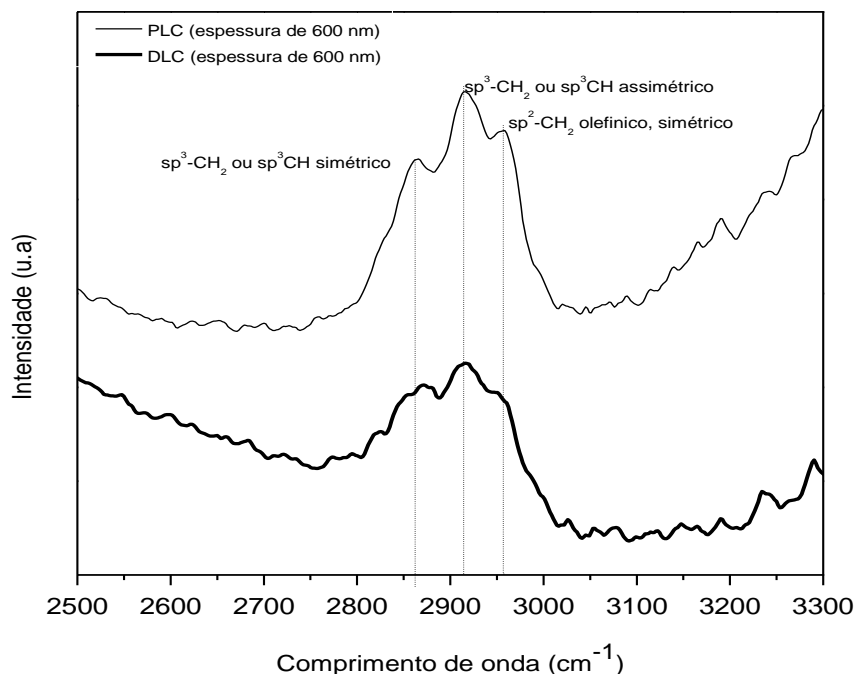


Figura 30: Espectro IRRAS das amostras PLC e DLC, mostrando os principais modos de vibração das ligações CH compreendido entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados de IRRAS, apresentados na Figura 30, mostram que as estruturas dos filmes depositados pelo processo PECVD exibem vibrações na região destacada, mais especificamente na região de  $2975 \text{ cm}^{-1}$  referente à configuração  $\text{sp}^2\text{-CH}_2$  olefínico simétrico, em  $2925 \text{ cm}^{-1}$  característico das ligações  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  ou  $\text{sp}^3\text{-CH}$  assimétrico e outra na região de aproximadamente,  $2875 \text{ cm}^{-1}$  atribuída para  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  ou  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  simétrico. Cabe ressaltar que estas bandas são mais intensas em estruturas com características de estruturas PLC.

As Figuras 31 e 32 apresentam os espectros Raman, bem como o comportamento das posições das bandas G e D, para os filmes de a-C:H depositados sobre silício, variando-se a mistura de acetileno em argônio, de acordo com as condições de deposição descritas na Tabela 05 (Item 4.3.1.1.).

As bandas G e D foram obtidas pelo método da deconvolução dos espectros, utilizando Gaussianas, com auxílio do software Origin Pro 8.

Pela deconvolução das bandas em duas Gaussianas [44], obteve-se um pico entre 1526 e 1548  $\text{cm}^{-1}$  (banda G) e outro entre 1298 e 1411  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) para o espectro da amostra de a-C:H tipo PLC em substrato de silício, conforme observado na Figura 31.

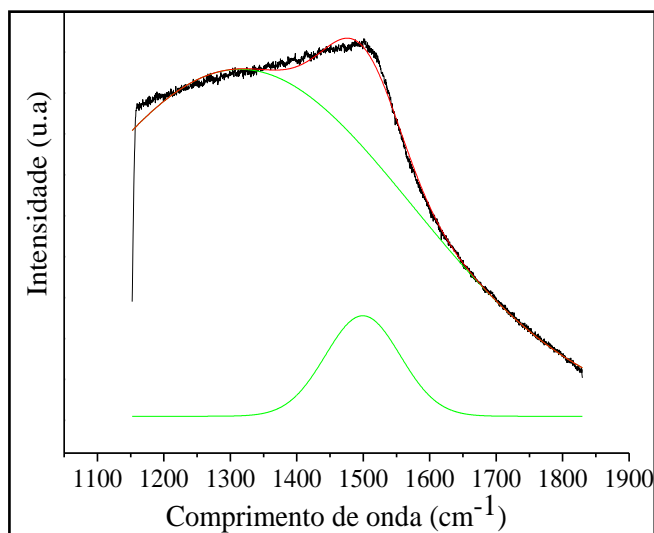


Figura 31: Espectro Raman para amostra de a-C:H tipo PLC.

Já o espectro da amostra de a-C:H tipo DLC, é apresentado pela Figura 32, obtivemos um pico entre 1328 e 1405  $\text{cm}^{-1}$  denominado banda G e o outro entre 1025 e 1212  $\text{cm}^{-1}$  denominado banda D.

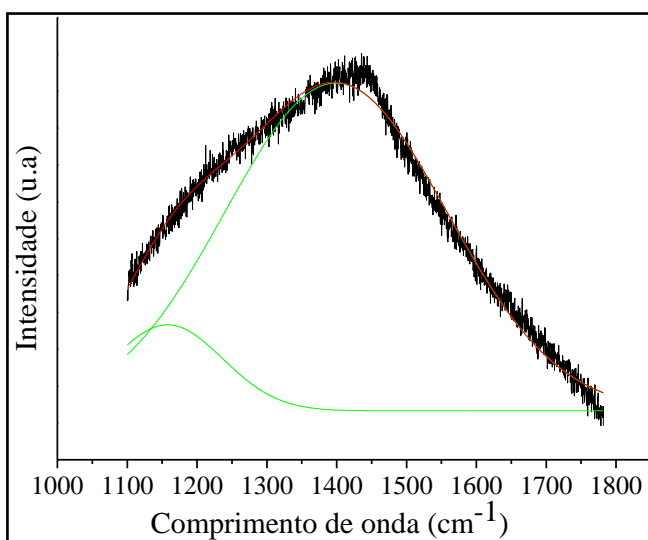


Figura 32: Espectro Raman para amostra de a-C:H tipo DLC.

Observa-se que apenas uma pequena variação no fluxo de acetileno e um aumento na pressão dentro da câmara promovem uma significativa mudança no aspecto dos dois espectros obtidos. Entretanto, uma análise visual dos mesmos não fornece informações consistentes a respeito da porcentagem de ligações  $sp^2/sp^3$ . Por isso, torna-se necessário o tratamento matemático a fim de inferir uma análise mais concisa a respeito das características de cada curva (banda D e G). Nesta dissertação foi utilizado o modelo de Gaussianas, pois segundo Robertson [44] este modelo é o mais indicado, pois fornece informações mais precisas para este tipo de curva (curvas largas, características de carbono amorfo).

Após a deconvolução dos espectros Raman obtido para amostras confeccionadas nas duas condições de deposição, observou-se que os filmes depositados por PECVD apresentaram diferenças significativas na sua estrutura. Segundo resultados encontrados na literatura [86,97], o deslocamento da banda G para a esquerda indica um filme de a-C:H com maior porcentagem de carbonos com hibridização  $sp^3$ , evidenciando, portanto uma maior tendência a formação de estrutura tipo PLC [84,97]. Isto pode ser observado pelo cálculo do ID/IG, em função da área de cada banda, fornecida pelo software Origin 8.0 pro, conforme apresenta a Tabela 10.

Tabela 10: Área das bandas D e G e a razão entre os picos.

Amostra	Banda G ( $cm^{-1}$ )	Banda D ( $cm^{-1}$ )	Área D	Área G	ID/IG
PLC	1526	1314	246100,9	17295,17	15,09
DLC	1698	1257	4271,42	38355,1	0,11

Segundo a literatura [6,98], quanto maior a razão ID/IG maior será a quantidade de hibridizações  $sp^3$  na estrutura da amostra, portanto indicando uma estrutura com maior tendência polimérica (PLC), como o observado para a amostra de a-C:H depositada na PLC. Por outro lado, uma menor razão entre

ID/IG é um indicativo de pouca quantidade de carbonos com hibridização  $sp^3$  o que evidencia a formação de um filme de a-C:H com tendência a DLC.

### **5.1.3. Conclusão prévia da deposição preliminar dos filmes de a-C:H**

A análise das espessuras dos filmes em função do tempo de deposição (taxa de deposição) mostrou a influência da pressão na taxa de deposição dos filmes de a-C:H. A determinação da taxa de deposição para os diferentes parâmetros é importante para conhecer a espessura do filme de a-C:H em função do tempo de deposição. As técnicas IRRAS e RAMAM se mostraram ótimas ferramentas para a análise da estrutura química dos filmes de a-C:H, diferenciando, nas condições do estudo, as amostras com maior ou menor número de hibridizações, o que permitiu, desta forma, predizer a tendência ao tipo de estrutura (PLC ou DLC) que cada Condição de deposição favorece. Enfim, esta primeira etapa de caracterização dos filmes de a-C:H foi importante e será utilizada como referência para as amostras de filmes de a-C:H utilizados em todo o trabalho.

## **5.2. Avaliação da modificação superficial do polipropileno clarificado e sua relação com a adesão dos filmes de a-C:H**

A adesão de filmes finos em substratos poliméricos é de suma importância para as propriedades do conjunto polímero-revestimento. Como descrito anteriormente, filmes depositados por PECVD geralmente apresentam tensão residual elevada, o que pode, em muitas vezes, levar ao desprendimento do mesmo prejudicando desta forma diversas propriedades.



### 5.2.1. Análise do tratamento com plasma de oxigênio

Assim, amostras de PPc foram tratadas previamente com plasma de oxigênio nas condições descritas no item 4.3.2.1. Com o intuito de analisar as alterações químicas provocadas na superfície das amostras tratadas e não tratadas com plasma de oxigênio por 0; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 minutos foram realizadas as análises de FT-IR e ângulo de contato. As alterações morfológicas foram analisadas por AFM e, por fim foi empregado o teste da fita adesiva para avaliar a adesão.

### 5.2.2. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com água deionizada e destilada, para as amostras de PPc tratadas com plasma de oxigênio ( $F_{O_2}=49\text{sccm}$ ) durante 0, 0,5, 1,0, 2,5 e 5,0 minutos. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Medidas de ângulo de contato para amostras de PPc com seus respectivos desvio padrão (DS), em função do tempo de tratamento com plasma de oxigênio.

Tempo de tratamento	Ângulo de contato (graus) $\pm$ DS
0 min	109,3 (DS= $\pm$ 1,15)
0,5 min	41,0 (DS= $\pm$ 3,6)
1,0 min	54,3 (DS= $\pm$ 7,5)
2,5 min	42,3 (DS= $\pm$ 4,04)
5,0 min	44,6 (DS= $\pm$ 4,16)

Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento ocorre uma redução no ângulo de contato principalmente no início do tratamento. Este comportamento é resultado da deposição de átomos de oxigênio, o que resulta

em uma modificação superficial da cadeia polimérica do PP aumentando, portanto, a polaridade superficial. Como a polaridade está diretamente relacionada ao ângulo de contato, e sendo o oxigênio um elemento bastante eletronegativo, o resultado dessa incorporação é uma maior molhabilidade (espalhamento) da gota de água na superfície do polímero PP, resultando em uma diminuição do ângulo.

Para uma melhor visualização, os resultados apresentados na Tabela 11, estão apresentados na Figura 33.

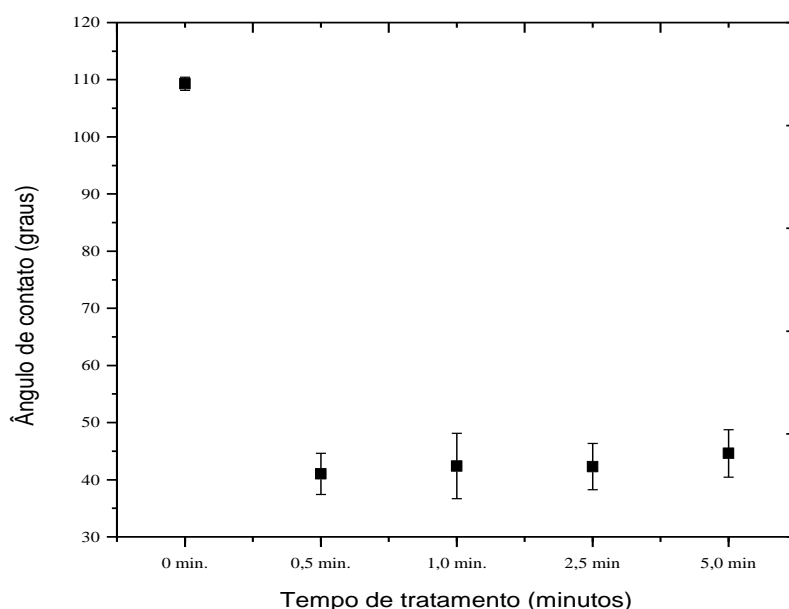


Figura 33: Medidas de ângulo de contato para amostras de PPc em função do tempo de tratamento com plasma de oxigênio.

