

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Amanda de Sousa Martinez de Freitas

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ORGANOSILICONE
DEPOSITADOS A PLASMA PARA FOTOPROTEÇÃO DO POLIPROPILENO**

Sorocaba
2019

Amanda de Sousa Martinez de Freitas

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ORGANOSILICONE
DEPOSITADOS A PLASMA PARA FOTOPROTEÇÃO DO POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais, para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais

Orientação: Prof^o. Dr. Walter Ruggeri
Waldman

Coorientação: Prof^a. Dr^a. Adriana de
Oliveira Delgado da Silva

Financiamento: Coordenação de
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível
Superior (CAPES)

Sorocaba
2019

Freitas, Amanda de Sousa Martinez

Desenvolvimento de filmes finos de organossilicone depositados a plasma para fotoproteção do polipropileno / Amanda de Sousa Martinez Freitas. -- 2019.

98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Walter Ruggeri Waldman

Banca examinadora: Daniela Branco Tavares Mascagni, Sandra Andrea Cruz

Bibliografia

1. Polipropileno. 2. Fotodegradação. 3. PECVD. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Amanda de Sousa Martinez de Freitas, realizada em 26/02/2019:

Prof. Dr. Walter Ruggieri Waldman
UFSCar

Profa. Dra. Daniela Branco Tavares Mascagni
UNESP

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
UFSCar



AGRADECIMENTO

A Deus pelo amparo em todos os momentos de dificuldade durante este curso.

A toda minha família, principalmente a minha mãe e meu marido pelo apoio, carinho, compreensão e força.

Aos meus orientadores Walter Ruggeri e Adriana de Oliveira que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, dedicando tempo, paciência e seus conhecimentos.

Aos professores Elidiane Rangel e Nilson Cruz, pela oportunidade de realizar boa parte da minha pesquisa nas dependências do LaPTec da UNESP – Sorocaba, onde aprendi muito com eles e com todos que conheci. Especialmente os meus amigos nessa jornada de trabalho, Felipe Fernandes, Ana Cugler e Rafael Parra.

A todos os integrantes do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da UFSCar - Sorocaba. Principalmente às minhas amigas Cristiane Carla e Jéssica Rodrigues, com quem dividi muitos momentos, que com certeza se tornaram mais leves e felizes.

A todos os colegas do grupo de pesquisa GPAS e aos colegas que fiz durante o curso, que sempre me auxiliaram nessa jornada.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente” (Roger Von Oech)

RESUMO

FREITAS, Amanda de Sousa Martinez. Desenvolvimento de filmes finos de organossilicone depositados a plasma para fotoproteção do polipropileno. 2019. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, 2019.

O polipropileno (PP) é um polímero utilizado em larga escala industrialmente. Entretanto, o PP possui limitações em uso externo por sua sensibilidade à fotodegradação, quando exposto às intempéries. Isso limita as opções de uso e reduz sua vida útil. A deposição química de vapor assistida a plasma pode produzir filmes finos de organossilicone, que realizam a cobertura da superfície polimérica. Esses filmes podem aumentar a resistência química e física, a degradação, sem interferir em aspectos como cor e brilho, devido à transparência e à dimensão nanométrica que possuem. As amostras de polipropileno foram tratadas por PECVD, do inglês *plasma-enhanced chemical vapor deposition*, para a deposição dos filmes foram utilizadas distintas combinações de gases, pressão e potência. Sendo usadas pressões de gases entre 0,046 e 0,172 Torr, composta por mistura dos gases oxigênio, argônio e acetileno em diversas combinações e tendo sempre o HMDSO com precursor gasoso. Os tempos de deposição variaram entre 15, 30, 45 e 60 minutos, com potências entre 40 e 160W e radiofrequência de 13,56 MHz. Os conjuntos amostrais foram exposto à luz ultravioleta (UV-C) de lâmpadas fluorescentes, germicidas, de 15W de potência, máximo de emissão em comprimento de onda de 254 nm, pelos intervalos de tempo de 48 a 196 horas. As amostras foram caracterizadas por MEV, FTIR, UV-Vis, perfilometria, ângulo de contato e teste de indentação instrumentada. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram uma ancoragem mecânica do filme em relação substrato, uma vez que as fissuras do polipropileno virgem apresentaram largura entre 3,5 e 5 micrometros e comprimento de vários milímetros, o polipropileno coberto com filmes de organossilicone apresenta fissuras com largura 0,5 a 1 micrometro e comprimento de 2 a 5 micrometros. Além da redução nas dimensões das fissuras, foi observada uma boa adesão do filme ao substrato, onde o filme ele se manteve mecanicamente aderido com a superfície do material polimérico mesmo com a fotodegradação do PP. A análise microscópica do material fotodegradado mostrou uma morfologia semelhante ao fenômeno de fibrilação, contudo sem uso de tensão por uma carga de tração como é comum, e sim pela separação das paredes de fissuras, que surgiram devido à diminuição de volume causada pela cristalização que ocorre nas superfícies poliméricas fotodegradadas. Enfim, os resultados demonstram que o filme de organossilicone depositado a plasma sobre o polipropileno, pode ser utilizado para a proteção física e química do material à fotodegradação. Levando ao aumento da vida útil do material, menor descolamento de camadas fotodegradadas e possivelmente diminuindo liberação de microplásticos secundários, reduzindo assim o impacto ambiental.

Palavras chave: Polipropileno. Fotodegradação. PECVD. Ultravioleta. Organossilicone.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) is a polymer used industrially on a large scale. However, the PP has limitations in external use due to its sensitivity to photodegradation, when exposed to the elements. This limits the options of use and reduces its useful life. The chemical deposition of plasma-assisted steam can produce thin films of organosilicon, which cover the polymer surface. These films can increase chemical and physical resistance and the resistance to the degradation, without interfering in aspects such as color and brightness, due to their transparency and nanometric. The polypropylene samples were treated by Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), for the deposition of the films were used different combinations of gases, pressure, and power. Gas pressures between 0.046 and 0.172 Torr are used, which is composed of the mixture of oxygen, argon and acetylene gases in various combinations and always having the precursor gas HMDSO. Deposition times ranged from 15, 30, 45 and 60 minutes, with power ranging between 40 and 160W and radiofrequency of 13.56 MHz. The sample sets were exposed to ultraviolet light (UV-C) of fluorescent lamps, germicidal, 15W of power, emission maximum at 254 nm wavelength, for the time intervals of 48 to 196 hours. The samples were characterized by SEM, FTIR, UV-Vis, profile, contact angle and instrumented indentation test. The SEM results show a mechanical anchorage of the film in relation to the substrate, since the crackings of the virgin polypropylene presented a width between 3.5 and 5 micrometers and a length of several millimeters, the polypropylene covered with films of organosilicon presents cracks with width 0.5 to 1 micrometer and length of 2 to 5 micrometers. In addition to the reduction in crack size and the good adhesion of the film to the substrate, it was observed that the film remained mechanically adhered to the surface of the polymeric material even with PP photodegradation. The microscopic analysis of the photodegraded material showed similar morphology to the phenomenon of fibrillation, however without tension use by a tensile load as usual, but by the separation of the walls of cracks, which arose due to the decrease of volume caused by the crystallization that occurs on photodegraded polymer surfaces. Finally, the results demonstrate that plasma deposited organosilicon film on polypropylene can be used for the physical and chemical protection of the material at photodegradation. This leads to an increase in the life of the material, a lower detachment of photodegraded layers and possibly decrease the release of secondary microplastics, thus reducing the environmental impact.

Keywords: Polypropylene. Photodegradation. PECVD. Ultraviolet. Organosilicon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural da polimerização do polipropileno.	21
Figura 2 - Esquema geral do ciclo autocatalítico de degradação de polímeros. No qual P• é um radical, POO• é um radical peroxil, POOH é um hidroperóxido, PO• é um alcoxi, •OH é um hidróxi e PH é um material macromolecular.	22
Figura 3 – Representação da reação fotoquímica de Norrish.	23
Figura 4 – Esquema ilustrativo do sistema a plasma utilizado.	26
Figura 5 – Estrutura química do Hexametildisiloxano (HMDSO).	27
Figura 6 - Padrão da amostra de polipropileno utilizada.	29
Figura 7 – Esquema representativo da câmara de fotodegradação <i>labmade</i> utilizada.	31
Figura 8 - Espectros de FTIR da área de 1900 – 1566 cm ⁻¹ para o PP controle e coberto com filme depositado a plasma por 30, 45 e 60 minutos. Após intervalos de exposição à radiação UV-C, por 0, 48, 96, 144, 192 e 240 horas. Onde PP (Polipropileno controle), OSPP30 (PP com filme de organosilicone depositado por 30 minutos), OSPP45 (45 minutos), OSPP60 (60 minutos).	34
Figura 9 - FTIR: Espectros dos filmes de organosilicone depositados a plasma sobre alumínio, para diferentes tempos de deposição durante 30' (1) e 60' (2), para diferentes intervalos de exposição à luz UV-C.	38
Figura 10 - FTIR: Deconvolução das bandas da região de 950-1300 cm ⁻¹ , para as amostras com 30'e 60' minutos de deposição e 48h de exposição à luz UV-C.	39
Figura 11 – Proposta de possível arranjo estrutural para o filme depositado por 30 minutos.	40
Figura 12 - Proposta de possível arranjo estrutural para o filme depositado por 60 minutos.	41
Figura 13 - FTIR: Subtrações dos espectros para os diferentes intervalos de fotodegradação das amostras sem deposição, 0 minutos (A) e com filmes depositados por 30 minutos (B) e 60 minutos (C), com ampliação da região de hidroxila e carbonila... ..	42
Figura 14 - Micrografias dos substratos de alumínio branco e com filme depositado por 30 e 60 minutos (30' e 60') após expostos à luz por 48 e 192 h.	44
Figura 15 - Micrografias das amostras de PP virgem e com filme depositado por 30' com diferentes intervalos de exposição a luz.	45

Figura 16 - Análise EDS da amostra de PP com filme depositado por 30' após 192h de exposição a luz.....	45
Figura 17 - Gráfico de dureza (H) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 30 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.	47
Figura 18 - Gráfico de dureza (H) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 60 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.	47
Figura 19 – Gráfico de módulo de elasticidade (Er) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 30 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.....	49
Figura 20 - Gráfico de módulo de elasticidade (Er) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 60 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.....	50
Figura 21 - Espectros das absorções do PP controle (0 min) e com filme de cobertura depositado por 30 min e 60 min, não expostos à luz.....	51
Figura 22 - Espectros de absorção para os diferentes intervalos de fotodegradação das amostras com 30 (1) e 60 (2) minutos de deposição.	52
Figura 23 – Espectros no modo refletância do PP controle (0 min) e depositados por 30 e 60 minutos.	53
Figura 24 – Espectros das refletâncias nos diferentes intervalos de exposição à luz para as amostras com 30' de deposição	54
Figura 25 - Espectros das refletâncias nos diferentes intervalos de exposição à luz para as amostras com 60' de deposição.	55
Figura 26 - Equipamento <i>labmade</i> utilizado para fotodegradação das amostras.	59
Figura 27 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 15, 30, 45 e 60 minutos em substratos de alumínio	60
Figura 28 - Micrografias em diferentes ampliações do polipropileno controle após 196 horas de fotodegradação mostrando o padrão das fissuras na superfície (A e B) e a morfologia das paredes no interior das fissuras (C e D).....	61
Figura 29 – Micrografias do PP fotodegradado evidenciando o interior da fissura em distintas magnificações.....	62

Figura 30 - Micrografias de amostras de PP revestidas por diferentes tempos de deposição, sem exposição (0h) e com exposição à luz UV-C (196h). E amostra de PP controle (0h) e após 196 horas de exposição	63
Figura 31 - Micrografia com região de fissura aumentada da amostra de PP revestida por 45 minutos de deposição e após 196 horas de fotodegradação.....	65
Figura 32 - Acompanhamento da formação de hidroxilas e carbonilas nas amostras de PP controle (0 min) e com filme depositado (60 min). Análises realizadas nas amostras antes (0 h) e após o envelhecimento acelerado (196 h).....	66
Figura 33 - As amostras poliméricas transparentes e retas antes do tratamento (A), pós tratamento se tornaram opacas e se “dobraram” (B e C).	69
Figura 34 - Espectros FTIR para as amostras de PP virgem e coberto com filme depositado por 30 minutos com 0 e 48 horas de exposição à luz UV-C.	71
Figura 35 - Espectros FTIR para as amostras de PP controle 0h e exposto por 48h, e amostras cobertas com filme depositado por 60 minutos com 0 e 48 horas de exposição.	71
Figura 36 - Espectros FTIR das amostras depositadas em atmosfera com argônio com e sem a etapa de pré tratamento e do PP controle expostas por 0 e 48 horas de exposição à luz.....	73
Figura 37 - Espectros FTIR das amostras depositadas com 65 W de potência e do PP controle, ambas com 0 e 192 horas de exposição à luz.....	74
Figura 38 - Espectros FTIR das amostras depositadas com o triplo da pressão e do PP controle, ambos com 0 e 96 horas de exposição à luz.	75
Figura 39 - Espectros FTIR das amostras depositadas com o sêxtuplo da pressão e do PP controle, ambos com 0 e 96 horas de exposição à luz.....	76
Figura 40 - Filme depositado em 3 substratos distintos: PP (A), espelho metálico (B) e vidro (C).	77
Figura 41 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.	78
Figura 42 - Diferença de coloração entre as áreas exposta à luz (A) e a preservada da luz (B).	79
Figura 43 - Espectros FTIR da amostra coberta com filme e do PP utilizado como controle, com 0 e 72 horas de exposição à luz.	80