Por meio da Figura 33, pode-se observar uma redução do ângulo de contato com apenas 0,5 minutos de tratamento com plasma de oxigênio. Alguns estudos [8,80,99] também observaram este comportamento, uma vez que os autores mostraram, através de análises de XPS, que ocorre uma forte incorporação de oxigênio à superfície das amostras nos primeiros minutos do tratamento a plasma de oxigênio. No entanto, a intensidade desta incorporação também depende de fatores como, potência, pressão e fluxo de oxigênio dentro do reator de plasma.

Segundo Cruz e colaboradores [8] o tratamento a plasma com oxigênio realizado em amostras de PET reciclado resultou em uma grande quantidade de átomos de oxigênio incorporado à superfície do PET em até 2,5 minutos de tratamento. Os autores observaram ainda que, no início do tratamento, ocorre uma queda acentuada do ângulo de contato com posterior formação de um platô após este tempo, corroborando os resultados encontrados.

Em tratamentos a plasma de oxigênio dois mecanismos distintos podem ocorrer durante o processo. Um deles está relacionado com a incorporação de átomos de oxigênio na superfície do polímero, o que resulta na redução no ângulo de contato. O outro, pode ser denominado como plasma *etching*, o qual consiste na alteração física ocasionada pela remoção superficial do material por meio do bombardeamento de diferentes espécies químicas de oxigênio. Este mecanismo deixa a topografia do substrato polimérico menos imperfeita, e ao mesmo tempo com maior rugosidade superficial média, ocasionando um maior ancoramento dos filmes com o substrato polimérico [77].

Portanto observa-se, analisando a Figura 33, que no início do tratamento ocorre uma forte incorporação destes átomos de oxigênio, o que fica evidenciado pela rápida queda no ângulo de contato. Após este período, praticamente não são observadas alterações na polaridade da superfície decorrente da incorporação de átomos de oxigênio.

Harth e colaboradores [100] estudaram a modificação superficial do polipropileno por plasmade oxigênio à baixa pressão. Observou-se que em tratamentos de até 45 segundos, a concentração de oxigênio na superfície do PP aumenta e que as quantidades de ligações de átomos de carbono-carbono e átomos de oxigênio-oxigênio na superfície tratada consistiram de ligações simples (em maior proporção). Este tratamento elevou a concentração de oxigênio na superfície, em torno de 15%, e permitiu uma significativa melhoria na molhabilidade, resultando numa diminuição do ângulo de contato e na rugosidade na superfície do filme. Concluíram ainda, que o PP tratado apresentou melhor desempenho nos testes de adesão metal-polímero em relação ao PP não tratado.

### 5.2.3. Índice de carbonila

A Figura 34 apresenta os resultados do índice de carbonila das amostras de PPc tratadas com plasma de oxigênio em diferentes tempos.

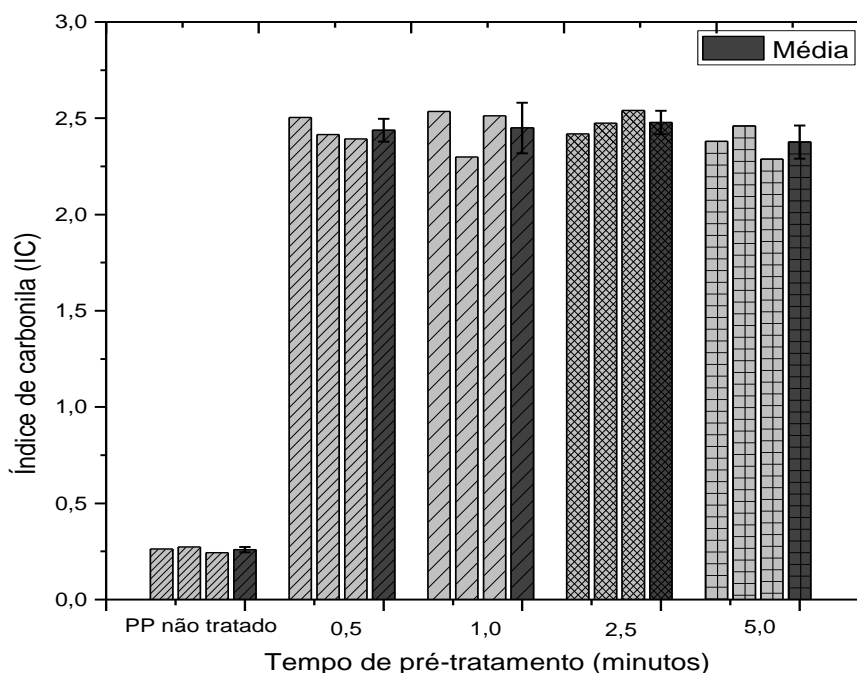


Figura 34: Índices de carbonila do filme de PPc com seus desvio padrão em função do tempo de tratamento prévio com plasma de oxigênio.

Observa-se que ocorreu um aumento no índice de carbonila com 0,5 minutos de tratamento e que em tempos superiores o índice permanece praticamente inalterado. Estes resultados corroboram os de ângulo de contato e novamente observa-se que ocorre a incorporação de átomos de oxigênio no início do tratamento (até 0,5 minutos), indicado por um aumento rápido no índice de carbonila em relação à amostra de PP sem tratamento, como mostrado a Figura 34. Após esse período, o índice de carbonila apresenta-se constante, indicando que a taxa de incorporação de oxigênio não aumentou.

O índice de carbonila [88] foi calculado a partir da razão entre as áreas em unidades de absorbâncias do pico a  $1650\text{ cm}^{-1}$  e a do pico a  $2720\text{ cm}^{-1}$ . Este procedimento visa eliminar a influência das diferentes espessuras dos filmes, sendo utilizados como picos de referência os centrados em  $2720\text{ cm}^{-1}$  para

polipropileno [101,102,88]. A presença de um ombro, à aproximadamente  $1725\text{ cm}^{-1}$ , confirma o aparecimento de grupos carbonílicos, e o pico na região próxima a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à presença de insaturações.

Apesar do índice de carbonila ser um bom indicativo para incorporação de espécies reativas no substrato de PPc, algumas espécies a base de oxigênio formado durante o tratamento não foram computadas por esta medida.

#### 5.2.4. Análise topográfica por microscopia de força atômica

A Figura 35 apresenta as micrografias de AFM da superfície das amostras de PP clarificado em função do tempo de tratamento com plasma de oxigênio.

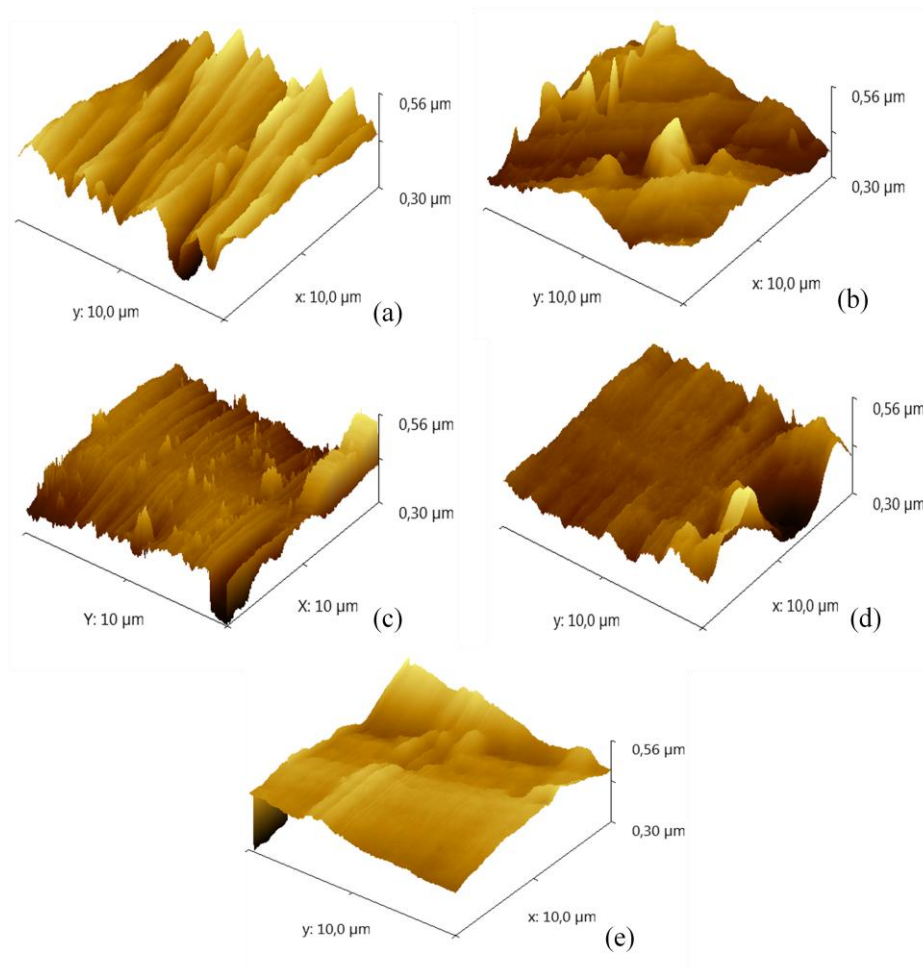


Figura 35: Micrografia de AFM para da superfície das amostras PPc (a) sem tratamento e tratadas previamente com plasma de oxigênio por (b) 0,5 minutos, (c) 1,0 minuto, (d) 2,5 minutos e (e) 5,0 minutos.

É possível observar, na amostra (35-a) uma superfície extremamente irregular, com uma série de imperfeições, provavelmente inerente ao processo de preparação das amostras por termoprensagem.

Pelos resultados, observa-se que com apenas 0,5 minutos de tratamento, ocorre uma redução nas imperfeições e irregularidades na topografia do PPc, como pode ser observado comparando as Figuras 35-b.

As Figuras 35-c e 35-d mostram que com o aumento no tempo de tratamento por plasma de oxigênio (2,5 e 5,0 minutos) a superfície tende a se tornar cada vez mais regular.

Com o tempo de 5,0 minutos de tratamento (Figura 35-e), observa-se uma superfície bem regular em relação às demais amostras. Portanto fica claro que a maior uniformidade da superfície ocorre com o aumento no tempo de tratamento. A análise de aumento ou diminuição da rugosidade foi determinada visualmente.

De acordo com Moosheimer e colaboradores [80] o tratamento da superfície por plasma de oxigênio é de extrema importância para todas as etapas subsequentes de revestimento de superfícies. Uma superfície mais regular induz a deposição também mais regular e uniforme do filmes de a-C:H durante o processo a plasma por PECVD. Como resultado, o autor mostrou em seu trabalho que as amostras de polímeros que foram tratados previamente por plasma de oxigênio apresentam superfícies mais regulares. Com o substrato mais regular, os filmes de a-C:H se depositaram de forma mais homogênea/regular, apresentando menores quantidades de microtrincas e/ou microdefeitos e portanto, mostraram-se como uma barreira mais efetiva à permeação de vapor de água e ao oxigênio.

#### **5.2.5. Ensaios de adesão**

O teste da fita adesiva foi realizado em amostras de PPc recobertas com filmes PLC e DLC com espessuras de 100, 300 e 500 nm sem nenhum tratamento prévio com plasma de oxigênio, como se pode observar pelas Figuras 36 e 37.

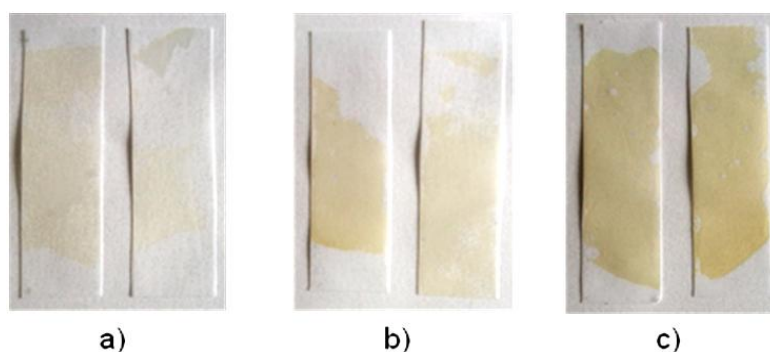


Figura 36: Resultados do teste da fita adesiva para a amostra de PPc recoberta com filme PLC, com espessuras de (a) 100 nm, (b) 300 nm e (c) 500 nm.

Através da Figura 36 pode-se observar que ocorreu um grande desprendimento dos filmes de a-C:H para todas as espessuras analisadas (100, 300 e 500 nm), indicando que os filmes de a-C:H tipo PLC não tiveram boa adesão no substrato de PPc sem tratamento com plasma de oxigênio. A Figura 37 apresenta o teste da fita adesiva para as amostras de PPc recobertas com a-C:H tipo DLC.

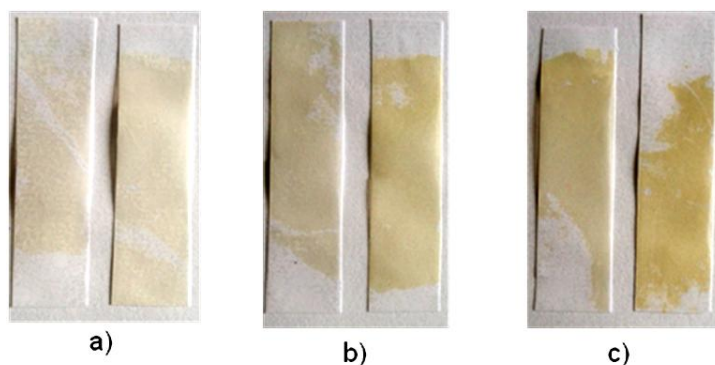


Figura 37: Resultados do teste da fita adesiva para a amostra a-C:H tipo DLC, com espessuras de (a) 100 nm, (b) 300 nm e (c) 500 nm.

Os resultados do teste da fita adesiva apresentados nas Figuras 36 e 37 mostram que os filmes de a-C:H depositados, tanto PLC quanto DLC não apresentaram boa adesão no substrato de PPc sem tratamento com plasma de oxigênio.

Normalmente, o aumento no tempo de deposição e, conseqüentemente, da espessura, resulta em um maior desprendimento dos filmes de a-C:H devido a um aumento das tensões internas do filme, o que faz com que a tensão superficial seja maior que a força de adesão do filme ao substrato causando desprendimento do mesmo [8]. Entretanto, para este sistema (PPc/Filme de a-C:H) observa-se que independente da espessura, os filmes de a-C:H possuem pouca aderência no substrato, o que torna inviável sua aplicação como revestimento sem que antes haja um tratamento prévio a fim de melhorar sua adesão.

Conforme apontado pela literatura [6,8,79,80], o tratamento prévio em polipropileno por plasma de oxigênio pode ser uma importante ferramenta para melhorar a adesão do filme de a-C:H no polímero.

Para verificar o efeito do tratamento a plasma de oxigênio nas amostras de PPc, na adesão dos filmes de a-C:H, foi realizado o teste da fita adesiva com posterior comparação visual entre as amostras com diferentes tempos de tratamento prévio. A Figura 38 ilustra os resultados do teste da fita adesiva para filmes PLC com espessura de 330 nm. O tratamento a plasma de oxigênio foi realizado utilizando-se  $FO_2 = 49$  sccm com tempo de 0; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 minutos.



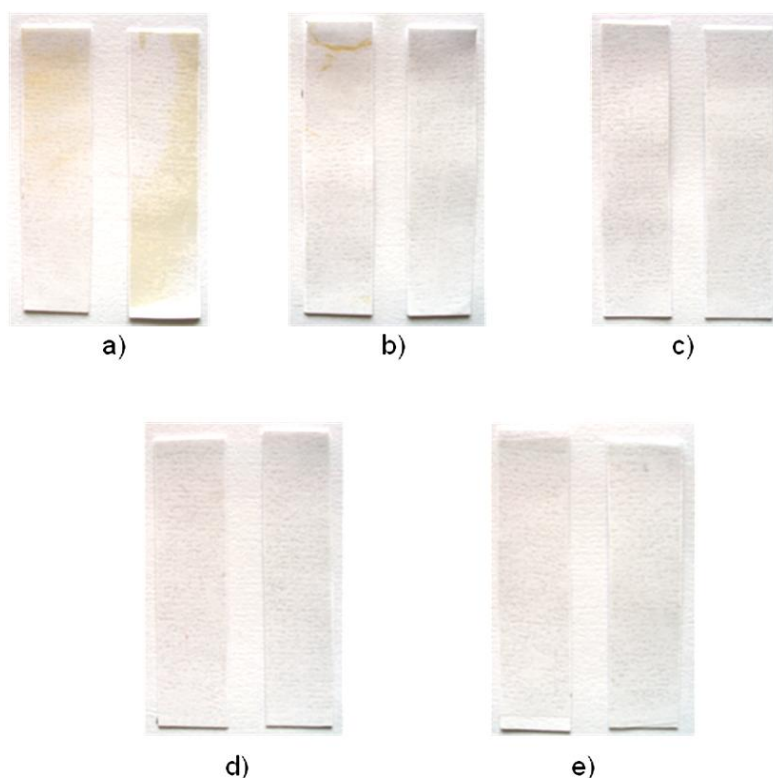


Figura 38: Resultados do teste da fita adesiva, para a amostra a-C:H (PLC) depositados em PPc, sem tratamento (a) e com tratamento com plasma de oxigênio durante: (b) 0,5 minuto, (c) 1,0 minuto, (d) 2,5 minutos e (e) 5,0 minutos.

Observa-se que a partir de 1,0 minuto de tratamento com plasma de oxigênio não ocorreu desprendimento do filme de a-C:H. Entretanto, tomou-se como medida mais confiável o tempo de tratamento de 2,5 minutos amostra (d), a fim de garantir uma boa adesão dos filmes de a-C:H no PPc nos ensaios subsequentes.

Como o ensaio seguinte foi o envelhecimento acelerado e o contato com líquidos simulantes de alimentos, optou-se por utilizar amostras de PPc recobertas com a-C:H que apresentaram boa adesão, conforme pode ser observado pela Figura 39.

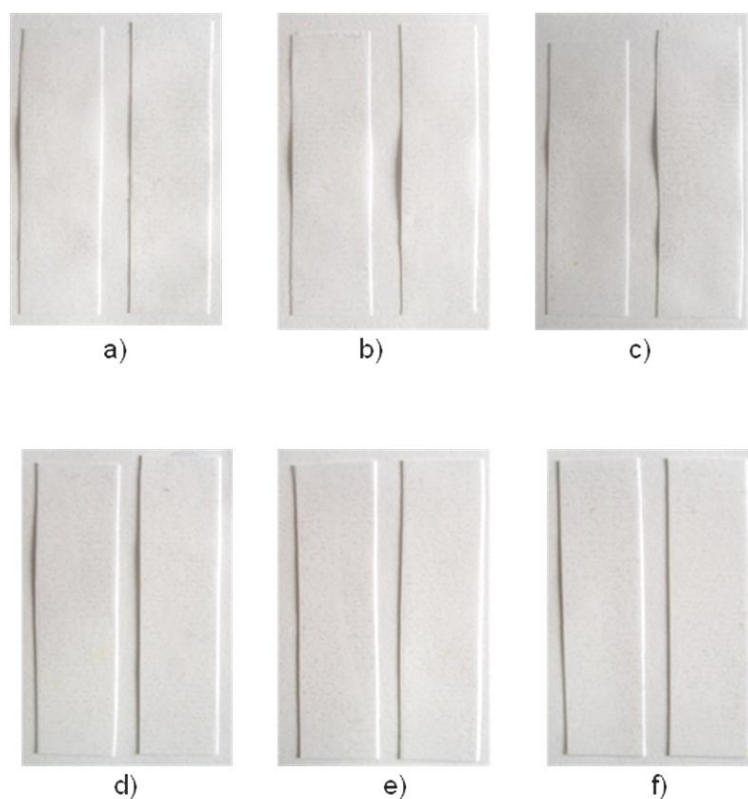


Figura 39: Resultados do teste de adesão, para a amostra de PPc recobertas com a-C:H (PLC) (a), (b) e (c) e a-C:H (DLC) ((d), (e) e (f)) ambos depositados sobre substrato de PPc tratados previamente com plasma de oxigênio por 2,5 minutos e com espessura de: (a) e (d) 100 nm, (b) e (e) 300 nm e (c) e (f) 500 nm.

Como podemos observar pela Figura 39, todas as amostras apresentaram uma boa adesão em todas as espessuras avaliadas. Com este resultado espera-se que estes filmes suportem ao ensaio de envelhecimento acelerado. Cabe ressaltar, ainda, que para um interesse industrial de aplicação desta tecnologia, seria interessante estudar e desenvolver tempos de deposição e tratamento prévios mais curtos. Por isso, optou-se por utilizar o tratamento prévio de 2,5 minutos e também o filme de 300 nanômetros no ensaio de envelhecimento acelerado.

### **5.2.6. Conclusões prévias do pré-tratamento com plasma de oxigênio**

O tratamento com plasma de oxigênio das amostras de PPc, mostrou-se eficiente no aumento da adesão entre o filme de a-C:H e o substrato. Como o aumento da espessura dos filmes de a-C:H mostraram aumentar o desprendimento dos mesmos, devido ao aumento da tensão superficial, o tratamento prévio da superfície polimérica por plasma de oxigênio torna-se uma importante ferramenta para o desenvolvimento de embalagens de PPc com filmes mais aderentes e conseqüentemente, propriedades superiores.

Os resultados preliminares aqui apresentados, mostraram que o tratamento prévio com plasma de oxigênio foi capaz de alterar a superfície da amostra de PPc. Esta modificação superficial pode ocorrer por processos simultâneos de (i) *etching* da superfície polimérica, o que resulta em uma diminuição das irregularidades mais “grosseiras” da superfície e (ii) a formação de grupos funcionais, contendo oxigênio, na superfície do polímero através de reações entre espécies ativas do plasma e os átomos da superfície.

Os resultados obtidos por ângulo de contato evidenciaram o aumento da polaridade da superfície, o que nos mostra a possível ocorrência de incorporação de átomos de oxigênio na superfície do PPc, enquanto que as micrografias de AFM indicaram uma diminuição das irregularidades da superfície com o aumento do tempo de tratamento, o que evidencia a ocorrência de *etching*. O teste da fita adesiva mostra que mesmo em tempos de tratamento relativamente baixos (0,5 minutos) já ocorre um aumento substancial na adesão entre o filme de a-C:H e o substratos de PPc.

### **5.3. Avaliação do desempenho dos filmes de a-C:H frente à temperatura, tempo e simulante de alimentos**

O ensaio de envelhecimento térmico acelerado juntamente com o contato das amostras com líquidos simulantes de alimentos tem como principal objetivo submeter o filme de a-C:H depositado sobre o PPc a condições similares às quais ele poderá ser utilizado, ou seja, submetê-lo ao contato direto com líquidos simulantes de alimentos.

Como o tempo de prateleira, ou *shelf life*, das embalagens para bebidas são de aproximadamente 6 meses, é imprescindível saber qual será o comportamento da camada de revestimento de a-C:H durante este período a fim de garantir uma barreira efetiva durante o tempo de prateleira do produto. A adesão do filme de a-C:H no PPc é umas das propriedades mais importantes a ser mantida e foi avaliada pelo teste da fita adesiva e MEV, antes e após o ensaio. As possíveis alterações químicas que podem ocorrer com o filme de a-C:H foram avaliadas por ângulo de contato antes e ao final do ensaio.

#### **5.3.1. Medidas de ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nas amostras antes e ao final do ensaio de envelhecimento acelerado. Os resultados de ângulo de contato obtido antes do ensaio estão apresentados na Tabela 12.

A Figura 40 apresenta as amostras de PPc tratadas previamente por 2,5 minutos com plasma de oxigênio e recobertas com filmes de a-C:H com espessuras de 100, 300 e 500 nm prontas para serem submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado.

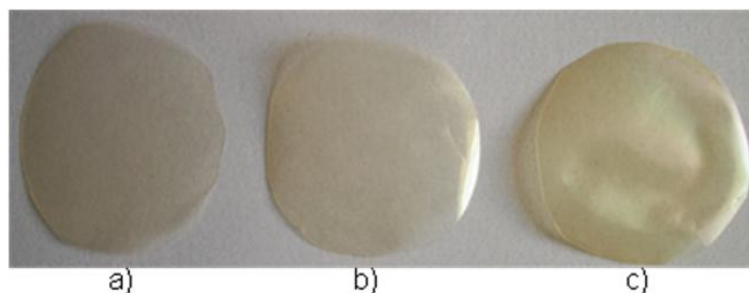


Figura 40: Ilustração das amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H com espessuras de: a) 100 nm, b) 300 nm e c) 500 nm.

Tabela 12: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio-padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc não tratadas e tratadas previamente com plasma de oxigênio por 2,5 min.

Amostra	Ângulo de contato em graus ( $\pm$ DS)
DLC-300	$98,6 \pm 1,5$
PLC-300	$96,4 \pm 3,6$
DLC-300-O <sub>2</sub>	$84,5 \pm 5,2$
PLC-300-O <sub>2</sub>	$83,0 \pm 2,0$

Os resultados apresentados acima indicam que o tratamento com plasma de oxigênio, realizado antes da deposição, promove um aumento na polaridade dos filmes de a-C:H. Apesar de o tratamento ter sido realizado somente no substrato de PPc, o que portanto não deveria alterar as características do filme de a-C:H, pode ocorrer a geração de muitas espécies reativas a base de oxigênio que ficou remanescente na câmara. Mesmo após o término do tratamento e, como a deposição do filme é realizada logo em seguida, pode ocorrer uma recombinação de tais espécies com as espécies geradas pelo plasma de acetileno e argônio, como exemplifica a Figura 41.