Figura 44 - Micrografias do PP controle (PP 0' 0h) e das amostras cobertas com filme (Ac 30' 0h) e após exposição à luz por 72 horas (Ac 30' 72h) com distintas ampliações.	81
Figura 45 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.	82
Figura 46 – Filme depositado em 3 substratos distintos: PP (A), espelho metálico (B) vidro (C).	83
Figura 47 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 30' e do PP controle, com 0 e 72 horas de exposição à luz, com ampliação da região de carbonila para evidenciar o comportamento do conjunto.	84
Figura 48 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 15 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.	85
Figura 49 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 15' e do PP puro, com 0 e 72 horas de exposição à luz.	86
Figura 50 - Filme depositado em substrato de PP (A) e espelho metálico (B)...	87
Figura 51 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 80 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.	88
Figura 52 - Espectros FTIR das amostras depositadas e do PP controle, com 0 e 96 horas de exposição à luz.	89

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

cm Centímetros

FTIR Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GPa Gigapascal

L Litro

LapTec Laboratório de Plasma Tecnológicos

LNNano Laboratório Nacional Nanotecnologia

m³/h Metros Cúbicos por hora

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

mg Miligrama

MHz Mega Hertz

mm Milímetros

PECVD Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

PP Polipropileno

s Segundos

UFSCar Universidade Federal de São Carlos

UNESP Universidade Estadual Paulista

UV Ultravioleta

W Watts

μm Micrômetro

μL Microlitro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1	POLIPROPILENO (PP)	21
3.1.1	Características e relevância do polímero	21
3.1.2	Consequências da fotodegradação do polipropileno.....	22
3.1.3	Ciclo de fotodegradação	22
3.1.4	Métodos de modificação superficial em polímeros	24
3.2	PLASMA.....	25
3.2.1	Definição geral.....	25
3.2.2	Geração de plasma por radiofrequência.....	25
3.2.3	Sistema simplificado do reator.....	26
3.2.4	Deposição química de vapor assistida a plasma – <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)</i>	27
3.2.5	Estado da arte.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	29
4.2	ETAPAS DE DEPOSIÇÕES DE FILMES A PLASMA	29
4.3	EXPOSIÇÃO À LUZ UV-C PARA FOTODEGRADAÇÃO.....	30
4.4	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
4.4.1	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.4.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	

4.4.3	Caracterização por Perfilometria.....	32
4.4.4	Caracterização por Medição do Ângulo de Contato Estático...	32
4.4.5	Caracterização por espectrofotometria no Ultravioleta Visível (UV-Vis)	33
4.4.6	Caracterização por Teste de Indentação Instrumentada.....	33
5	RESULTADOS PRELIMINARES.....	34
6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ORGANOSILICONE DEPOSITADOS A PLASMA E ANÁLISE DOS FILMES EM RELAÇÃO À FOTOPROTEÇÃO DO POLIPROPILENO.....	36
6.1	RESUMO DO CAPÍTULO.....	36
6.2	INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO.....	36
6.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
6.3.1	Tratamento por PECVD (<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)	37
6.3.2	Envelhecimento acelerado.....	37
6.4	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	37
6.4.1	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	37
6.4.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 43	
6.4.3	Caracterização por Teste de Indentação Instrumentada.....	46
6.4.4	Caracterização por espectrofotometria de absorção ultravioleta (UV-Vis)	50
6.5	CONCLUSÃO	55
7	ANÁLISE DA MODIFICAÇÃO NO PADRÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO PELO RECOBRIMENTO COM FILMES FINOS A PLASMA DE ORGANOSILICONE.....	57
7.1	RESUMO DO CAPÍTULO.....	57
7.2	INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO.....	57

7.3	PREPARO DAS AMOSTRAS	58
7.3.1	Tratamento por PECVD (<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)	58
7.3.2	Envelhecimento acelerado	58
7.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
7.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
7.6	CONCLUSÃO	66
8	MODIFICAÇÕES NOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO A FIM DE PRODUZIR FILMES COM CARÁTER FOTOPROTETIVO EFETIVO.....	68
8.1	MOTIVAÇÃO EXPERIMENTAL.....	68
8.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
8.2.1	Tratamento das amostras	68
8.2.2	Envelhecimento acelerado	68
8.2.3	Análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	68
8.3	RESULTADOS E DICUSSÕES.....	69
8.3.1	Modificação da potência	69
8.3.2	Relevância do pré-tratamento e adição de Argônio.....	72
8.3.3	Redução da pressão nos filmes com argônio	74
8.3.4	Aumentar a pressão dos gases.....	75
9	ADIÇÃO DE ACETILENO NOS FILMES	77
9.1.1	Reprodução do resultado anterior e tentativa de redução do tempo de deposição	81
9.1.2	Aumento da potência	86
9.2	CONCLUSÃO	89
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais de baixa densidade, baixo custo de obtenção e processamento, quando comparados a alguns materiais metálicos e cerâmicos. Isso faz com que sejam amplamente usados como matéria prima nos diversos ramos da indústria, com ênfase no setor de embalagens (COLTRO e DUARTE, 2013) e automotivo (CARLOS, 2003). Os produtos fabricados por essas indústrias estão presentes no cotidiano da população nas mais diversas formas e aplicações. Muitos desses produtos, possuem utilização em ambientes externos e são expostos a intempéries, por isso, em sua formulação são adicionados aditivos, chamados estabilizantes, que aumentam a vida útil dos materiais. Esses estabilizantes acabam tornando os processos mais custosos, o que por consequência encarece as peças produzidas.

Mesmo com a utilização desses recursos para aumentar a vida útil, o aumento da durabilidade dos materiais é limitada, pois a exposição à luz ultravioleta a longo prazo leva à fotodegradação (FECHINE, 2006). Esta interação da luz com o polímero gera a alteração de cor e brilho, diminuição da resistência mecânica (FERNANDES, 2012) e pode reduzir a liberação de microplásticos secundários. Processos que são consequências da formação de fissuras, devido à reticulação e a cisão de cadeia sofrida pelo polímero degradado (FERNANDES, 2012). Podendo causar perda nas propriedades do material e até inviabilizá-lo para algumas utilizações, fazendo com que seja necessária a substituição total ou parcial do produto, o que implica em perdas econômicas e limitações de aplicações.

O polipropileno (PP) é um polímero utilizado em larga escala na produção de peças de uso externo, que ficam expostas a intempéries. Basicamente a luz ultravioleta (UV), que chega à superfície terrestre e o oxigênio atmosférico agem diretamente nas insaturações das cadeias poliméricas, os chamados grupos cromóforos, levando à quebra das ligações π . Apesar de o PP não ter grupos cromóforos intrínsecos em sua estrutura, ele pode apresentar defeitos de síntese e modificações causadas por processamentos, que formam grupos absorvedores de luz UV levando à sua fotodegradação.

A fim de prolongar a vida útil de materiais poliméricos, pode-se realizar a deposição de filmes superficiais por processo de pintura simples ou eletrostático e pela deposição de espécies reativas geradas em um plasma. Os filmes finos depositados a plasma podem recobrir a superfície e proteger do contato com o meio agressor, sem modificar quimicamente o substrato ou alterar o produto esteticamente (SANT'ANA, 2010).

Entre os métodos de deposição de filmes, o escolhido neste trabalho foi a deposição química de vapor assistida à plasma, do inglês *plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) em que os gases são ionizados em um sistema de baixa pressão (GELAMO, 2007). A atmosfera dentro do reator é composta de gases que podem ser inertes ou não e que após serem submetidos à uma diferença de potencial elétrico, geram espécies reativas que são depositadas em toda superfície exposta no interior do reator, inclusive na superfície do substrato polimérico.

A natureza do filme depositado a plasma por PECVD varia com os parâmetros de obtenção das espécies reativas, sendo possível variar a pressão do sistema ou do precursor, a tensão entre os eletrodos, além do pré-tratamento das amostras que vão receber os filmes depositados. A concentração dos gases e até a geometria do reator, influenciam na concentração e no tipo de espécies reativas geradas, interferindo na natureza do filme depositado sobre o polímero, e conseqüentemente em suas propriedades, responsáveis por promover a fotoproteção do substrato polimérico. Mais especificamente, os filmes finos de organossilicone depositados a plasma podem fornecer uma barreira para a migração do oxigênio do ar ou de substâncias químicas, além de absorver parte da radiação ultravioleta, que compõem a emissão solar, impedindo que a energia responsável pelas reações de iniciação de degradação polimérica e a entrada de reagentes se difundam pelo *bulk*.

Neste trabalho foram depositados filmes a plasma por PECVD sobre amostras de polipropileno. Na deposição dos filmes, a atmosfera no reator foi composta de hexametildisiloxano (HMDSO) em combinação com os gases oxigênio, argônio e acetileno individualmente ou misturados. O plasma foi estabelecido aplicando radiofrequência de 13,56 MHz, potências variadas entre 40 e 160 W e tempo de deposição entre 15 e 60 minutos. As amostras foram caracterizadas por FTIR, MEV, perfilometria, molhabilidade e teste de indentação instrumentada.

1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento foi organizado em 10 capítulos, sendo que o capítulo 1 contempla uma introdução geral, o capítulo 2 traz o objetivo geral e os específicos, o capítulo 3 apresenta a fundamentação teórica do trabalho, o capítulo 4 trata dos procedimentos e das montagens instrumentais gerais que foram utilizados em mais de um capítulo e estão agrupadas nesse capítulo para que este documento não tivesse muitos textos duplicados. Os resultados e discussões foram estruturados de maneira a dividir os subconjuntos de resultados obtidos. O

capítulo 5, apresenta um conjunto de resultados preliminares do trabalho usado como referência para o procedimento experimental. Os capítulos 6 e 7 foram organizados em formato de artigo, sendo que o capítulo 6 trata da caracterização dos filmes de organosilicone e da fotoproteção que conferem ao substrato polimérico e o 7 traz uma análise da modificação no padrão de fotodegradação do PP quando coberto com filme de organosilicone. O capítulo 8 traz uma avaliação das modificações nos parâmetros de deposição e o capítulo 9 trata dos filmes produzidos com gás acetileno. Finalizando o capítulo 10 traz a ponderação final que liga os capítulos anteriores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a deposição química de vapor assistida à plasma de filmes finos de organosilicone em substratos de polipropileno (PP) e analisar o efeito fotoprotetivo dos filmes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar filmes finos de organosilicone por PECVD em polipropileno;
- Expor as amostras ao envelhecimento acelerado com luz UV-C;
- Analisar o padrão de fotodegradação do PP puro e com filme depositado;
- Verificar o efeito fotoprotetivo do filme em relação ao substrato polimérico;
- Mapear as propriedades do filme;
- Caracterizar os filmes e os conjuntos substrato/filme por FTIR, MEV, UV-Vis, perfilometria, ângulo de contato e teste de indentação instrumentada;
- Variar as condições dos parâmetros de deposição do filme.

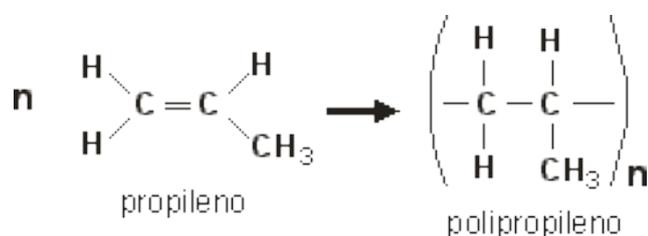
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLIPROPILENO (PP)

3.1.1 Características e relevância do polímero

O polipropileno (PP) é um homopolímero, termoplástico, semicristalino, formado apenas por carbono e hidrogênio unidos por ligações covalentes simples. Ele é polimerizado a partir de monômeros de propileno em reação de poliadição na presença de catalisador Ziegler-Natta (STRAPASSON, 2004).

Figura 1 - Representação estrutural da polimerização do polipropileno.



Fonte: O próprio autor

O PP usado como substrato possui um ângulo de contato de aproximadamente $94^\circ \pm 3,5^\circ$, que está de acordo com os valores encontrados na literatura em torno de 90° (CARNEIRO e CAMPOS, 2001). Apresenta baixa densidade, elevada resistência química, fácil pigmentação, além de baixa absorção de umidade (MANO e MENDES, 1991). Esse caráter intrinsecamente hidrofóbico, ocorre devido à sua estrutura de hidrocarbonetos insaturados com caráter apolar, fazendo com que apresente baixa adesão, devido à falta de forças intermoleculares de longo alcance (KAULING e GIACOMELLI, 2009). Além disso, o polipropileno é sensível a agentes oxidantes e aos raios UV.

O PP é um material muito utilizado na indústria tanto de forma isolada, como em compósitos e blendas poliméricas. Possui baixo custo de produção e fácil processamento e moldagem quando comparado a polímeros termorrígidos, materiais cerâmicos e metálicos. Também, tem como vantagem a possibilidade de reciclagens sucessivas (STRAPASSON, 2004).