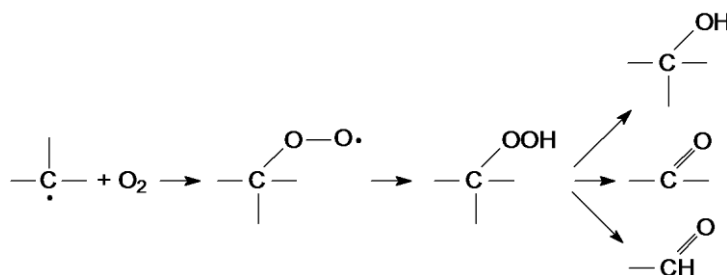


Figura 41: Reação entre um radical livre e uma molécula de oxigênio [103].

Como pode ser observado no mecanismo proposto na Figura 41, ocorre uma incorporação de oxigênio na superfície do filme de PPc. Essa incorporação se dá através dos radicais livres de oxigênio, formando grupos hidroxila. A incorporação de átomo de oxigênio pode ser confirmada pela diminuição do ângulo de contato nas amostras tratadas (DLC-300-O<sub>2</sub> e PLC-300-O<sub>2</sub>) por 2,5 minutos com plasma de oxigênio, em relação às amostras não tratadas (DLC-300 e PLC-300) conforme apresentado na Tabela 12.

Cabe ressaltar que, devido a baixa aderência apresentada do filme de a-C:H nas amostras de PPc sem tratamento com plasma de oxigênio (vide Figura 37 e 38), optou-se a partir deste momento, estudar o comportamento, neste ensaio, somente das amostras de PPc tratadas previamente por 2,5 minutos e recobertas com a-C:H tipo DLC e PLC, conforme definido na Tabela 07.

Portanto, dando continuidade nas análises das alterações que podem ocorrer, amostras foram submetidas ao ensaio de envelhecimento térmico acelerado e ao contato com líquidos simulantes de alimentos: etanol a 10%, ácido acético a 3% e água destilada. A Tabela 13 apresenta os resultados de ângulo de contato para as amostras submetidas ao contato com etanol a 10%.

Tabela 13: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc. Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em etanol a 10%.

Amostra	Ângulo de contato ( $\pm$ DS)		
	Etanol a 10%		
	45°C 1000 horas	55°C 450 horas	65°C 168 horas
DLC-300	81,3 ( $\pm$ 7,5)	90,6 ( $\pm$ 1,5)	92,0 ( $\pm$ 5,3)
DLC-300-O <sub>2</sub>	72,7 ( $\pm$ 2,0)	76,0 ( $\pm$ 2,0)	73,3 ( $\pm$ 7,5)
PLC-300-O <sub>2</sub>	70,7 ( $\pm$ 3,0)	73,0 ( $\pm$ 2,0)	72,3 ( $\pm$ 4,0)

Ao finalizar o ensaio é possível observar que após submeter as amostras ao contato com etanol a 10% ocorreu uma queda do ângulo de contato em todos os três tempos e também nas três temperaturas. É possível constatar também que as amostras tratadas com oxigênio tiveram uma queda mais acentuada no valor do ângulo de contato. Lembrando que a comparação é em relação às amostras antes do ensaio (Tabela 12). Este fato pode ser explicado pela presença de radicais livres de “longa vida” comumente observados em processos a plasma. Segundo Yasuda [103] é possível observar a presença de radicais livres em até 15 meses após exposição do substrato com o ar. Como as amostras permaneceram em contato com um líquido com base fortemente aquosa (etanol a 10%) pode ter ocorrido a incorporação de grupos hidroxilas, segundo a reação:

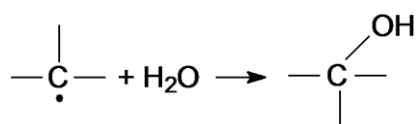


Figura 42: Reação entre um radical livre e uma molécula de água [103].

A incorporação de grupos hidroxilas promoveriam uma redução no ângulo de contato devido ao aumento na polaridade do filme de a-C:H.

A Tabela 14 apresenta os resultados de ângulo de contato para o filme de a-C:H depositados em PPc e submetidas ao contato com ácido acético a 3%.

Tabela 14: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc. Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em ácido acético a 3%.

<b>Ângulo de contato (<math>\pm</math> DS)</b>			
<b>Ácido acético a 3%</b>			
<b>Amostra</b>	45°C	55°C	65°C
	1000 horas	450 horas	168 horas
DLC-300	82,0 ( $\pm$ 2,0)	89,0 ( $\pm$ 3,6)	79,3 ( $\pm$ 2,3)
DLC-300-O <sub>2</sub>	74,7 ( $\pm$ 3,0)	76,7 ( $\pm$ 2,9)	73,0 ( $\pm$ 1,7)
PLC-300-O <sub>2</sub>	73,0 ( $\pm$ 2,5)	73,3 ( $\pm$ 4,0)	72,3 ( $\pm$ 2,5)

Os resultados obtidos para as amostras submetidas à imersão em ácido acético a 3% estão de acordo com os resultados encontrados para as amostras imersas em etanol a 10%. Observa-se que ocorre novamente uma redução no valor de ângulo de contato, principalmente nas amostras tratadas com oxigênio.

Corroborando os resultados obtidos nas Tabelas 13 e 14, verifica-se que quanto maior o tempo de exposição ao líquido simulante maior a polaridade do filme, ou seja, comparando-se o ângulo de contato obtido para as amostras expostas a temperatura de 45°C durante 100 horas é possível observar que independente do líquido ocorre uma redução no ângulo de contato, sendo que em etanol esta queda é um pouco mais acentuada.

A Tabela 15 apresenta os resultados de ângulo de contato para o filme de a-C:H após imersão em água destilada.



Tabela 15: Resultados das medidas de ângulo de contato, com seus respectivos desvio padrão (DS), para os filmes de a-C:H depositados em amostras de PPc. Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento e imersas em água destilada.

<b>Ângulo de contato (<math>\pm</math> DS)</b>			
<b>Água destilada</b>			
<b>Amostra</b>	45°C	55°C	65°C
	1000 horas	450 horas	168 horas
DLC-300	89,3 ( $\pm$ 3,0)	90,0 ( $\pm$ 2,0)	66,0 ( $\pm$ 2,9)
DLC-300-O <sub>2</sub>	85,3 ( $\pm$ 3,0)	77,0 ( $\pm$ 2,6)	78,0 ( $\pm$ 2,0)
PLC-300-O <sub>2</sub>	70,0 ( $\pm$ 4,0)	71,0 ( $\pm$ 3,6)	72,0 ( $\pm$ 4,2)

Aparentemente não foram observadas correlações entre temperatura do ensaio e na análise do ângulo de contato. Nos três casos, ou seja, etanol a 10%, ácido acético a 3% e em água destilada, a queda no valor do ângulo de contato ocorreu de forma mais acentuada na amostra PLC-300-O<sub>2</sub>, indicando um aumento mais acentuado de polaridade nestas amostras.

### **5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura**

A avaliação da adesão dos filmes de a-C:H no substrato também foi analisada por meio de micrografias de MEV. Os filmes foram avaliados antes e ao final do ensaio de envelhecimento acelerado e contato com líquidos simulantes. As amostras foram depositadas segundo as condições definidas na Tabela 05 e a nomenclatura utilizada foi detalhada anteriormente na Tabela 07.

A Figura 43 apresenta as micrografias de MEV realizadas nas amostras DLC-300 e PLC-300 sem tratamento com plasma de oxigênio.

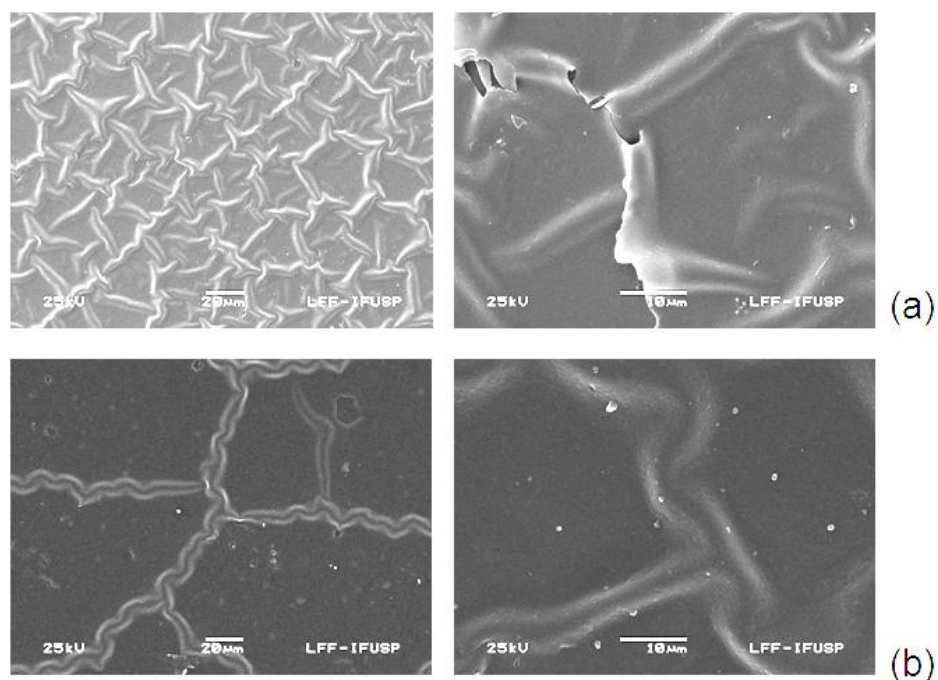


Figura 43: Micrografia dos filmes de a-C:H, tipo DLC (a) e PLC (b) depositado sem tratamento prévio do substrato de PPc, antes do ensaio de envelhecimento acelerado:

Observa-se nessas amostras a presença de muitas linhas de desprendimento, provavelmente inerente ao fato de a deposição ter sido efetuada em um substrato de PPc sem nenhum tratamento prévio. Conforme já discutido, uma superfície irregular do substrato promove uma deposição também irregular, causando um grande número de tensões superficiais que levam ao descolamento do filme de a-C:H. Aparentemente, o filme de a-C:H tipo PLC apresentou menor número de linhas de descolamento, o que provavelmente está ligado à maior flexibilidade da sua estrutura.

A Figura 44 apresenta as micrografias de MEV para os filmes de a-C:H tipo DLC e PLC depositados em substrato de PPc tratados previamente com 2,5 minutos a plasma de oxigênio.

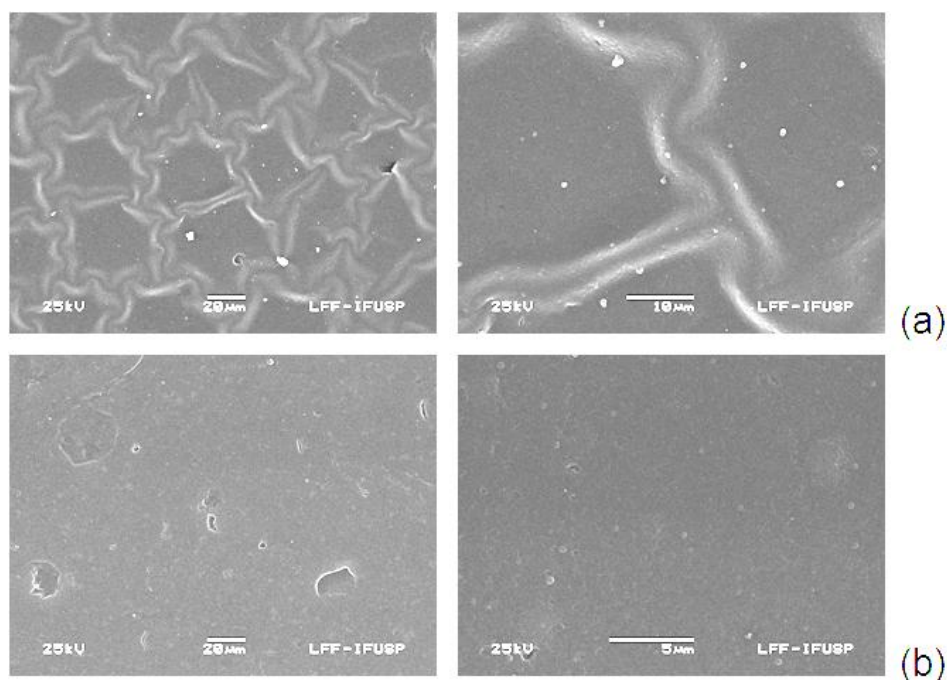


Figura 44: Micrografia dos filmes de a-C:H, tipo DLC (a) e PLC (b) depositados em PPc tratado previamente por 2,5 minutos, antes do ensaio de envelhecimento acelerado.

Apesar de serem observados alguns pontos de desprendimento, fica claro nas micrografias que o tratamento da superfície do PPc com plasma de oxigênio por 2,5 minutos promove a deposição do filme de a-C:H com menor número de linhas de desprendimento. Essa melhora na adesão é mais nítida nos filmes de a-C:H tipo PLC, conforme mostrado na Figura 44-b. Provavelmente, o filme de estrutura PLC apresenta um menor número linhas de desprendimento devido a maior porcentagem de hidrogênio na sua estrutura, conferindo-lhe flexibilidade.

Por outro lado, os filmes DLC possuem uma estrutura mais rígida devido, sobretudo, a menor quantidade de hidrogênio em sua estrutura. Este filme quando depositados em substratos flexíveis, como o PPc, resulta em um maior número de trincas. Conforme observado na Figura 44-a, o filme DLC mesmo depositado sobre o substrato de PPc tratado previamente com plasma de oxigênio por 2,5 minutos não foi capaz de evitar o grande número de linhas de descolamento do filme. Após submeter às amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H tipo PLC e DLC ao contato com ácido acético a 3% por 1000 horas e a uma

temperatura de 45°C podemos observar uma tendência maior ao desprendimento dos filmes tipo DLC em relação aos filmes PLC, conforme pode ser observado através das micrografias apresentadas na Figura 45.

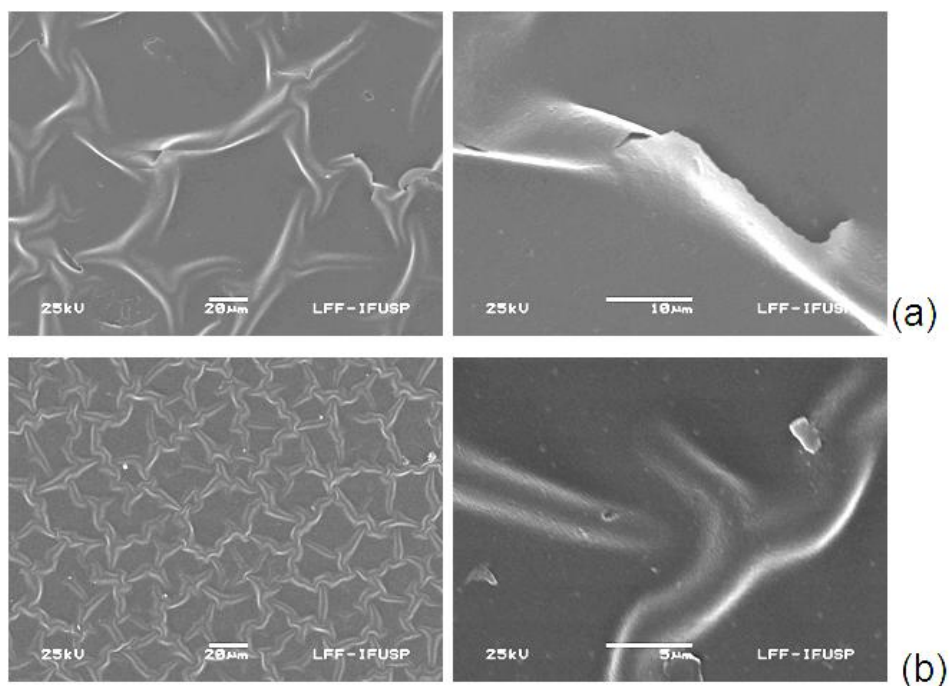


Figura 45: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com ácido acético a 3% durante 1000 horas a 45°C. Em (a) filme DLC e (b) filme PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros.

Esse comportamento também foi observado nos simulantes etanol a 10% e água destilada, o que deixa evidente a maior resistência química e mecânica dos filmes tipo PLC em relação ao DLC diante das condições acima submetidas. As micrografias apresentadas na Figura 46 permitem comparar o comportamento de adesão dos filmes DLC e PLC, submetidos ao contato com etanol a 10% por 450 horas a uma temperatura de 55°C. A mesma tendência de maior fragilidade dos filmes DLC em relação ao PLC foi observada nestas condições, conforme podemos observar na Figura 46.

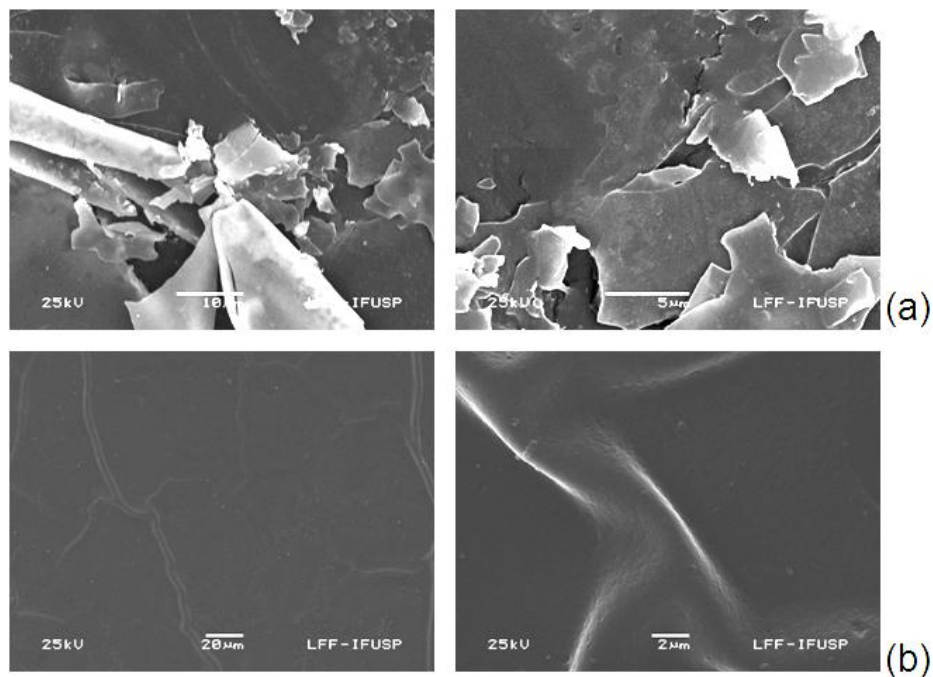


Figura 46: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com etanol a 10% durante 450 horas a 55°C. Em \*a) filme tipo DLC e (b) filme tipo PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros.

As micrografias dos filmes quando submetidos ao contato com a água destilada também apresentaram esta mesma tendência, evidenciando novamente esta característica de maior quantidade de pontos de defeitos e quebra do filme DLC em relação ao PLC. A Figura 47 mostra a micrografias das amostras após permanecer por 450 horas em água destilada a 55°C.

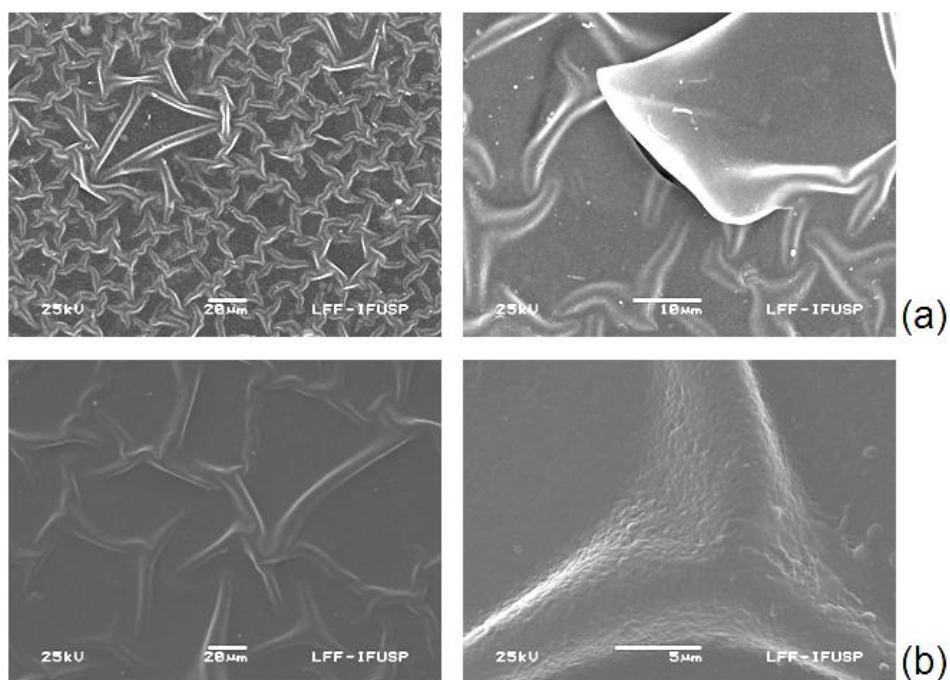


Figura 47: Micrografia dos filmes de a-C:H submetidos ao contato com água destilada durante 450 horas a 55°C. Em a) filme tipo DLC e b) filme tipo PLC, ambos com espessura de 300 nanômetros.

Entretanto, além da influência do tipo de líquido simulante ao qual a amostra foi exposta foi observado, uma grande influência da temperatura no desprendimento dos filmes de a-C:H. A micrografia apresentada na Figura 48 mostra o comportamento das amostras submetidas a 65°C em contato com ácido acético a 3%.



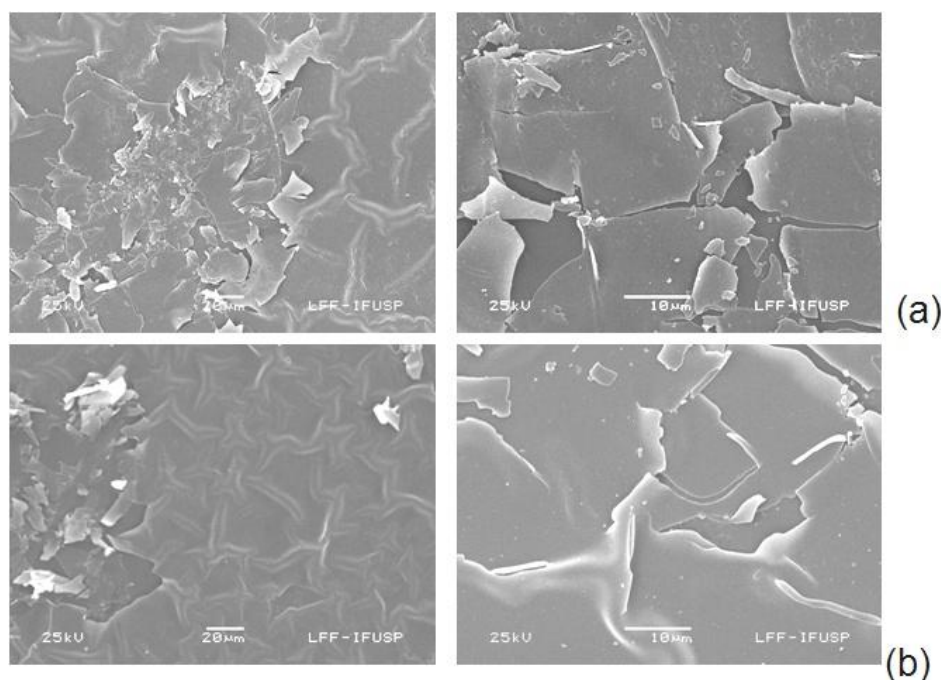


Figura 48: Micrografia dos filmes de a-C:H tipo DLC (a) e PLC (b) submetidos ao contato com ácido acético a 3% por 168 horas e 65°C.

Observou-se que a temperatura de 65°C mesmo que em tempo relativamente curto para o ensaio (168 horas) foi responsável por um grande aumento no desprendimento dos filmes de a-C:H independente do tipo de líquido simulante ao qual a amostra foi imersa. Esse comportamento foi observado nas amostras recobertas com os dois tipos de filme DLC (Fig. 47-a) e PLC (Fig. 47-b) e, mostrou-se reprodutivo para os outros dois líquidos simulantes quando ensaiados a 65°C por 168 horas.

Portanto, observa-se que o comportamento do filme PLC quando submetido a 65°C sofreu uma grande influência da temperatura nas suas propriedades. Uma boa resistência do filme PLC foi observada apenas nas temperaturas de 45° e 55°C independente do tipo de líquido simulante e do tempo.

Cabe ressaltar que para este ensaio, as temperaturas utilizadas são superiores à temperatura de transição vítrea do PP. Com uma temperatura de ensaio superior à Tg do substrato, a fina camada de a-C:H pode ficar susceptível ao aumento das vibrações das cadeias poliméricas. Este comportamento é

coerente com os apresentados em todas nas micrografias, uma vez que a maior rigidez e a menor quantidade de hidrogênio na estrutura do filme DLC mostrou em todas as amostras a sua maior tendência ao desprendimento e formação de microtrincas quando depositado em um polimérico como o PPc.

### 5.3.3. Teste de adesão

Para verificar a adesão do filme de a-C:H ao substrato de PPc não tratados e tratados com plasma de oxigênio por 2,5 minutos antes do ensaio de envelhecimento térmico acelerado com imersão em líquidos simulantes de alimentos, foi realizado o teste da fita adesiva nas amostras, conforme apresentado na Figura 49.

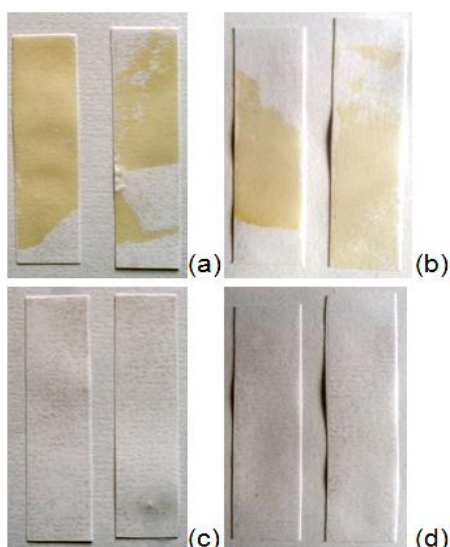


Figura 49: Resultados do teste de adesão para a amostra a-C:H antes do ensaio. Em (a) e (b) a-C:H tipo DLC e PLC depositado em PPc não tratado e (c) e (d) a-C:H tipo DLC e PLC depositado em PPc tratado por 2,5 minutos.