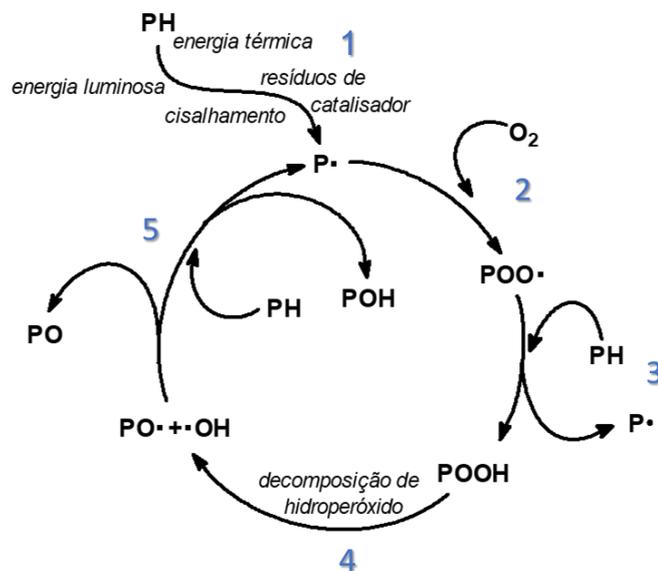
3.1.2 Consequências da fotodegradação do polipropileno

A fotodegradação do polipropileno gera alterações nas propriedades mecânicas e físicas do polímero, que levam a fragilização, amarelamento, cristalização, opacidade e fissuramento das peças (BILLINGHAM e CALVED, 1983). Também ocorrem mudanças químicas no material como a degradação térmica e a redução da massa molar pelas sucessivas reações de Norrish (MENA, 2013).

3.1.3 Ciclo de fotodegradação

As peças produzidas com esse material, para uso externo, estão sujeitas a um mecanismo geral de reação auto catalítica, Figura 2, que depende do ambiente degradativo ao qual o polímero está sendo exposto (WALDMAN, 2006).

Figura 2 - Esquema geral do ciclo autocatalítico de degradação de polímeros. No qual $P\cdot$ é um radical, $POO\cdot$ é um radical peroxil, $POOH$ é um hidroperóxido, $PO\cdot$ é um alcoxi, $\cdot OH$ é um hidróxi e PH é um material macromolecular.



Fonte: Figura modificada a partir da referência (WALDMAN, 2006), com autorização do autor.

As peças produzidas com polipropileno estão sujeitas aos raios ultravioletas (UV) que atingem o nosso planeta e tem energia entre 600 e 300 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esses raios atuam diretamente nos grupos funcionais que possuem elétrons em orbitais π , os grupos cromóforos. Assim, o processo de fotodegradação dos polímeros se inicia pela absorção de radiação luminosa por esses grupos funcionais que leva à formação de um radical.

O PP, no entanto, não possui grupos como C=O ou C=C intrínsecos na sua estrutura, mas podem ocorrer defeitos de síntese e modificações causadas no processamento que geram esses grupos, que por sua vez são uma entrada para a propagação da fotodegradação do material macromolecular (PH).

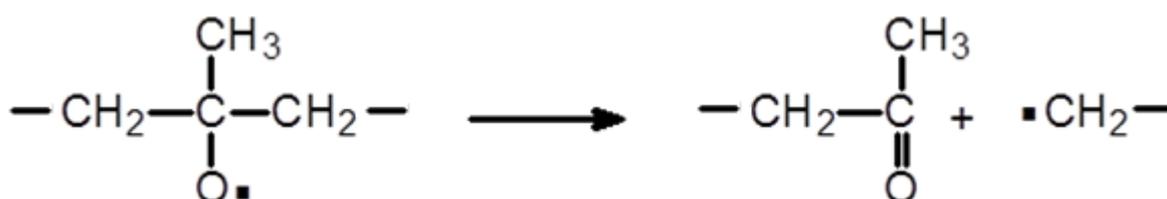
A formação do macroradical alquila (P•), representada na primeira etapa do ciclo, acontece geralmente pela cisão homolítica da ligação entre carbonos próximos a insaturações. Também, pode ocorrer pela abstração de um hidrogênio, principalmente os ligados a carbono terciário do hidrogênio com o carbono terciário.

Esse radical (P•) formado reage com o oxigênio (O₂) presente na atmosfera e gera o radical peroxil (POO•). Vale ressaltar, que o polipropileno se apresenta de forma semicristalina. O grau de cristalinidade afeta a difusão de oxigênio que acontece apenas na fase amorfa (WALDMAN, 2008). Esse processo, portanto, é dependente da quantidade de oxigênio que permeia a superfície, representado na Etapa 2 da Figura 2.

Após a reação de formação do peroxil (POO•), ele reage com um hidrogênio de outra ou da mesma macromolécula, gerando, assim, um hidroperóxido (POOH•) e outro radical macromolecular (P•) que inicia um outro ciclo, representado na Etapa 3. Concluída essa etapa, ocorre a decomposição do hidroperóxido (POOH•) pela baixa energia da ligação O-O em radicais alcóxi (PO•) e hidroxí (•OH), Etapa 4.

O radical alcóxi pode sofrer uma reação de desproporcionamento e formar carbonila além de um carbono radicalar pela reação fotoquímica Norrish, Figura 3.

Figura 3 – Representação da reação fotoquímica de Norrish.



Fonte: O próprio autor

A quebra da cadeia por sucessivas reações deste tipo diminui de forma efetiva a massa molar do polímero, levando à redução de propriedades mecânicas do polipropileno, como a resistência à fratura (MENA, 2013).

Assim, o ciclo se fecha, Etapa 5, e a degradação se propaga pelo material, enquanto houver disponibilidade de oxigênio ou até que haja um aumento na concentração de radicais, que podem se recombinar formando espécies não radicalares, os chamados grupos terminais.

Essas modificações sofridas pelo material degradado reduzem a sua vida útil, pois as mudanças não dependem apenas da quantidade de degradação, mas, também, da espessura da camada degradada, do tamanho dos cristais e da deterioração superficial (WHITE, 1997).

3.1.4 Métodos de modificação superficial em polímeros

A baixa adesão superficial dos polímeros e a possibilidade de modificação das propriedades de superfícies sem modificação do bulk, levam a realização de tratamentos de superfície, para que eles possam ser empregados em algumas aplicações. Dentre esses tratamentos estão:

- **Tratamento por descarga Corona:** utiliza um sistema composto por uma ponta corona, uma placa plana, uma fonte de tensão e medidores de corrente, a descarga é gerada pela diferença de potencial elétrica aplicada entre elas. A extremidade da ponta apresenta uma região de elevado campo elétrico, onde são originadas espécies ativas que são depositadas na superfície do material, gerando modificações (BUZETO e CAMPOS, 2004);
- **Tratamento químico:** utiliza reagentes químicos para converter superfícies poliméricas lisas e hidrofóbicas em superfícies rugosas e hidrofílicas, através de oxidação da superfície;
- **Tratamento por chama ou térmico:** utiliza chama quente aplicado em folhas e filmes;
- **Tratamento por feixes de íons:** utiliza bombardeamento iônico;
- **Tratamento por plasma:** utiliza um gás submetido à uma diferença de potencial elétrico, originando moléculas excitadas, radicais livres e íons que vão desencadear diversas reações na superfície (CARNEIRO e CAMPOS, 2001).

Entre os tratamentos convencionais o plasma foi escolhido por ser um método de modificação superficial realizado a temperatura próxima à ambiente, ser um processo seco, de baixo impacto ambiental e isento de resíduos químicos.

3.2 PLASMA

3.2.1 Definição geral

O plasma é considerado o quarto estado da matéria e pode ser definido como um gás consideravelmente ionizado. Diferencia-se do estado gasoso por conduzir corrente elétrica. É composto por espécies positivas e negativas (cátions, ânions e elétrons) em quantidades iguais, portanto eletricamente neutro, também possui radicais livres.

Apesar de ser o estado da matéria menos conhecido popularmente que os demais estados presentes na superfície terrestre: líquido, sólido e gasoso, é o estado mais abundante no universo. Ele pode ser observado de forma densa nas estrelas, como o Sol, no fenômeno da aurora boreal (MENA, 2013) e austral, entre outros. Também pode ser produzido e aplicado de forma tecnológica em lâmpadas plasmáticas, televisões de plasma e no tratamento de superfícies, entre outras aplicações.

Basicamente, o plasma encontrado na natureza é formado em elevadas temperaturas, sendo assim, um gás superaquecido tem sua estrutura rompida, produzindo íons, elétrons e radicais livres, sendo denominado de plasma quente. No entanto, o plasma comumente utilizado para aplicações tecnológicas é o plasma frio (ALVES, PINHEIRO, *et al.*, 2017). No qual o gás é submetido à uma diferença de potencial elétrico, com isto, os elétrons livres no gás são acelerados e colidirão inelasticamente com átomos ou moléculas do gás. Após sucessivas colisões os elétrons ganham energia suficiente para efetuar uma colisão inelástica gerando íons e elétrons secundários, espécies excitadas que são reativas e formam um plasma frio.

3.2.2 Geração de plasma por radiofrequência

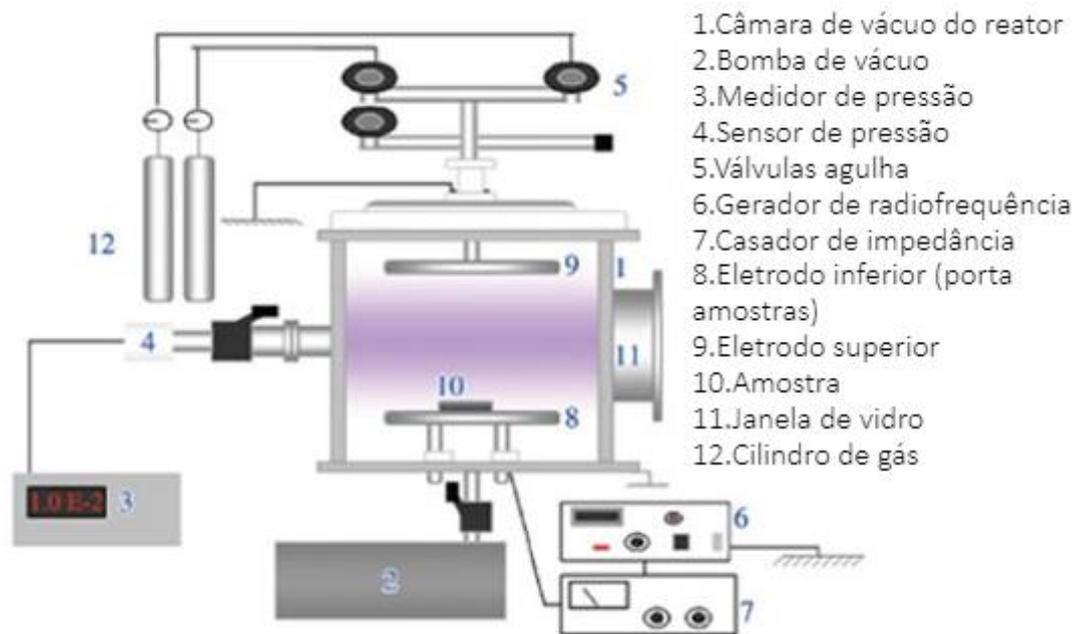
O plasma é gerado em reatores, utilizando energia elétrica de fontes contínuas ou alternadas, pelo fornecimento de energia a um sistema gasoso, que atua quebrando ligações e ionizando espécies químicas, produzindo pares íons e elétrons. Possui luz de coloração características dos gases utilizados, oriundo do retorno ao estado fundamental das espécies em estados excitados, que são geradas durante o processo (CURCIO, 2015).

O processo de deposição a plasma pode ser dito ecologicamente correto, por ser seco, de baixo impacto ambiental e isento de resíduos químicos. Com este processo pode-se produzir filmes homogêneos, uniformes, com boa estabilidade térmica e química e boa aderência a diversos tipos de substratos.

3.2.3 Sistema simplificado do reator

O sistema simplificado do reator capacitivo utilizado, Figura 4 é constituído por uma câmara (1) ligada a uma bomba rotativa de palhetas (2) com uma vazão de 18 m³/h. Dentro da câmara, há dois eletrodos (8 e 9) dispostos paralelamente entre si na horizontal, separados por uma distância fixa. Para introduzir os gases (12) e o precursor, utilizam-se válvulas agulhas (5), além de um medidor de pressão (3) de membrana capacitiva. O plasma é gerado pela aplicação de radiofrequência, com uma fonte acoplada ao eletrodo inferior, que também é utilizado como porta amostra (8). Um casador de impedância (7) é utilizado para maximizar a transferência de potência entre a fonte de RF (6) e o sistema.

Figura 4 – Esquema ilustrativo do sistema a plasma utilizado.



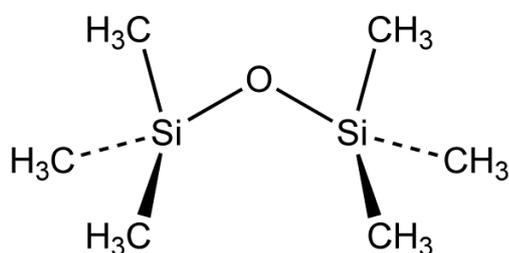
Fonte: Traduzido de (MASCAGNI, SOUZA, *et al.*, 2014)

O reator utilizado possui câmara de aço, com volume aproximado de 5,2 L, eletrodos com diâmetro de 11,9 cm tendo 5 cm de distância entre eles. O eletrodo inferior do reator é frequentemente utilizado como porta amostras e por estar acoplado a RF, acelera os íons em sua direção (CAMARGO, 2017).