Observa-se pela Figura 49 (c) e (d) que os filmes depositados em substrato de PPc tratado previamente por 2,5 minutos apresentaram uma boa adesão antes do ensaio. Nestas amostras a fita adesiva não apresentou coloração amarelada, ocasionada pelo desprendimento da camada de a-C:H. Na amostra Fig. 49 (a) e



(b), onde não houve tratamento prévio do substrato com plasma de oxigênio, observa-se um grande desprendimento do filme de a-C:H (coloração amarelada).

As amostras de PPc foram, portanto submetidas ao ensaio de envelhecimento térmico acelerado conforme descrito no item 4.3.3.

Para facilitar a visualização das condições de tempo, temperatura e líquido simulante ao qual cada amostra foi submetida, foi criada a Tabela 16. A nomenclatura de cada amostra já foi apresentada na Tabela 07.

Tabela 16: Nomenclatura e condições ao qual cada amostra de PPc recoberto com filmes de a-C:H foi submetida durante o ensaio de envelhecimento térmico acelerado.

Nomenclatura	Líquido simulante	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Desprendimento
DLC-300-O <sub>2</sub>	Ácido acético a 3%	1000	45	Elevado
PLC-300-O <sub>2</sub>	Ácido acético a 3%	1000	45	Elevado
DLC-300-O <sub>2</sub>	Etanol a 10%	450	55	Elevado
PLC-300-O <sub>2</sub>	Etanol a 10%	450	55	Elevado
DLC-300-O <sub>2</sub>	Água destilada	168	65	Elevado
PLC-300-O <sub>2</sub>	Água destilada	168	65	Elevado

Pode-se observar na Tabela 16 que após submeter os filmes de PPc ao ensaio de envelhecimento acelerado, a camada de recobrimento de a-C:H sobre o PPc apresentou grande desprendimento em todas as amostras e em todas as condições. Este desprendimento elevado foi observado no teste da fita adesiva é visualizado pela coloração amarelada nas amostras da Figura 50.

A Figura 50 apresenta os resultados do teste da fita adesiva para as amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado juntamente com o contato com líquidos simulantes.

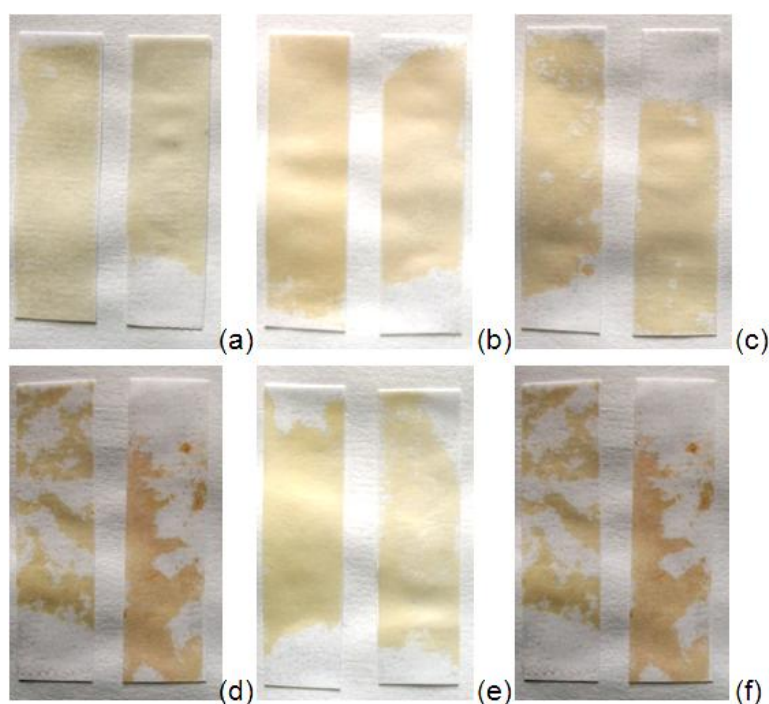


Figura 50: Resultados do teste de adesão das amostras de PPc recobertas com filmes de a-C:H após o ensaio de envelhecimento acelerado.

Este resultado não era esperado uma vez que Cruz e colaboradores [8] observaram que o tratamento prévio com plasma de oxigênio do substrato de PET reciclado por 2,5 minutos foi o capaz de proporcionar uma boa adesão da camada de recobrimento de a-C:H antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado. Os autores [8] mostram ainda que em todas as condições, ou seja, nos três líquidos simulantes e nas três temperaturas, o tratamento prévio de 2,5 minutos foi capaz de promover uma boa adesão do filme de a-C:H no PET reciclado. Entretanto, vale ressaltar que no estudo feito por Cruz e colaboradores, o substrato utilizado (PET), possui ( $T_g$ ) de aproximadamente  $67\text{ }^{\circ}\text{C}$  e uma ligação entre as cadeias poliméricas de maior intensidade em relação ao PP.

Conforme já discutido no item 5.3.2, a baixa  $T_g$  do PP pode estar relacionada com a baixa adesão dos filmes de a-C:H no substrato. Os resultados de MEV mostraram que o filme tipo PLC apresentou maior resistência ao aparecimento de microtrincas e microdefeitos nas amostras submetidas até  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, quando realizado o teste de adesão, estes filmes se desprenderam com facilidade, ou seja, as imagens de MEV mostram que o filme PLC preservou melhor a sua estrutura sobre o substrato em amostras submetidas a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e

em contato com todos os líquidos simulantes utilizados no ensaio. Mas quando foi realizado o teste de adesão, através do teste da fita adesiva, observou-se que os mesmos se desprendiam com facilidade. Considerando que nos resultados publicados por Cruz e colaboradores [8] não foram observados este elevado descolamento, e que, possivelmente a grande mobilidade das cadeias poliméricas do PP à temperatura do ensaio poderiam influenciar diretamente no desprendimento dos filmes de a-C:H foi realizado um novo ensaio de envelhecimento acelerado submetendo as amostras de PPc recobertas com a-C:H a uma temperatura mais próxima da do valor de Tg teórica. Como parâmetro, utilizou-se o valor da Tg teórica do PP homopolímero isotático (-10 °C) [104]. Neste ensaio, submetemos as amostras ao contato com etanol a 10% e ácido acético a 3% a temperatura de -3°C durante 1200 horas. Ao final foi realizado o teste da fita adesiva para verificar se realmente, a Tg do PP pode estar diretamente relacionada com a baixa aderência do filme de a-C:H quando submetido às amostras a temperatura elevada.

As condições em que cada amostra foi submetida estão resumidas na Tabela 17.

Tabela 17: Nomenclatura e condições ao qual cada amostra de PPc recoberto com filmes de a-C:H foi submetida durante o ensaio de envelhecimento térmico acelerado a -3 °C.

Nomenclatura	Líquido simulante	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Desprendimento
PLC-300-O <sub>2</sub>	Etanol a 10%	1200	- 3	Moderado
DLC-300-O <sub>2</sub>				Nenhum
DLC-300				Elevado
PLC-300-O <sub>2</sub>	Ácido acético a 3%			Moderado
DLC-300-O <sub>2</sub>				Nenhum
DLC-300				Elevado

Os resultados do teste da fita adesiva após este ensaio podem ser visualizados na Figura 51.

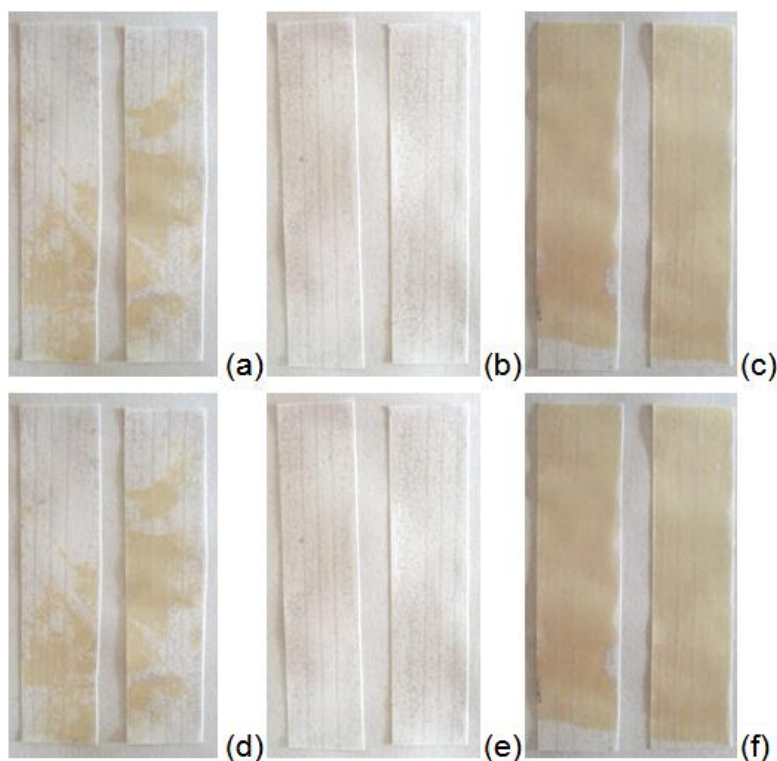


Figura 51: Resultados do teste de adesão das amostras de PPc recobertas com a-C:H tipo DLC e PLC de 300nm submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado a -3 °C por 1200 horas.

Através da tabela 17 pode-se destacar que as amostras DLC-300-O<sub>2</sub>, quando submetidas ao contato com etanol a 10% não apresentaram desprendimento do filme de a-C:H. As amostras submetidas ao contato com ácido acético a 3% também apresentaram o mesmo fenômeno, ou seja, o comportamento dos filmes de a-C:H com tendência a fase DLC tem maior aderência ao substrato de PPc quando este está submetido a baixas temperaturas. Nestas amostras, com base no que foi explicado anteriormente, a deposição dos filmes de a-C:H com tendência a fase DLC é realizada em pressões baixas dentro do reator. E essa pressão mais baixa faz com que os íons e espécies excitadas do plasma ganhem maior velocidade e com isso o choque delas com a superfície do PPc ocorre com maior intensidade. Portanto, o não desprendimento dos filmes DLC pode estar relacionado com um melhor

ancoramento mecânico promovido pela maior intensidade dos íons no plasma de baixa pressão durante a deposição do filme de a-C:H.

Entretanto, para as amostras que apresentaram elevado desprendimento pode-se estabelecer duas hipóteses a serem investigadas; A primeira delas é a possível influência das vibrações moleculares de fase amorfa que ocorrem na temperatura de transição vítrea do substrato. Neste caso, o valor teórico da Tg do PP é de  $-10^{\circ}\text{C}$  [104]. Como todas as temperaturas ensaiadas foram superiores à Tg teórica do PP, espera-se que as vibrações moleculares influenciam no desprendimento da camada de revestimento de a-C:H. A segunda hipótese, está relacionada com a temperatura de cristalização do PPc. Apesar do aditivo clarificante elevar a Tc do polímero, como já apresentado anteriormente, o modo como o polímero foi processado e resfriado pode fazer com que as amostras fiquem com maior quantidade de regiões amorfas. Tais regiões, quando submetidas a temperaturas próximas a Tc podem sofrer pontos de re-cristalização. Portanto, ao submeter estas amostras ao ensaio de envelhecimento térmico acelerado a temperaturas de  $55^{\circ}$  e  $65^{\circ}$ , pode ocorrer pontos de re-cristalização na amostra, promovendo a formação de núcleos e posteriormente o crescimento dos esferulitos, este fenômeno pode ser acompanhado de pequenas contrações em toda a amostra levando ao desprendimento da camada de a-C:H.

#### **5.3.4. Conclusão prévia do ensaio de envelhecimento térmico acelerado**

A microscopia eletrônica de varredura apresentou-se como uma ferramenta adequada na análise de adesão entre o filme de a-C:H e o PPc, assim como o teste da fita adesiva. O ensaio de envelhecimento térmico acelerado mostrou, através de imagens de MEV que as amostras recobertas com filmes de fase PLC demonstraram ser mais resistente a ruptura frente aos filmes DLC quando submetidos à temperatura de  $45$  e  $55^{\circ}\text{C}$ . As imagens de MEV ainda mostraram que as amostras de PPc recobertas com filmes DLC e PLC quando submetidas a uma temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ , são totalmente sensíveis ao desprendimento e ruptura. Os resultados de MEV ainda indicaram haver uma relação entre a preservação da estrutura do filme de a-C:H e o aumento da temperatura do ensaio

(envelhecimento térmico acelerado). Um ensaio realizado a  $-3^{\circ}\text{C}$  indicou uma possível relação entre a  $T_g$  e  $T_c$  do polímero e a adesão da camada de revestimento de a-C:H. Neste ensaio realizado a uma temperatura de  $-3^{\circ}\text{C}$  os filmes com estrutura DLC tiveram sua adesão no polímero preservada mesmo após 1200 horas de contato com etanol a 10% e ácido acético a 3%.