3.2.4 Deposição química de vapor assistida a plasma – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)*

Na deposição química de vapor assistida a plasma, gera-se uma tensão elétrica em um sistema de baixa pressão, vácuo, à temperatura ambiente, contendo uma atmosfera gasosa que dará origem as espécies reativas formadoras do filme. Neste trabalho, para a formação dos filmes a atmosfera foi composta por hexametildisiloxano (HMDSO), Figura 5 e do gases argônio, oxigênio e acetileno em distintas combinações.

Figura 5 – Estrutura química do Hexametildisiloxano (HMDSO).



Fonte: O próprio autor

No sistema do PECVD, utilizado nesse trabalho, os gases ionizados possuem espécies reativas, que podem se combinar no plasma ou na superfície do substrato, formando um filme fino de organosilicone sobre as amostras, durante o chamado processo de deposição, também conhecida como polimerização a plasma.

A natureza do filme depositado a plasma varia com as condições de obtenção das espécies reativas. É possível variar a pressão do sistema, através da quantidade de um ou mais gases ou do precursor. Também, pode ser feito o ajuste da tensão entre os eletrodos, variando a potência aplicada, modificar o pré-tratamento, que as amostras que irão receber e o tempo de deposição dos filmes. O ajuste dessas variáveis interfere na natureza do filme depositado sobre o polímero, e conseqüentemente em suas propriedades. O que influencia na capacidade de promover a fotoproteção do substrato.

A geometria do reator também influencia nas condições de obtenção das espécies reativas, num menor volume pode haver uma redução do livre caminho médio das partículas, que por sua vez aumenta a probabilidade de colisões (CIRINO e SOUZA, 2009). Maiores moléculas, pressão e volume do reator a uma determinada temperatura, irão favorecer as

reações em fase gasosa. A forma do reator também influencia nas reações, pois a razão da área pelo volume varia com a geometria do reator (YASUDA, 2012).

A forma com as espécies estão organizadas estruturalmente no filme podem evidenciar diferenças, presentes nos mecanismos de fragmentação molecular e reorganização da fase gasosa, induzidas pelo plasma e recombinação em estruturas poliméricas nas superfícies (A. M. SARMADI, 1995). O trabalho de (TAJIMA e YAMAMOTO, 1985) mostra que material polimerizado por plasma a partir de vapor hexametildisiloxano, era altamente reticulado e tinha uma variedade de conformações com um número de átomos de oxigênio ao redor dos átomos de silício.

3.2.5 Estado da arte

Os tratamentos a plasma em superfícies poliméricas estão sendo estudados para os mais diversos fins. Dentre as aplicações, está presente na medicina através da funcionalização de superfícies para usos ortopédicos (TEIXEIRA, 2018), modificações de superfícies de implantes com propriedades antibacterianas (A. MORROA, 2017), melhoras nas propriedades adesivas de curativos de tecido não tecido de polipropileno pela ativação a plasma. (ANDREJ BUČEK, 2016). O plasma também é usado para modificações de polímeros convencionais (AMORIM, 2018) amplamente presentes em uso cotidiano, como o polipropileno modificado a plasma (PÉREZ, 2015)

A fotodegradação de polímeros também é um assunto bastante pesquisado, estudos com relação a fotodegradação de poliolefinas expostas à luz artificial e natural (FECHINE, 2006), fotodegradação de compósito polímero/argila (CAMILA F. DE P. OLIVEIRA, 2012), sendo a fotodegradação do polipropileno estudada especificamente (WHITE, 1997), efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda com poliestireno (LAÉRCIO L. FERNANDES, 2012), a fotodegradação do polipropileno com adição de estabilizantes (SILVA, NUNES e RABELLO, 2016), a fotodegradação de formulação de polipropileno com complexos de lantanídeos (VALÉRIE MASSARDIER, 2015) e a influência dos filmes finos depositados a plasma na fotodegradação do polipropileno (MENA, 2013) que é um dos objetivos desse trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram cortadas em retângulos de 2,5 cm x 3,5 cm, Figura 6, de uma pasta de uso escolar: material polipropileno, transparente, espessura 0,35 mm. Informações constantes do selo, conforme Portaria Inmetro Nº 333/2012:Segurança, Compulsório, Registro 005312/2013, SGS0040, (KALUNGA, 2013).

Geralmente o tipo de polipropileno usado para fazer moldagem por extrusão de chapas é um copolímero randômico de baixa fluidez, esse tipo de material possui excelente processabilidade e rigidez além de ser transparente (PRISMA, 2019).

Figura 6 - Padrão da amostra de polipropileno utilizada.



Fonte: O próprio autor

Posteriormente todas as amostras utilizadas foram lavadas. Primeiramente com detergente diluído em água destilada, seguido de enxágue com água destilada e posterior lavagem com álcool isopropílico. Todas as etapas de lavagem ocorreram em banho ultrassônico pelo tempo de 480 s. As amostras foram secas individualmente, utilizando um soprador térmico, com temperatura baixa e mantido distante das amostras para evitar o aquecimento do polímero que poderia levar a degradação do material.

4.2 ETAPAS DE DEPOSIÇÕES DE FILMES A PLASMA

Os métodos adotados nesse trabalho foram adaptados das condições de deposição utilizadas na tese de doutorado: Fotocatalisadores de TiO_2 sol-gel suportados em polipropileno com filme de organosilicone depositado por plasma: fotoestabilidade e remediação de formaldeído em fase gasosa, defendida por CURCIO, M. S. na UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes em 2015, tese essa utilizada como trabalho de

referência. As deposições foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da UNESP - Sorocaba.

A deposição foi dividida em 3 etapas que estão brevemente descritas a seguir:

1ª etapa – Deposição de filme de cobertura no reator: Para tentar garantir sempre a mesma condição de limpeza do reator, evitando a contaminação dos filmes por possíveis agentes presentes na estrutura interna do reator, optou-se por depositar um filme de cobertura em toda parte interna da câmara do reator, incluindo os eletrodos. Para isso o sistema foi evacuado até pressões na ordem de 0,02 Torr e, então, foram admitidos os gases para a realização do plasma de deposição, com pressão de gases da ordem de 0,046 Torr (50 % de O₂ e 50 % de HMDSO), potência 80 W, radiofrequência 13,56 MHz, pelo período de 15 minutos.

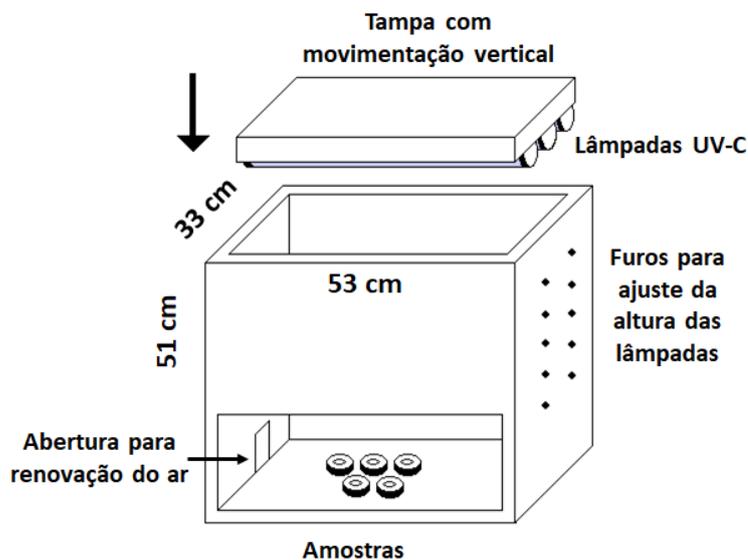
2ª etapa – Pré-tratamento das amostras: Uma etapa de pré-tratamento foi realizada com o intuito de preparar a superfície do substrato para receber o filme de maneira mais uniforme e com melhor adesão. As amostras previamente limpas foram colocadas no eletrodo inferior do reator e o sistema foi evacuado até pressões na ordem de 0,02 Torr, então foi inserido gás oxigênio à pressão de gás na ordem de 0,075 Torr e o plasma foi gerado pela aplicação de radiofrequência 13,56 MHz e com potência de 50 W por 5 minutos. As amostras foram mantidas no reator em vácuo até a deposição.

3ª etapa – Deposição de filme nas amostras: Para a deposição dos filmes o sistema foi novamente evacuado até pressões na ordem de 0,02 Torr e então, foram admitidos os gases com pressão na ordem de 0,046 Torr (50 % de O₂ e 50 % de HMDSO), potência aplicada de 80 W com radiofrequência 13,56 MHz e intervalos de deposição variados pelos períodos de 15, 30, 45 e 60 minutos.

4.3 EXPOSIÇÃO À LUZ UV-C PARA FOTODEGRADAÇÃO

As amostras utilizadas como controle e as amostras com filmes depositados a plasma em diferentes intervalos de tempo foram expostas à luz para fotodegradação em um equipamento *labmade*, Figura 7. As amostras foram expostas à luz ultravioleta UV-C que contempla a faixa de 100 a 280 nm, essa faixa do UV foi escolhida por ser a mais energética e assim acelerar o envelhecimento das amostras. As lâmpadas utilizadas foram do tipo fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 20 cm de distância das amostras, por distintos intervalos de tempo.

Figura 7 – Esquema representativo da câmara de fotodegradação *labmade* utilizada.



Fonte: O próprio autor

As amostras do material virgem usadas como branco e as submetidas a deposição a plasma foram analisadas por uma série de técnicas de caracterização.

4.4 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise dos grupos funcionais presentes nas amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. As análises foram realizadas em dois espectrômetros de modelos distintos. Para as análises das amostras com substrato de polipropileno, utilizou-se o espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR, no modo de absorbância, resolução nominal de 4 cm^{-1} , pelo intervalo 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando 48 varreduras. Equipamento localizado no Laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba - SP. Para a análise das amostras com substrato de alumínio, foi utilizado o espectrômetro Jasco FT/IR-410, resolução nominal de 4 cm^{-1} , faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo realizadas 128 varreduras. Equipamento localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Sorocaba - SP.

4.4.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas das amostras sem filme de cobertura e com filme depositado foram realizadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para as análises foram utilizados dois microscópios eletrônicos de varredura distintos. Para a análise do conjunto amostral com substrato de polipropileno, que necessitava de maiores ampliações, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Quanta 650 FEG, as amostras foram primeiramente cobertas com uma fina camada de ouro por aspersão usando baixa taxa de deposição, refrigeradas e colocadas à máxima distância do alvo a fim de evitar danos as amostras. Equipamento localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas – SP. Outro conjunto amostral com substratos de polipropileno e alumínio foi analisado no microscópio Jeol JSM 6010-LA. Para as análises, foi utilizado um detector de elétrons secundários e uma energia incidente de 3 kV, as amostras de polipropileno precisaram primeiramente ser recobertas por uma fina camada de ouro e paládio (Au-Pa), para evitar o carregamento da amostra com o feixe de elétrons. O recobrimento das amostras foi realizado em metalizadora da marca Denton Vacuum, modelo Desk V, por 60 segundos, numa corrente de 30 mA e pressão do ambiente de 0,05 Torr. Equipamentos localizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba - SP.

4.4.3 Caracterização por Perfilometria

As espessuras dos filmes depositados sobre as lâminas de vidro foram determinadas por um perfilômetro Veeco Dektak 150, através de 5 varreduras em cada lado do degrau criado no filme. O degrau foi criado cobrindo uma região das amostras com uma fita protetiva, que foi retirada após a deposição. A distância de varredura foi de 150 μm e a carga aplicada na ponta foi de 3,0 mg. O mesmo procedimento foi utilizado para determinar a rugosidade média (R_a), que foi medida considerando-se toda a extensão dos perfis obtidos. Equipamentos localizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba – SP.

4.4.4 Caracterização por Medição do Ângulo de Contato Estático

Para a análise da molhabilidade das amostras, utilizou-se a medição do ângulo de contato pelo método da gota sésil em dois equipamentos distintos. Um conjunto amostral foi analisado, utilizando o goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 100-00, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP),

campus Sorocaba - SP. Outro conjunto foi analisado utilizando o goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250 Standart. Equipamento localizado no Laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba - SP. Em ambos equipamentos, utilizaram-se 3 gotas da ordem de 2 μL de água deionizada, que foram depositadas sobre o substrato. O ângulo formado entre a superfície e uma tangente à gota, foi medida 10 vezes para cada gota e a média foi calculada. Para essa análise, os filmes foram depositados sobre amostras de PP, coladas em uma base de vidro.

4.4.5 Caracterização por espectrofotometria no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

As amostras de polipropileno com filmes depositados foram analisadas utilizando o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 Plus, do fabricante Shimadzu. Os espectros foram obtidos na faixa de 200-500 nm utilizando o *software* UV Probe. As amostras foram analisadas nos modos de absorbância e de reflectância, sendo que para o modo reflectância, antes da análise das amostras foi realizada uma baseline com um padrão de sulfato de bário. Equipamento localizado no Laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba - SP.