#### **5.4. Avaliação das propriedades de barreira dos filmes de a-C:H**

Como já destacado, as barreiras funcionais devem impedir ou reduzir a passagem de moléculas de gases ou demais substâncias. Nesse sentido, os filmes de a-C:H com tipo DLC e PLC foram verificados com os ensaios de permeação ao vapor de água.

##### ***5.4.1. Ensaio de permeação ao vapor de água***

A Tabela 18 apresenta os resultados de permeabilidade utilizando-se as Equações 11 e 12. As análises foram realizadas nos substratos de PPc pré tratados com plasma de oxigênio seguido de recobrimento com filmes de a-C:H tipo DLC e PLC. As deposições foram realizadas de modo a deixar a camada dos filmes com espessuras de 100, 300 e 500 nm. Foi adotada a nomenclatura apresentada na Tabela 07 do item 4.3.3.2.

Tabela 18: Permeabilidade média e os respectivos desvio-padrão para três diferentes espessuras dos filmes de a-C:H com fases DLC e PLC depositados sobre PPc pré-tratado com plasma de oxigênio por 2,5 minutos.

Amostra	Permeabilidade (g/Pa.s.m) $\pm$ DS
PPc (controle)	$8,09 \times 10^{-10} \pm 0,05$
DLC-100-O <sub>2</sub>	$5,99 \times 10^{-10} \pm 0,24$
DLC-300-O <sub>2</sub>	$2,55 \times 10^{-10} \pm 0,13$
DLC-500-O <sub>2</sub>	$1,75 \times 10^{-10} \pm 0,19$
PLC-100-O <sub>2</sub>	$5,28 \times 10^{-10} \pm 0,21$
PLC-300-O <sub>2</sub>	$2,53 \times 10^{-10} \pm 0,11$
PLC-500-O <sub>2</sub>	$1,14 \times 10^{-10} \pm 0,14$

Os resultados apresentados na Tabela 18 para os ensaios de permeabilidade ao vapor de água, verifica-se que os filmes de a-C:H depositados a plasma apresentam boas propriedades de barreira quando comparados ao PPc sem recobrimento (controle), principalmente nas amostras de maior espessura (500 nm). Observa-se ainda que, nas amostras de PPc recobertas com a-C:H de espessura 100nm e 500 nm, os valores da permeabilidade ao vapor de água do filme PLC é menor em relação ao DLC.

Para melhor comparar os resultados de permeação, a Figura 52 apresenta a porcentagem na redução da permeabilidade ao vapor de água de cada amostra. Os resultados apresentados na Figura 52 mostram o quanto cada tipo de recobrimento foi capaz de reduzir a permeabilidade ao vapor de água em relação à permeabilidade da amostra de PPc sem recobrimento (controle).

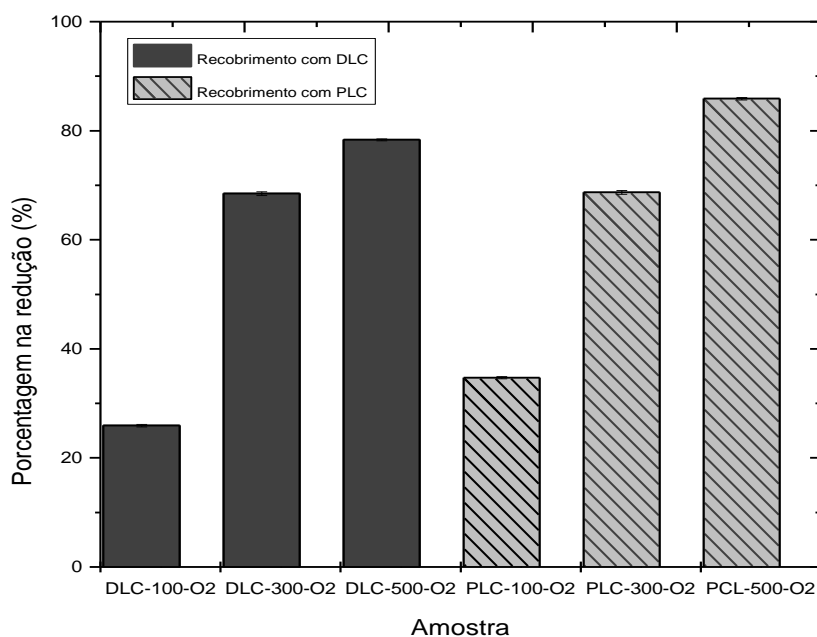


Figura 52: Porcentagem na redução da permeabilidade ao vapor de água em função do tipo de filme de a-C:H e espessura.

Observa-se que as amostras DLC-300-O<sub>2</sub> e PLC-300-O<sub>2</sub> apresentaram praticamente a mesma redução na permeabilidade. Tal resultado indica uma propriedade de barreira similar, devido aos valores de permeabilidade (P) estarem bem próximos. No entanto, para as amostras PLC-100-O<sub>2</sub> e PLC-500-O<sub>2</sub> o valor da redução na permeabilidade foi em média 8,5% superior aos valores da redução de permeabilidade das amostras DLC-100-O<sub>2</sub> e DLC-500-O<sub>2</sub>. Desse modo, pode-se afirmar que os filmes PLC possuem uma maior eficiência com relação às propriedades de barreira, uma vez que, quando comparada as amostras de PPc recobertas com a-C:H com espessura de 100 e 500 nm, o recobrimento PLC apresentou uma superior redução da permeabilidade ao vapor de água em relação ao recobrimento de a-C:H tipo DLC.

Como descrito anteriormente, as barreiras funcionais, neste caso, o filme de a-C:H depositado, atua impedindo ou reduzindo a passagem de moléculas de gases ou demais substâncias. Ou seja, os filmes depositados atuam como uma barreira física à permeação de gases, vapores etc, ocasionando uma redução na permeabilidade dos materiais, melhorando as propriedades de barreira dos mesmos.



## 6. CONCLUSÃO

---

Através deste trabalho, pode-se concluir que é possível obter diferentes tipos de filmes de a-C:H pelo processo PECVD controlando os parâmetros de deposição. As análises de perfilometria mostraram que o aumento da pressão e da concentração de acetileno durante o processo de deposição promove um aumento em sua taxa. As técnicas de espectroscopia IRRAS e Raman permitiram determinar as condições que levam a predominância de estruturas DLC e PLC nos filmes de a-C:H.

O tratamento superficial utilizando o plasma de oxigênio demonstrou ser um eficiente método para promover o aumento da adesão dos filmes de a-C:H em substrato de PPc. Mesmo com um curto tempo de tratamento foi possível observar a ocorrência de modificação superficial e o aumento na adesão, como nas análises de ângulo de contato, FT-IR e teste da fita adesiva.

Através do ensaio de envelhecimento térmico acelerado juntamente com a imersão das amostras em líquidos simulantes de alimentos, foi possível constatar a importância de se avaliar o comportamento destes filmes quando expostos a estas condições. Ficou evidente que não é possível avaliar as propriedades de barreira de um polímero revestido com filmes de a-C:H sem levar em consideração o contato destes com líquidos simulantes de alimentos e temperatura. Após este ensaio, o comportamento de adesão dos filmes de a-C:H no PPc demonstrou ser distinto para cada tipo de filme depositado e mostrou ter relação com o tempo e a temperatura. Os filmes tipo DLC de 100, 300 e 500 nanômetros apresentaram maior desprendimento frente às condições do ensaio, como pode ser observado pelas imagens de MEV e pelo teste da fita adesiva. Entretanto, quando submetidos a 65°C todas as amostras apresentaram elevado grau de descolamento. Tais resultados levam a hipótese da possível influência de vibrações moleculares (baixo valor da Tg do substrato) na adesão dos filmes de a-C:H. Um ensaio de envelhecimento térmico com imersão em líquidos simulantes por 1200 horas foi realizado a uma temperatura de -3°C. Após este ensaio, as amostras apresentaram uma melhor preservação da adesão ao substrato em relação ao mesmo ensaio realizado nas temperaturas de 45°, 55° e

65°C, sendo que, após o ensaio, as amostras recobertas com filmes DLC tiveram melhor adesão em relação ao PLC, conforme observado no teste da fita adesiva.

Ao analisar as propriedades de barreira ao vapor de água, observou-se que as estruturas DLC e PLC de 500 nm apresentaram maior efeito na propriedade de barreira, sendo que as amostras PLC-100-O<sub>2</sub> e PLC-500-O<sub>2</sub> apresentaram uma maior porcentagem na diminuição da permeabilidade em relação às amostras DLC, chegando-se a uma redução de até 85% nos valores desta propriedade.

Levando em consideração os resultados de permeação, juntamente com os resultados de adesão realizados por MEV e pelo teste da fita adesiva após o ensaio de envelhecimento térmico a 45°C, 55°C juntamente com o contato com os líquidos simulantes de alimentos, as amostras de PPc recobertas com filmes do tipo PLC apresentaram como melhor alternativa para o desenvolvimento de embalagens com propriedades de barreira superiores.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

- 1- Estudar a possível influência da Tc e Tg na preservação da modificação superficial do PPc após o tratamento com plasma de oxigênio;
- 2- Estudar e avaliar a relação entre a Tc e Tg do substrato e a adesão da camada de revestimento de a-C:H através de;
- 3- Avaliar a permeabilidade das estruturas PLC e DLC frente a outros gases como, por exemplo, oxigênio e gás carbônico;
- 4- Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a interface polímero-filme;
- 5- Expor o polímero a contaminantes e avaliar a migração dos mesmos através da embalagem recoberta com filmes DLC e PLC.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1-CNQ - Confederação Nacional do Ramo Químico. Consumo Recorde de Plástico e o Avanço das Importações - ABIPLAST; 2011. Disponível em: <[www.cnq.org.br.org.br](http://www.cnq.org.br.org.br)>. Acesso em Abril de 2011.

2-MANCINI, S.D.; ZANIN, M. Estudo aponta relação entre consumo e descarte dos principais plásticos, **Plástico Industrial**, v. 25, nº 02, 118-125, 2000.

3-Anuário da Indústria Química Brasileira. Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM. **An. Ind. Quím. Bras.** São Paulo, 37, p 264, edição 2010.

4-JEFFERSON, H.; ROBERT, D.; EDWARD, K. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115-2126, 2009.

5-CHAN, C.M.; Ko, T.M.; HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasma and photons. **Surface Science Reports**, v. 24, p. 1-54, 1996.

6 -OLIVEIRA, E.C. **Estudo dos parâmetros de deposição de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado obtidos pelo processo PECVD em embalagens de PET pós consumo reciclado**. 2010. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Universidade Federal do ABC, Santo André/SP.

7-CRUZ, S. A. **Avaliação das propriedades e caracterização de filmes finos depositados por plasma (PECVD) em embalagens de PET reciclado**. 2005. 262 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

8-CRUZ, S. A.; ZANNIN, M.; MORAES, M. A. B. Accelerated aging and contact with food simulants in adhesion of amorphous hydrogenated carbon films obtained by the PECVD process from recycled PET from packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v.111, p. 281-290, 2009.

9-REVISTA PLÁSTICO MODERNO. **Notícias: “Estudo mostra perspectivas para o setor no próximo ano**. Plástico Moderno, Ed. Dezembro ed. n.422. 2009.

---

10-ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Consumo per capita de resinas termoplásticas**. Disponível em: <[www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br)> Acesso em: Abril de 2011.

11-ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Estatísticas. Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de material plástico. Disponível em: <[www.abiplast.org.br](http://www.abiplast.org.br)>. Acesso: Maio de 2011.

12-FORLIN, J. F.; FARIA, J. A. “Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas”, **Polímeros Ciência e Tecnologia**. V.12, nº1 p.1-10, 2002.

13-KIPERSTOK, Asher; et AL. Prevenção da Poluição. Brasília: **SENAI/DN**, 2002.

14-TEIXEIRA, M. G.; Ecologia Industrial e eco-Design: Requisitos para a determinação de materiais ecologicamente corretos. **Design em Foco**. v.1, p. 51-60, 2005.

15-IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano. Linhas de pesquisa 2010. Site: <<http://www.ima.ufrj.br>> Acesso: Março de 2011.

16-Braskem. Plástico verde: *I'm Green plastic*. Site:<[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)> Acesso em Agosto de 2011.

17-KARIAN, G. H.; Handbook of polypropylene and polypropylene composites, **Marcel Dekker**. Inc.; New York, 2003.

18-CORRADINI,P.; GAETANO G.; CAVALLO, L.; Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereocontrol of Old Ziegler-Natta Catalysts?; **Acc. Chemistry Res**. v. 37, p.231-241, 2004

19-CHANDA, M.; ROY, S.; **Plastics Technology Handbook**. Taylor Francis. New York, 2007.

20-NATTA, G. Stereospecific polymerization by means of coordinated anionic catalysis. J. **Inorganic Nuclear Chemistry**. 1958, 8, 589-611.