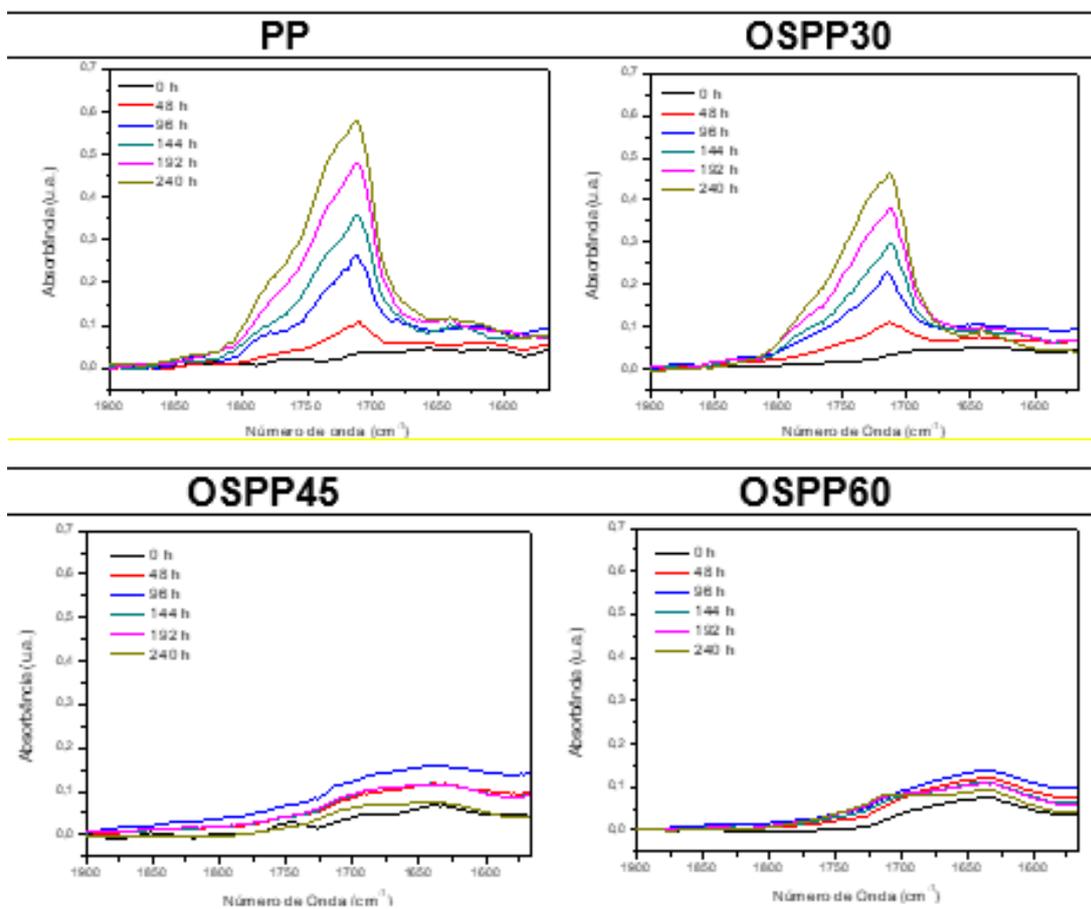
4.4.6 Caracterização por Teste de Indentação Instrumentada

A técnica de indentação instrumentada, nanoindentação, foi utilizada para caracterizar os filmes quanto a dureza e o módulo de elasticidade pois permite a análise da superfície das amostras de vidro onde o filme foi depositado. As amostras foram analisadas no equipamento TriboIndenter da marca Hysitron, foram utilizadas 20 cargas entre 150 e 3000 μN . Equipamento localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus Sorocaba - SP.

5 RESULTADOS PRELIMINARES

O trabalho foi baseado em resultados preliminares obtidos pelo orientador desse projeto durante a co-orientação de um projeto de doutorado (CURCIO, 2015). Através das condições de deposição citadas anteriormente nos materiais e métodos, foi possível produzir filmes que conferiram fotoproteção a peças de polipropileno expostas ao envelhecimento acelerado. Os espectros obtidos por FTIR estão apresentados Figura 8.

Figura 8 - Espectros de FTIR da área de $1900 - 1566 \text{ cm}^{-1}$ para o PP controle e coberto com filme depositado a plasma por 30, 45 e 60 minutos. Após intervalos de exposição à radiação UV-C, por 0, 48, 96, 144, 192 e 240 horas. Onde PP (Polipropileno controle), OSPP30 (PP com filme de organosilicone depositado por 30 minutos), OSPP45 (45 minutos), OSPP60 (60 minutos).



Fonte: (CURCIO, 2015)

Através dos espectros foi possível observar uma grande diferença na formação da carbonila, marcador de fotodegradação. O filme OSPP30 teve uma pequena redução na formação de carbonilas quando comparado ao PP utilizado como controle, não apresentando

fotoproteção. O filme OSPP45 apresentou o comportamento fotoprotetivo intermediário. Enquanto que o filme OSPP60 apresentou o máximo de proteção, com redução drástica na formação de carbonilas em relação ao controle. Mostrando que o filme de organosilicone foi capaz de proteger o material da fotodegradação.

6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ORGANOSILICONE DEPOSITADOS A PLASMA E ANÁLISE DOS FILMES EM RELAÇÃO À FOTOPROTEÇÃO DO POLIPROPILENO

6.1 RESUMO DO CAPÍTULO

O presente estudo visa entender as características do filme e o comportamento desses filmes depositados por PECVD em relação à fotoproteção do polipropileno. Para isso diferentes substratos foram cobertos (polipropileno, alumínio e vidro) por 30 e 60 minutos com filmes finos depositados a plasma, a fim de entender o filme de forma isolada e a sua capacidade de foto proteger o PP. As amostras tratadas foram expostas ao envelhecimento acelerado, com luz UV-C, por intervalos de até 192 horas. O conjunto foi analisado por FTIR, MEV, UV-Vis e nanoindentação. Com base nas análises, foi possível observar que os filmes depositados por 30 e 60 minutos não sofrem fotodegradação e apresentam composições semelhantes, porém o filme não conseguiu proteger o polipropileno da fotodegradação.

6.2 INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO

Diariamente a sociedade utiliza diversos materiais poliméricos nas mais variadas aplicações, sejam elas de uso externo ou interno. Os polímeros de uso externo sofrem de maneira mais intensa com os efeitos da exposição à luz.

A combinação da presença de luz com o oxigênio atmosférico disponível leva à fotodegradação. O processo de fotodegradação se inicia com a absorção da luz na faixa do ultravioleta pelos grupos cromóforos. Os grupos cromóforos são grupos funcionais com absorção característica na região do ultravioleta ou do visível, como a carbonila (C=O) ou insaturações entre carbonos (C=C). Os raios UV agem diretamente nessas insaturações, levando à quebra de cadeia que gera a formação de uma carbonila e de um carbono radicalar pela reação fotoquímica de Norrish (WALDMAN, 2006). Apesar do PP não possuir grupos cromóforos em sua estrutura, o processo de síntese pode gerar tais grupos, tornando possível a fotodegradação. Assim sucessivas reações de degradação diminuem de forma efetiva a massa molar do polipropileno e iniciam novos ciclos de degradação no polímero. Esse ciclo autocatalítico vai se repetindo sucessivamente e leva à modificações nas propriedades físico-químicas e mecânicas do polipropileno, como a redução da resistência à fratura.

6.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.3.1 Tratamento por PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

Para as deposições foram utilizados 0,023 Torr de oxigênio e a mesma quantidade de HMDSO, potência de 80W e radiofrequência 13,56 MHz, pelo intervalo de tempo de 30 e 60 minutos. Previamente as amostras passaram por um pré-tratamento com 0,075 Torr de oxigênio, potência de 50W e radiofrequência 13,56 MHz, por 5 minutos. Entre as duas etapas, as amostras permaneceram no reator de aço, sob vácuo. A deposição do filme foi realizada em substratos de polipropileno, alumínio e vidro para que fosse possível realizar a caracterização por diversas análises que demandam substratos distintos.

6.3.2 Envelhecimento acelerado

As amostras passaram pelo envelhecimento acelerado e para isso foram expostas à luz UV-C em um equipamento *labmade*, com lâmpadas fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 20 cm de distância das amostras, pelos intervalos de 48, 96, 144 e 192 horas.

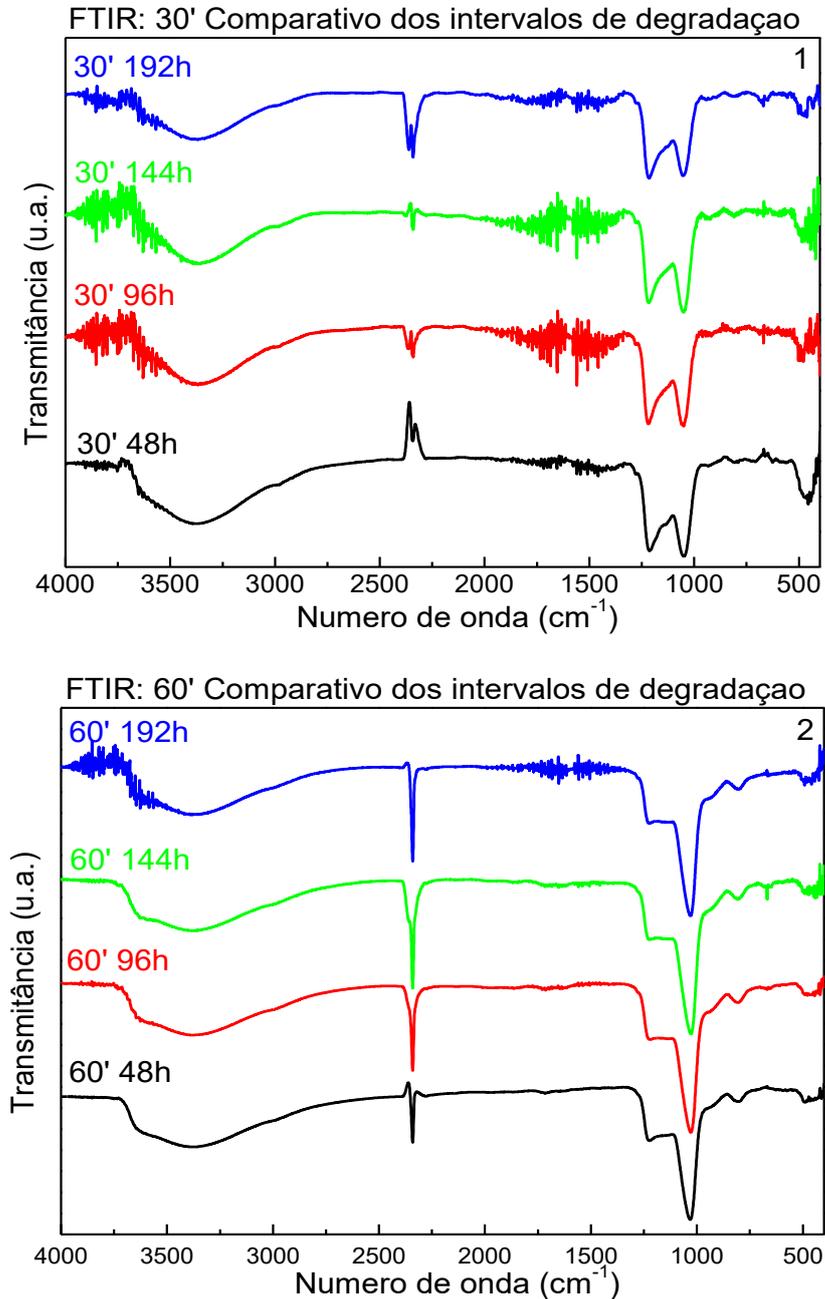
6.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

6.4.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

6.4.1.1 Substrato de alumínio

A cobertura dos filmes a plasma foi realizada sobre substratos de alumínio para análise do filme de forma isolada. A análise dos grupos funcionais presentes nos filmes foi realizada no espectrômetro Jasco FT/IR-410, com resolução nominal de 4 cm^{-1} , faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo realizadas 128 varreduras, no modo refletância, Figura 9.

Figura 9 - FTIR: Espectros dos filmes de organosilicone depositados a plasma sobre alumínio, para diferentes tempos de deposição durante 30' (1) e 60' (2), para diferentes intervalos de exposição à luz UV-C.



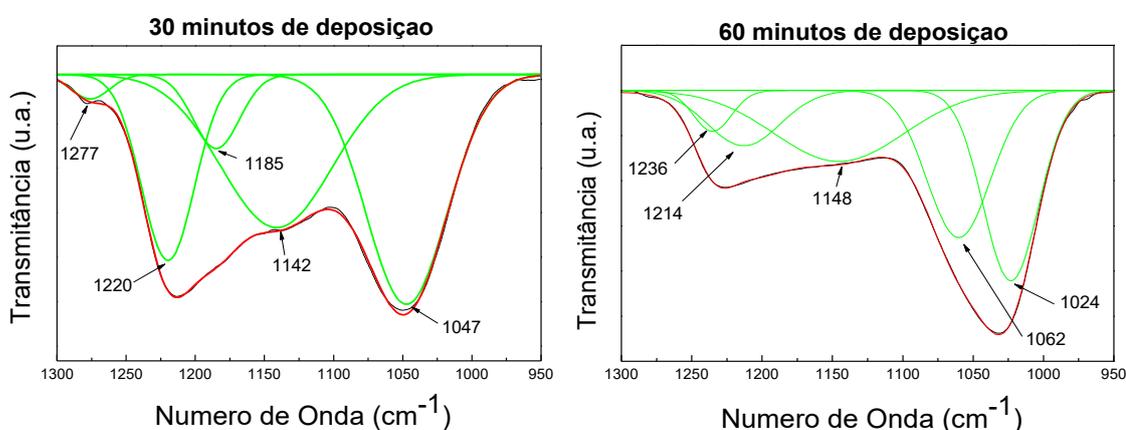
Fonte: O próprio autor

Os espectros possuem bandas muito semelhantes para os diferentes intervalos de fotodegradação, mostrando que não há modificação na composição dos filmes, com a exposição à luz. Há uma banda na região entre 2300-2400 cm⁻¹ característica da forte absorção do CO₂ do

ar (KALSI, 2004). A região próxima de 800 cm^{-1} também, apresenta bandas, que são característicos de deformação do oxigênio em Si-O-Si (JIN, 2011).

Através da ampliação da banda da região de $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, que contempla a faixa de estiramento assimétrico de Si-O-Si (GRILL e NEUMAYER, 2003), foi realizada a deconvolução dessa banda para as amostras com 48 horas de exposição à luz, para ambos os intervalos de tempo de deposição, Figura 10.

Figura 10 - FTIR: Deconvolução das bandas da região de $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, para as amostras com 30'e 60' minutos de deposição e 48h de exposição à luz UV-C.



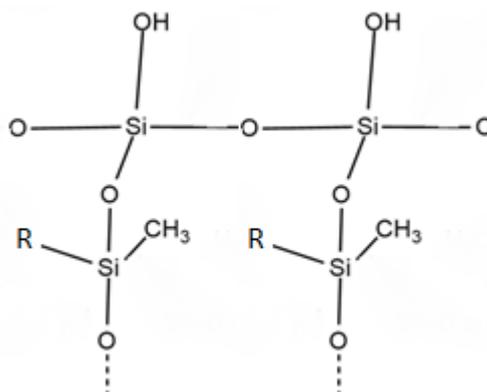
Fonte: O próprio autor

Ao se comparar os dois espectros, observa-se que a composição das bandas é distinta, apresentando diferentes intensidades nos tipos de ligação que as compõem. O deslocamento da frequência do modo de estiramento assimétrico Si-O-Si é atribuído às variações dos ângulos de ligação, que evidenciam estruturas diferentes (PHILIPPE SUPLOT, 2005). Já o alargamento da banda é resultante de uma distribuição de diferentes arranjos de união em cada sítio de átomo de silício (GRILL e NEUMAYER, 2003).

Nas amostras com 30 minutos de deposição há a presença da deformação do CH_3 na ligação $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$, em 1277 cm^{-1} , (OZKAYA, 2015), que não está presente na de 60 minutos. Para a amostra com menor intervalo de deposição, a banda foi deconvoluída em quatro picos centrados em 1219, 1185, 1142 e 1049 cm^{-1} . O pico na região de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ é característica de estiramento assimétrico Si-O-R (CLERGEREAUX R., 2006) (LEE, 2008). Em aproximadamente 1215 e 1045 cm^{-1} estão presentes os picos característicos de Si-O-Si (MING SUN, 2016) (DELIMI, COFFINIER, *et al.*, 2010).

Com base na análise dos dados obtidos da decomposição, no filme depositado por 30 minutos, há formação de picos de silício ligado a quatro e a dois oxigênios com intensidades próximas, evidenciando uma estrutura formada preferencialmente por esse tipo de ligação. Uma proposta de possível arranjo estrutural para o filme depositado a plasma por 30 minutos é apresentada na Figura 11.

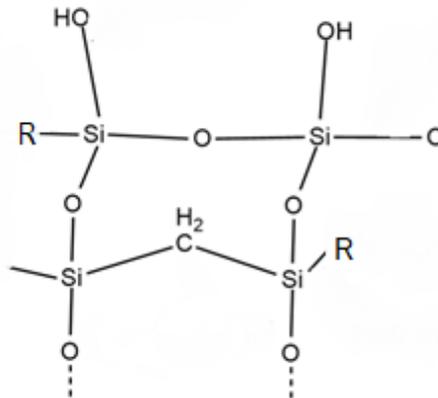
Figura 11 – Proposta de possível arranjo estrutural para o filme depositado por 30 minutos.



Fonte: O próprio autor

Para o maior intervalo de deposição, a banda foi deconvoluída em cinco bandas centradas em 1236, 1214, 1148, 1062 e 1024 cm^{-1} . Sendo a região próxima a 1145 cm^{-1} característica de estiramento em maiores ângulos da banda de Si-O-Si, em uma estrutura de gaiola com um ângulo de ligação de aproximadamente 150°. A banda em 1062 cm^{-1} é atribuída ao estiramento em pequenos ângulos de Si-O-Si em uma estrutura em rede (GRILL e NEUMAYER, 2003). A banda na região de 1022 cm^{-1} característica de estiramento assimétrico em Si-O-Si por bandas de C-Si-O (HUANG, 2008) e de ângulos de estiramento ainda menores (GRILL e NEUMAYER, 2003). A estrutura evidenciada pela análise dos dados da deconvolução das bandas para os filmes depositados por 60 minutos, aponta para uma maior proporção de silício ligado a dois oxigênios e por uma menor quantidade de silício ligado a três e quatro oxigênios. Uma possível proposta de arranjo estrutural para o filme depositado a plasma por 60 minutos é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Proposta de possível arranjo estrutural para o filme depositado por 60 minutos.



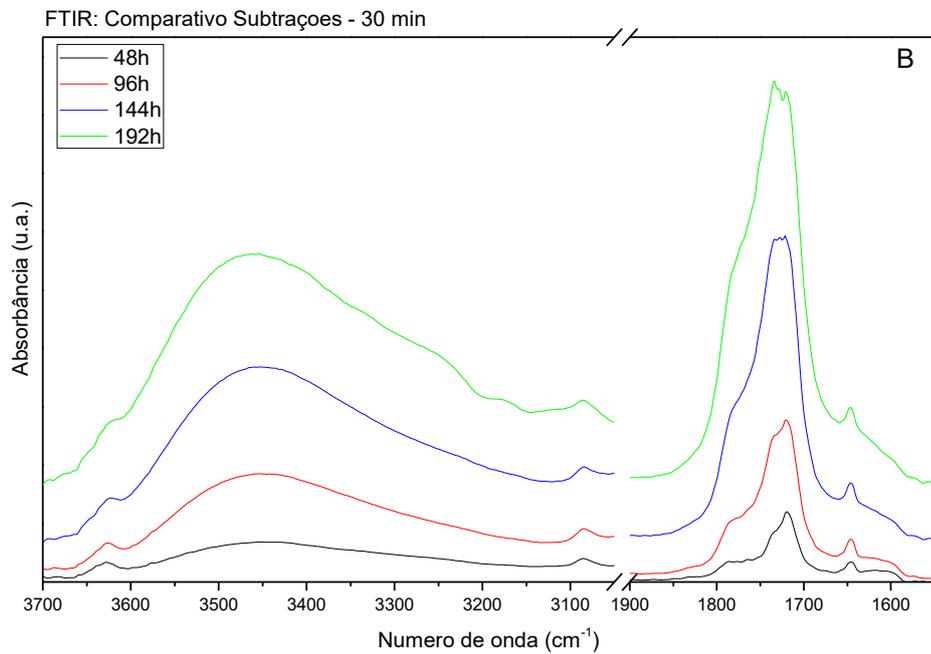
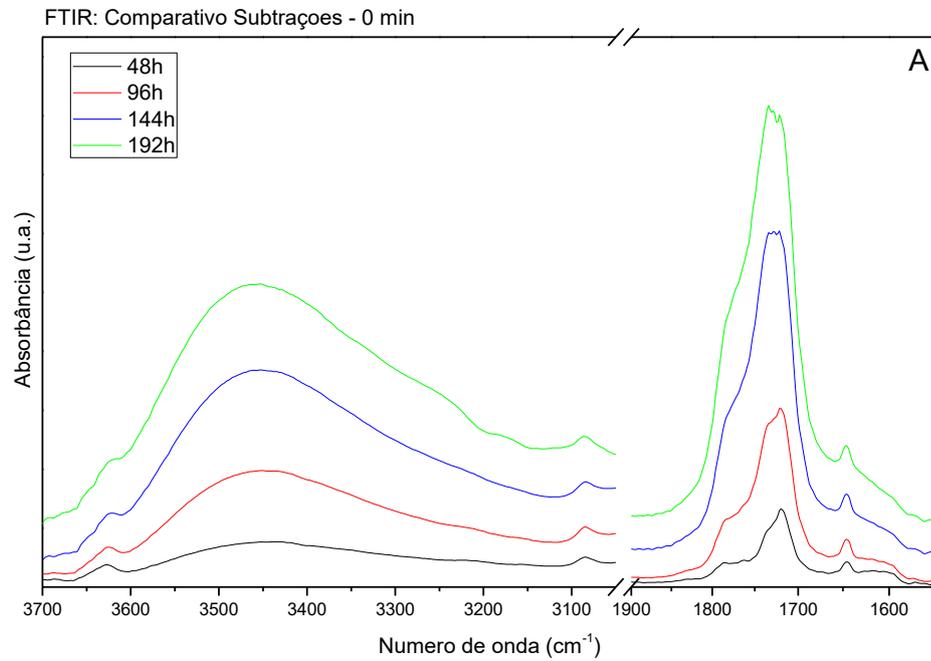
Fonte: O próprio autor

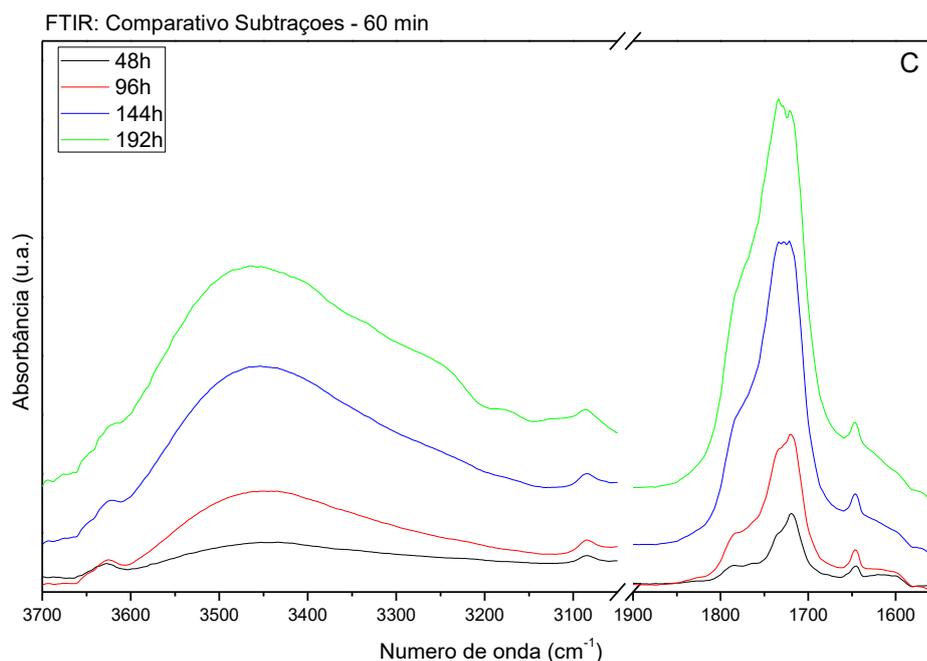
6.4.1.2 Substrato de polipropileno (PP)

A deposição foi realizada sobre substratos de polipropileno, para a análise a capacidade de fotoproteção do filme sobre o PP. Para as análises dessas amostras, utilizou-se o espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR, no modo de absorbância, resolução nominal de 4 cm^{-1} , pelo intervalo $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, utilizando 48 varreduras.

Realizou-se a subtração dos espectros dos diferentes intervalos de degradação em relação à amostra não degradada, para acompanhar a fotodegradação. A degradação fica evidenciada pelo surgimento ou evolução das bandas de interesse, hidroxila e carbonila (MENA, 2013), que estão ampliadas na Figura 13.

Figura 13 - FTIR: Subtrações dos espectros para os diferentes intervalos de fotodegradação das amostras sem deposição, 0 minutos (A) e com filmes depositados por 30 minutos (B) e 60 minutos (C), com ampliação da região de hidroxila e carbonila.





Fonte: O próprio autor

As bandas nas regiões de 3300-3700 cm⁻¹ são características de estiramento da ligação O-H associado a Si-OH ligado e livre (PETIT-ETIENNE, 2007). Já a banda na região de 1650-1850 são característicos de estiramento da ligação de C=O (WANG, 2006), região de carbonila. Pode-se observar as mesmas bandas após a subtração do espectro da amostra não degradada para a amostra com diferentes intervalos de fotodegradação, para as amostras com filme depositado por 30 e 60 minutos e branco.