21-CORRADINI, P.; GUERRA, C.; CAVALLO, L.; Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereocontrol of Old Ziegler-Natta Catalysts? **Acc. Chemistry Res**. 2004, v. 37, 231-241.

---

22-PHILLIPS, R. A.; WOLKWICZ, M. D; **Polypropylene handbook**. New York: Carl Hanser Verlag, 1996 p. 113.

23-GOOGLE PATENT SERACH: Site de busca de patentes internacionais - **Google Patent Search**. Disponível em: <[www.google.com/patents](http://www.google.com/patents)>. Acesso em Nov. 2009.

24- MILLIKEM CHEMICAL, **Comparação entre nucleantes e clarificantes**. Site:< [www.millikem.com.br](http://www.millikem.com.br)> Acesso em Agosto de 2011.

25-TOLINSKI, M.; **Nucleation and Clarity**. Tolinski. Published by Elsevier Inc, 2009.

26-LIBSTER, D.; GARTI, N.; ARSERIN, A. Advanced nucleating agents for polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**. 2007; 18: 685-695.

27-WANG, Y.; SHI, J.; GAO, Y. Hierarchy Crystallization Structure of a Polypropylene Random Copolymer Injection-Molded Bar Induced by a Nucleating Agent. **Journal of Applied Polymer Science**, DOI 10.1002/app.27121; 2007.

28-GHUGARE, S.V.; GOVINDAIAH, P.; AVADHANI, C.V.; **Polypropylene-organoclay nanocomposites containing nucleating agents**. Polym. Bull. v.63: p.987-909, 2009.

29- BERNLAND, K.; TERVOORT, T.; SMITH, P.; Phase behavior and optical- and mechanical properties of the binary system isotactic polypropylene and the nucleating/clarifying agent 1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylene]-nonitol. **Polymer**. v.50, 2460–2464, 2009.

30- CATALÁ, R.; GAVARA, R. Migration de componentes y residuos de envases em contacto com alimentos. Valencia: **Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, 2002. 329p.

31-WEINKAUF, D. H.; PAUL, D.R. Effects os structural order barrier properties in: Koros, W.J. (Ed). **Barrier Polymer System**. Washington: Americam Chemical Society, 1990.

32-HABERT, A. C.; BORGES, C. P. NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E. E-papers, 2006. p.180.

---

33-STEINGISER, S.; NEMPHOS, S.P.; SALAMONE, M. Barrier Polymers In: **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. New York: John Willey & Sons, 1978

34-LAU, O. W; WONG, S. K; Review. Contamination in food from packaging material. **Journal of Chromatography A**. v. 882; p. 255-270, 2000.

35-CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2nd. ed. New York: Oxford, 1992.

36-MASTROMATTEO, M.; NOBILE, M.A.; A simple model to predict the oxygen transport properties of multilayer films. **Journal of Food Engineering**. v.102 p.170–176, 2011.

37-CRUZ, S. A. **Avaliação das propriedades e caracterização de filmes finos depositados por plasma (PECVD) em embalagens de PET reciclado**. 2005. 262 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

38-CATALÁ, R.; GAVARA, R. Migration de componentes y residuos de envases em contacto com alimentos. Valencia: **Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, 2002. 329p.

39-ASHLEY, T.J. Permeability and plastics packaging. In: *Polymers Permeability*, COMYN, J. (ed.) Barking, **Elsevier Applied Science Publishers**, 1986. Cap. 7, p. 269-308.

40-ROCHAT, G.; Stress controlled gas-barrier oxide coatings on semi-crystalline polymers. **Thin Solid Films**. v. 484 p. 94 – 99; 2005.

41- TSUBONE, D.; KODAMA, H.; HASEBE, T.; HOTTA, A. Gas barrier properties and periodically fractured surface of thin DLC films coated on flexible polymer substrates. **Surface & Coatings Technology**. v.201. p.6431–6436, 2007.

42-INAGAKI, N.; TASAKA, S.; NAKAJIMA, T. Preparation of oxygen gas barrier polypropylene films by deposition of SiO<sub>x</sub> films plasma-polymerized from mixture of tetramethoxysilane and oxygen. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 78, p. 2389–2397, 2000.

---

43- CHINELLATO, A.C.; VIDOTTI, S.E.; PESSAN, L.A.; MORAES, M.B. Effects of Plasma Etching on Surface Modification and Gas Permeability of Bisphenol-A Polycarbonate Films. **Journal of Macromolecular Science**, Part B: Physics, v. 46, p. 1165 - 1177, 2007.

44-ROBERTSON, J. Diamond like amorphous carbon . **Material Science and Engineering**. R 37 (2002) 129-281.

45-LOPEZ, R. Surface Characterization of Hydrophilic Coating Obtained by Low-Pressure CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> Plasma Treatment on a Polypropylene Film. **Journal of Applied Polymer Science** 111 (6): 2992-2997, 2009

46-KEUDELL, A. Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 1-37, 2002.

47-SHIRAKURA, A. et al. Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 84 – 91, 2006.

48-BIRTCHER, R.C.; LIU, A.S. **Nuclear Materials**. 165, 101-109; 1989.

49-TSAI, H.; BODY, D.B. Characterization of diamond like carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. **Journal Vacuum Science Technology**, v. 5, n. 6, p. 3287-3312, 1987.

50-STARYGA, E.; BAK, G. W.; Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. **Diamond & Related Materials**, v. 14, p. 23–34, 2005

51-CHU, P.K. e Li, L., Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, 96 (2006), 253-277.

52-ROBERTSON, J. The electronic and atomic structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys. **Philosophical Magazine b-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 66, p. 615-638, 1992.

53-ROBERTSON, J. Diamond like amorphous carbon. **Material Science and Engineering**. R 37 (2002) 129-281.

54-KEUDELL, A. Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 1-37, 2002.



---

55-VASQUEZ-BORUCKI, S.; JACOB, W.; ANCHETE, C.A. Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films, **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1971-1978, 2000.

56-TSUBONE, D.; KODAMA, H.; HASEBE, T.; HOTTA, A. Gas barrier properties and periodically fractured surface of thin DLC films coated on flexible polymer substrates, **Surface & Coating Technology**, v. 201, p. 6431-6436, 2007.

57-SOBRINHO, A.S.S. Study of defects in ultra-thin transparent coating on polymer. **Surface & Coating Technology**, v. 116-119, p. 1204-1210, 1999.

58-GRUPO SIDEL. Sidel barrier treatment for PET bottles. 1999. 11p. Oxygen scavenging technology moves front-and-center on packaging stage. **Packaging Strategies**, West Chester, v. 16, n. 21, p. 1-2, 1998.

59-SHIRAKURA, A. et al. Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 84 – 91, 2006.

60-BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p. 609-958, 2002.

61-YASUDA, H.K., Plasma Polymerization”. **Academic Press**. Inc, 1985.

62-DENES, F.S.; MANOLACHE, S., “Macromolecular Plasma-Chemistry: An Emerging Field of Polymer Science”. **Progress in Polymer Science**. v. 29, 815-885, 2004.

63-LANGMUIR, I., Electric Discharge in Gases at Low Pressures. **Journal of Franklin Institute**. 275-298, 1932.

64-ALVES JUNIOR, C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: Editora da UFRN, 2001. 122p.

65-BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p. 609-958, 2002.

66-CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, v.9, p. 441-454, 2000.

67-LI, R.; YE, L.; MAI, Y.M.; Application of plasma Technologies in fiber-reinforced polymer composites: A Review of recent developments – **composites. Part. A**, v.28 p. 73-86, 1997.

---

68-COSTA, T. H. C. et al. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O<sub>2</sub> a baixa pressão. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 65 – 76, 2008.

69-D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. London: Academic Press, 1990. 528p.

70-YASUDA, H. **Plasma polymerization**. Orlando: Academic Press, 1985.432p.

71-KAMADA, T. et al. Structure and properties of silicon titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 12, p. 3594-3596, 1991.

72-GARCIA, D. et al. Modification of polypropylene surface by CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> low-pressure plasma to improve wettability. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 3466-3473, 2008.

73-SORRENTINO, L.; CARRINO, L.; NAPOLITANO, G. Oxygen cold plasma treatment on polypropylene: influence of process parameters on surface wettability. **Surface Engineering**, v. 23, p. 247-252, 2007.

74-ZIARI, Z. et al. A comparative study on the effect of VUV radiation in plasma SiO<sub>x</sub>-coated polyimide and polypropylene films. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, p. 326-332, 2008.

75-SPRANG, N.; THEIRICH, D.; ENGEMANN, J.; Plasma and Ion Beam Surface Treatment of Polyethylene. **Surface and Coating Technology**. v.74-75; p. 689-695; 1995.

76-BRIGGS, D; KENDALL, C.R; Electrical Discharge Treatment of Polypropylene film. **Polymer**. v.21, p.47-52, 1983.

77- CRUZ, S. A.; ZANIN, M.; NASCENTE, P. A. P.; DE MORAES, M. A. Superficial Modification in Recycled PET by Plasma Etching for Food Packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 2728–2733 (2010).

78-LOPEZ,R. Surface Characterization of Hydrophilic Coating Obtained by Low-Pressure CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> Plasma Treatment on a Polypropylene Film. **Journal of Applied Polymer Science** 111 (6): 2992-2997, 2009.

---

79-MOHAMMED A.; ALAIN G.; Morphology of polypropylene films treated in CO<sub>2</sub> plasma. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**., Pages 2007 – 2013.; 2004.

80-MOOSHEIMER, U.; BICHLER, CH; Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings. **Surface and Coatings Technology** 116–119 (1999) 812–819

81-BRASKEM S.A, **Folha de dados – Prisma 2400**. Rev. Maio/2010. Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)> Acesso: Dez/2010.

82-TRANSFERETTI, B.C.; DAVANZO, C.U. Introdução as técnicas de reflexão especular e de refração – absorção no infravermelho: reflexão-absorção. *Química nova*, v.24 n.1 p.99-104, 2001.

83-KEUDELL, A. Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 1-37, 2002.

84-LOBO et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.

85-FARIA, D. L. A.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman, **Química Nova**, v.20, n. 3, 1997.

86-ROBERTSON, J. The electronic and atomic structure of hydrogenated amorphous Si-C alloys. **Philosophical Magazine b-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 66, p. 615-638, 1992.

87-CHAN, C.M.; Polymer Surface Modification Characterization Munich, Hanser/**Garden Publications**, p. 285; 1994.

88 - GARTON, A.;CARLSSON, D.J.; WILES, D. M., Role of polymer morphology in the oxidation of polypropylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**. v. 16 p. 33-40. 1978.

89-CANEVAROLO, S.V; Técnicas de Caracterização de Polímeros. **Artliber Editora**. v.1 p. 229-350. 2007.

90-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3559-90**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 1990.

---

91-FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION (FDA). Food. Food Ingredients & Packaging. Food Contact Substances. **Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations**. Disponível em: <www.fda.gov/Food/>. Acesso em: Jan.2010.

92-SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. **1ª ed. Campinas**: [s.n.], 2002. 267 p.

93-ONG, Y; CHEN, B.T; Process Analysis and Optimization on PECVD Amorphous Silicon on Glass Substrate. *Journal of Physics: Conference Series* **34** (2006) 812–817.

94 RISTEIN, J.; STIEF, R. T.; LEY, L. A comparative analysis of a -C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion, **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. n 7, 3836-3847.

95 GAMAN, S; MOROSANU, C.; DUMITRACHE, F. APETROAEI, N.; YASTREBOV, S. Diamond and polymeric-like films prepared by PECVD method. **Journal of optoelectronics and Advanced Materials**, v. 9, p. 1450-1453, 2007.

96-FEDOSENKO, G; KORZEC, D.; SCHWABEDISSEN, A.; ENGEMANN, J.; BRACA, E.; KENNY, J. M.. Comparison of diamond-like carbon films synthesized by 2.45 GHz microwave and 13.56 MHz multi-jet radiofrequency plasma sources. **Diamond and Related Materials** , v.10 , p. 920-926, 2001.

97-MARINS, M.N.; MOTA, R.P, NASCENTE, R.; Influência da potência na composição química de filmes depositados a plasma a partir de mistura de acetileno/argônio. **XXX CBRAVIC, Campos do Jordão**, 2009.

98-OLIVEIRA, E. C.; CRUZ, S. A.; AND AGUIAR, P. H. L. Effect of deposition parameters on the synthesis of a-C:H thin films with DLC and PLC structures by PECVD. **American Institute Physics**, 2011.

99-MORRA, M.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F. Surface characterization of plasma-treated PTFE. **Surface Interface Analutical**. v. 16 p. 412-417, 1990.

100-HARTH, K. HIBST, H. Surface modification of polypropylene in oxygen and nitrogen plasmas. **Surface and Coatings Technology**. v.59 p 350-355. 1993.

---

101- FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e Artificial. **Química Nova**. v. 29 p. 674-678. 2006.

102-HASLLAM, J. WILLIS, W. A.; SQUIRREL, D. C. M.; Identification and analysis of plastics . London. Heydem, p.748, 1981.

103-YASUDA, H.; **Plasma polymerization**. Orlando: Academic Press, 1985. p432.

104 POLYMER PROCESSING, Thermophysical properties of semi-crystalline thermoplastic polymers. Second edition