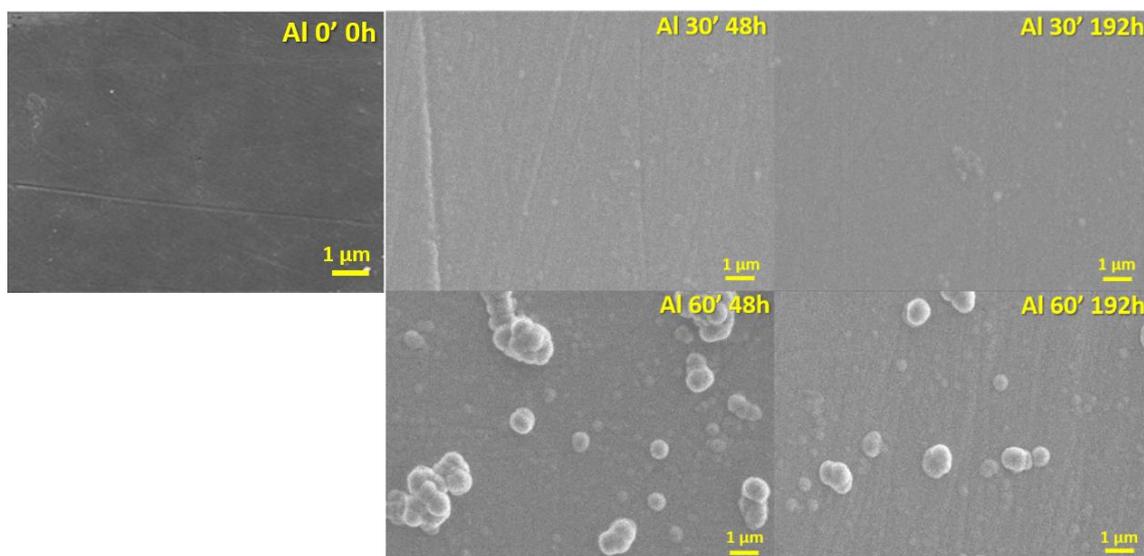
Com base nos dados obtidos por FTIR, as amostras PP sem e com cobertura apresentam os mesmos sinais de fotodegradação que podem ser acompanhados pelas modificações visuais e através dos seus espectros para diferentes períodos de exposição à luz UV-C. Esses resultados demonstram que o filme depositado não atua na proteção efetiva do substrato contra a fotodegradação, o que é evidenciado pela formação das bandas de carbonila e hidroxila em todas as amostras analisadas.

6.4.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras com filme depositado sobre polipropileno foram recobertas na metalizadora modelo Desk V, por 60 segundos, numa corrente de 30 mA e pressão do ambiente de 0,05 Torr. As amostras de PP foram analisadas juntamente com as amostras de alumínio com e sem filme de cobertura. As análises foram realizadas no microscópio Jeol JSM 6010-LA.

Na Figura 14, estão as micrografias das amostras de alumínio branco e com filmes depositados por 30 e 60 minutos, após 48 e 192 horas de exposição à luz.

Figura 14 - Micrografias dos substratos de alumínio branco e com filme depositado por 30 e 60 minutos (30' e 60') após expostos à luz por 48 e 192 h.

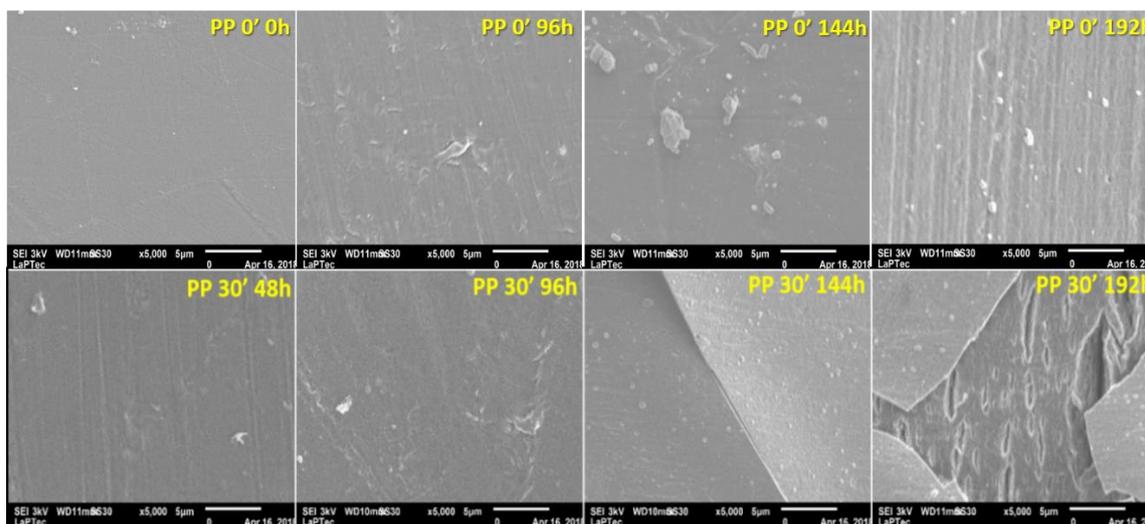


Fonte: O próprio autor

Apesar de não apresentarmos as micrografias dos filmes para controle, sem exposição à luz, por dificuldades experimentais. Foi possível observar que não houve modificações aparentes nos filmes, entre os intervalos de 48 e 192 horas de exposição como é comum em filmes orgânicos. Esse resultado corrobora os resultados apresentados no FTIR, que mostram que o filme quando não se fotodegrada.

As amostras de polipropileno cobertas com filme por 30 minutos também foram analisadas, Figura 15.

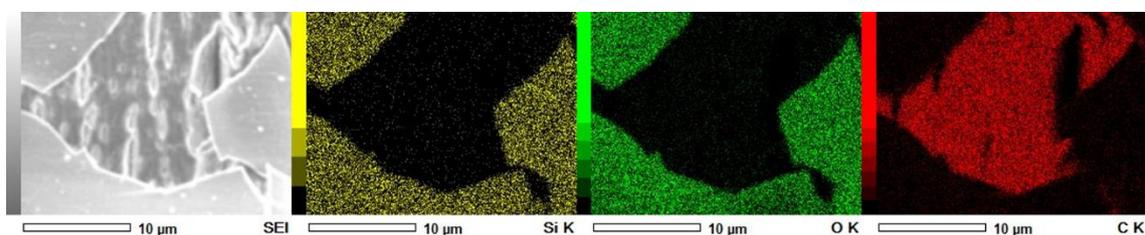
Figura 15 - Micrografias das amostras de PP virgem e com filme depositado por 30' com diferentes intervalos de exposição a luz.



Fonte: O próprio autor

O filme aparenta estar depositado e aderido homogeneamente ao substrato sem modificações visuais após a exposição. Na amostra com 144h de exposição, é possível observar uma quebra do filme e um início de descolamento do filme do substrato. Com 192h de exposição, é possível observar a formação de fissuras no substrato de PP, que provavelmente são responsáveis pelo desprendimento entre o filme de organosilicone e o substrato, sendo que o filme não sofre modificações aparentes. A amostra com filme exposta por 192h foi analisada por EDS, Figura 16.

Figura 16 - Análise EDS da amostra de PP com filme depositado por 30' após 192h de exposição a luz.



Fonte: O próprio autor

A análise dos dados de EDS deixa claro que o filme, formado por silício e oxigênio, quebra e se descola do substrato após a fotodegradação e que o substrato, composto por

carbono, se apresenta fotodegradado e desprotegido em algumas regiões. As amostras cobertas por 60 minutos apresentam resultados similares.

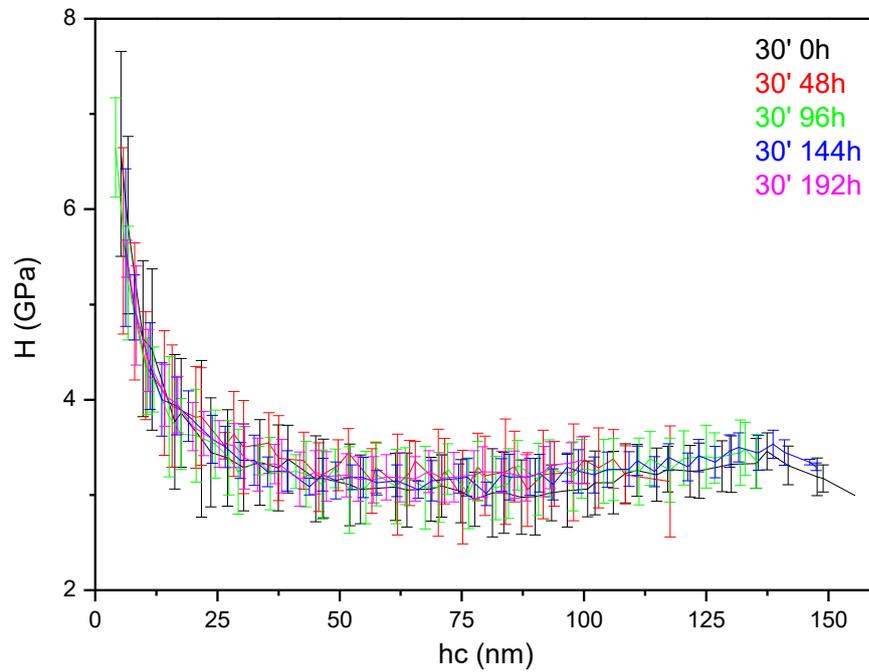
6.4.3 Caracterização por Teste de Indentação Instrumentada

O filme de organosilicone foi depositado em substratos de vidro para realização da análise de nanoindentação. Foram realizadas duas deposições de 30 e 60 minutos e as amostras foram expostas à luz UV-C por 48, 96, 144 e 192 horas. Os filmes foram caracterizados mecanicamente quanto ao módulo de elasticidade e à dureza. Essa é a técnica mais adequada para estudar filmes com pequenas espessuras, até da ordem de dezenas de nanômetros, de uma maneira simples, não requerendo preparo de amostras (AZEVEDO, NETO, *et al.*, 2009).

O módulo elástico (E) e a dureza (H) são dados em função da profundidade de contato (h_c), grandeza definida como o intervalo de profundidade no qual a ponta do indentador esteve em contato direto com o material (MALHEIRO, 2012). Todas as profundidades medidas pela nanoindentação são menores que 15% da espessura dos filmes (que variam de 100 a 800 nm), portanto, representativas do filme, sem influência do substrato. A lâmina de vidro de microscópio utilizada como substrato tem valor médio de dureza de 7 GPa (LOPES, RANGEL, *et al.*, 2012).

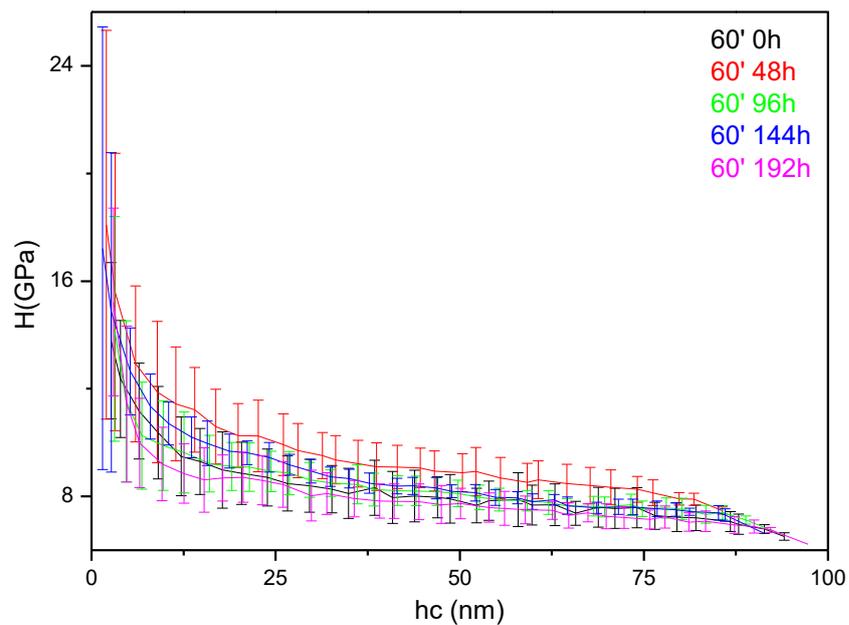
Os filmes de cobertura depositados por 30 minutos, Figura 17 e por 60 minutos Figura 18 com diferentes intervalos de exposição à luz foram analisados quanto a dureza.

Figura 17 - Gráfico de dureza (H) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 30 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.



Fonte: O próprio autor

Figura 18 - Gráfico de dureza (H) versus profundidade de contato (hc) para os filmes de cobertura depositados por 60 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.

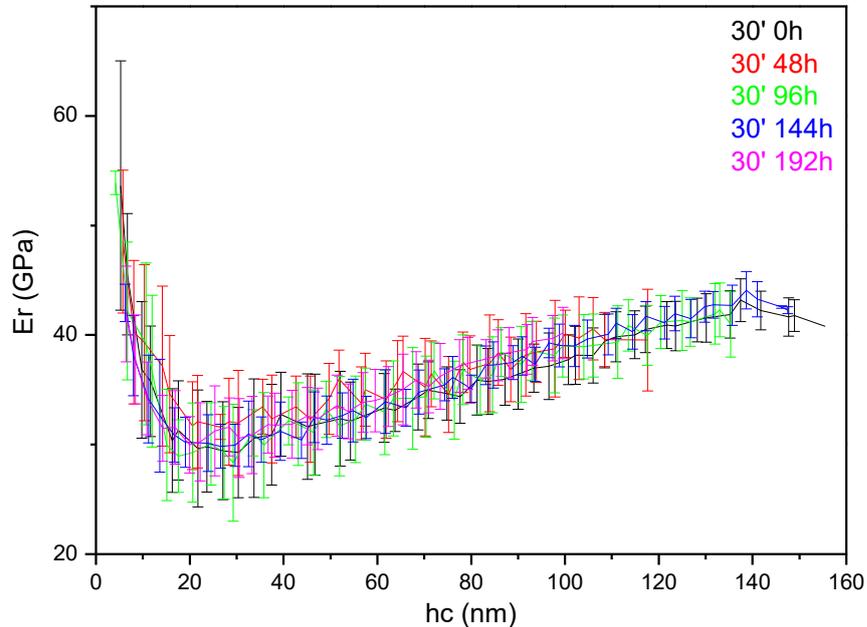


Fonte: O próprio autor

Ao comparar os resultados de dureza (H) obtidos para os filmes com diferentes tempos de deposição, pode-se observar que a dureza para os filmes depositados por 30 minutos está em torno de 3 a 4 GPa aproximadamente enquanto para os filmes com 60 minutos de deposição apresenta valores entre 8 e 10 GPa aproximadamente. Os maiores valores de dureza para os filmes de 60 minutos podem ser explicados por uma estrutura mais entrelaçada desses filmes em relação ao de 30 minutos. O filme com maior grau de entrelaçamento é mais compacto, logo permite uma menor penetração, se tornando mais duro. Uma possível explicação para obtenção desse tipo de estrutura se deve ao fato de que o maior intervalo de deposição causa maior aquecimento do eletrodo utilizado como porta amostras, medido em torno de 45°C para 60 minutos de deposição. Esse aquecimento ocorre progressivamente e leva à perda dos hidrogênios laterais, o que vai interligando as cadeias. Esses resultados corroboram os resultados obtidos por FTIR através da deconvolução de picos, que também sugerem uma estrutura mais entrelaçada para os filmes obtidos com 60 minutos de deposição.

Os filmes de cobertura depositados por 30 minutos, Figura 19 e por 60 minutos, Figura 20 com distintos intervalos de exposição à luz também foram caracterizados mecanicamente quanto ao módulo de elasticidade.

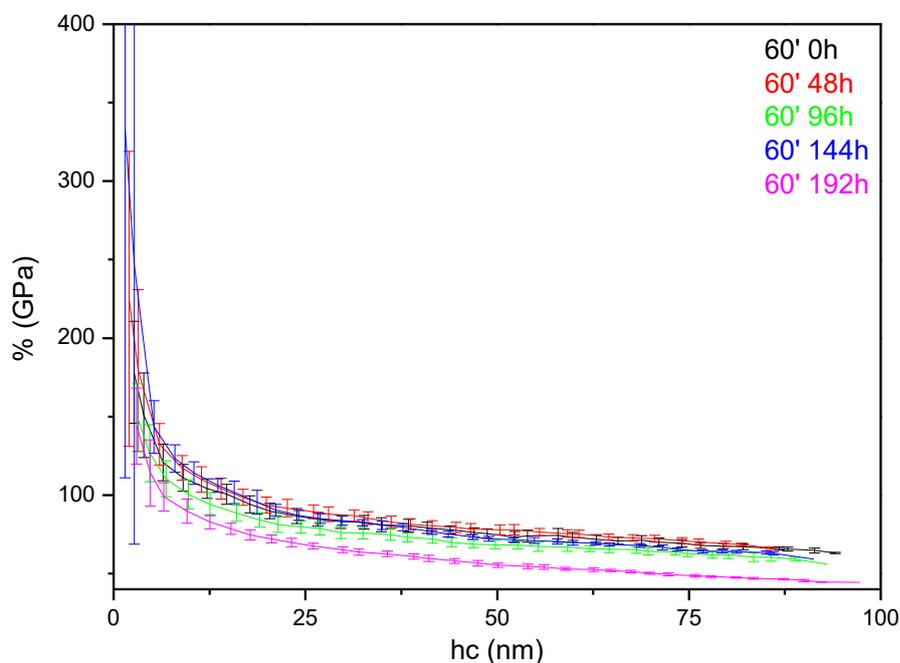
Figura 19 – Gráfico de módulo de elasticidade (E_r) versus profundidade de contato (h_c) para os filmes de cobertura depositados por 30 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.



Fonte: O próprio autor

Os resultados apresentados no gráfico Figura 19, mostram que há limitações da técnica fazendo com que se obtenha valores maiores do módulo de elasticidade na superfície do filme. Por volta de 20 nm esse efeito se extingue e o gráfico mantém comportamento crescente, que é semelhante para as diferentes curvas, ou seja, para as diferentes condições de exposição a luz, inclusive para a amostra de 0 horas. Para o filme mais fino, 30 minutos, o módulo de elasticidade tende a aumentar com o aumento da profundidade em todas as curvas (LOPES, RANGEL, *et al.*, 2012). Como as medidas realizadas por indentação são realizadas na superfície do filme, e a fotodegradação é um fenômeno superficial, se o filme estivesse se fotodegradando os gráficos apresentariam mudanças para os distintos intervalos de exposição. Esse resultado corrobora as demais caracterizações que mostram que o filme não sofre fotodegradação.

Figura 20 - Gráfico de módulo de elasticidade (E_r) versus profundidade de contato (h_c) para os filmes de cobertura depositados por 60 minutos com distintos intervalos de exposição à luz.



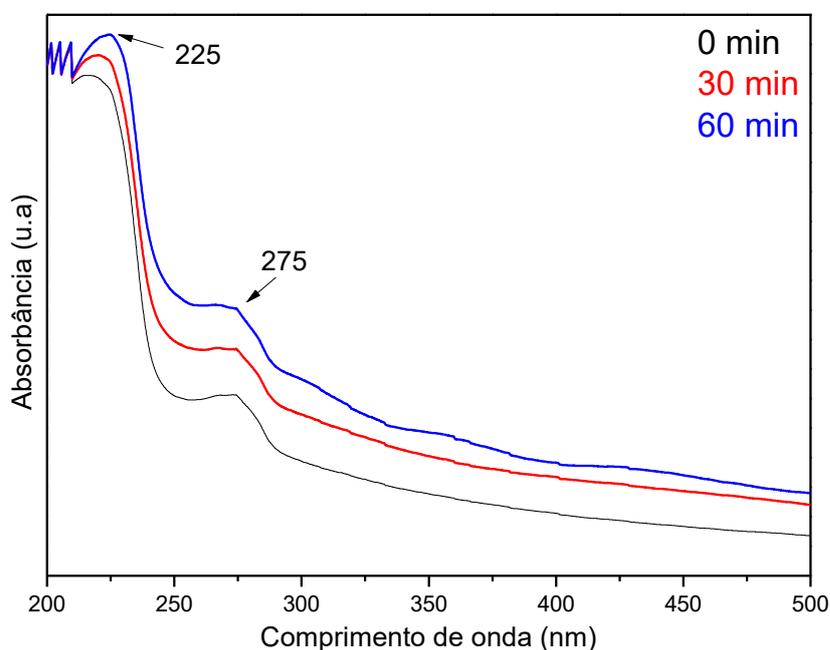
Fonte: O próprio autor

Os filmes depositados por 60 minutos apresentam valores de módulo de elasticidade entre 80 a 100 GPa, que são maiores quando comparados aos filmes com 30 minutos de deposição, com valores entre 20 a 40 GPa aproximadamente. O módulo de elasticidade ou módulo de deformação como também é conhecido, apresenta uma relação entre a tensão aplicada e a deformação instantânea sofrida pelo material (BRUNETTI, LEITE e PINTAÚDE, 2006). Assim o filme com 60 minutos apresenta maior módulo, portanto é mais rígido, indicando um filme possivelmente mais compacto, mais entrelaçado que o de 30 minutos, mesmo resultado indicado pela dureza.

6.4.4 Caracterização por espectrofotometria de absorção ultravioleta (UV-Vis)

As amostras de polipropileno foram depositadas por 30 e 60 minutos e posteriormente expostas a luz UV-C por 48, 96, 144 e 192 horas, sendo um conjunto amostral sem filme utilizado como controle. As amostras foram analisadas nos modos absorbância e refletância. Os espectros obtidos por absorção das amostras sem exposição à luz estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros das absorções do PP controle (0 min) e com filme de cobertura depositado por 30 min e 60 min, não expostos à luz.

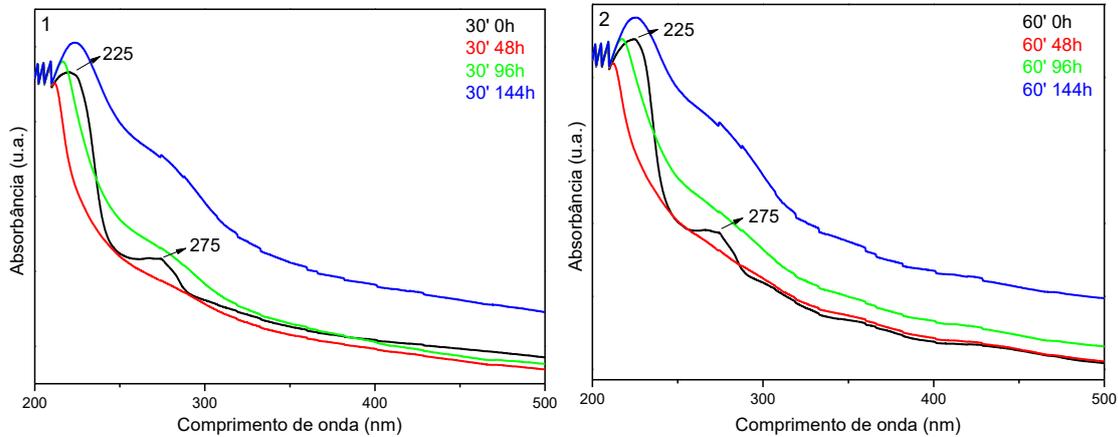


Fonte: O próprio autor

Os espectros mostram duas bandas de absorção sendo uma em aproximadamente de 225 nm e a outra em 275 nm, características de transições eletrônicas associadas a ligações duplas conjugadas. Os desvios na região entre 200 e 300 nm são associados a mudanças nas vizinhanças de grupos cromóforos ou à formação de grupos auxocromos e cromóforos (HAMESTER, 2014). Os polímeros que absorvem no visível são aqueles modificados, degradados, ou altamente conjugados, além dos que possuem grupos cromóforos com transições $n \rightarrow \pi^*$ (elétrons não ligantes e orbitais π antiligantes) que apresentam absorções fracas no UV próximo 200 - 380 nm (CABREIRA, 2009). Essas bandas aparecem em todas as amostras, o que mostra que o filme não modifica significativamente a absorção do PP ao UV-Vis, sendo assim “invisível” ao ultravioleta como já havia sido mostrado pelas análises realizadas por FTIR.

Na Figura 22, é possível observar que as amostras que passaram por exposição a luz apresentam as bandas de absorção em 225 nm e 275 nm menos evidentes, para as amostras com 30 e 60 minutos de deposição.

Figura 22 - Espectros de absorção para os diferentes intervalos de fotodegradação das amostras com 30 (1) e 60 (2) minutos de deposição.

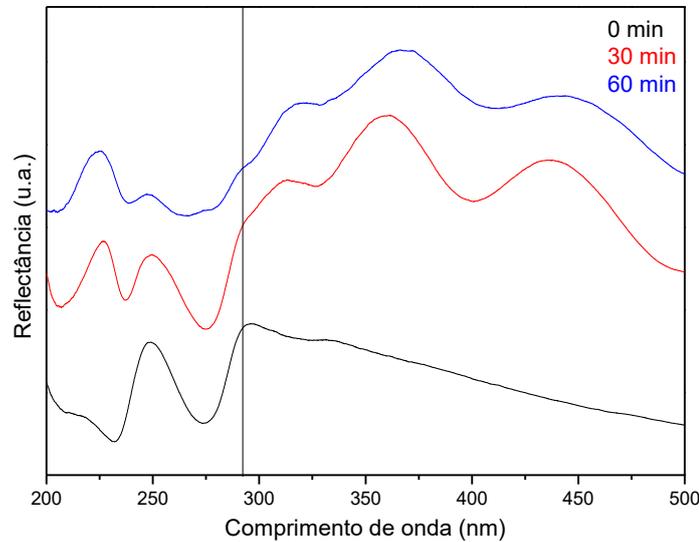


Fonte: O próprio autor

As amostras com filme apresentam comportamentos bem semelhantes para ambos os intervalos de deposição, variando com o aumento do intervalo de degradação. As amostras com 48 horas de exposição à luz apresentam absorções próximas à do PP puro, mas com o aumento do intervalo de fotodegradação as amostras passam a absorver mais e as bandas características do polipropileno passam a ser menos evidentes. Esse comportamento, pode ser explicado pelo aumento progressivo da opacidade nas amostras devido a fotodegradação do PP exposto à luz, assim quanto mais fotodegradada está a amostra mais opaca ela se torna o que diminui a passagem de luz por ela. Não foi possível realizar a análise da amostra com 192 horas de exposição pois estava muito quebradiça, impedindo a manipulação necessária para a realização da técnica.

As amostras de polipropileno também foram analisadas no modo refletância. A Figura 23 traz os espectros obtidos para as amostras sem exposição à luz com e sem filme depositado.

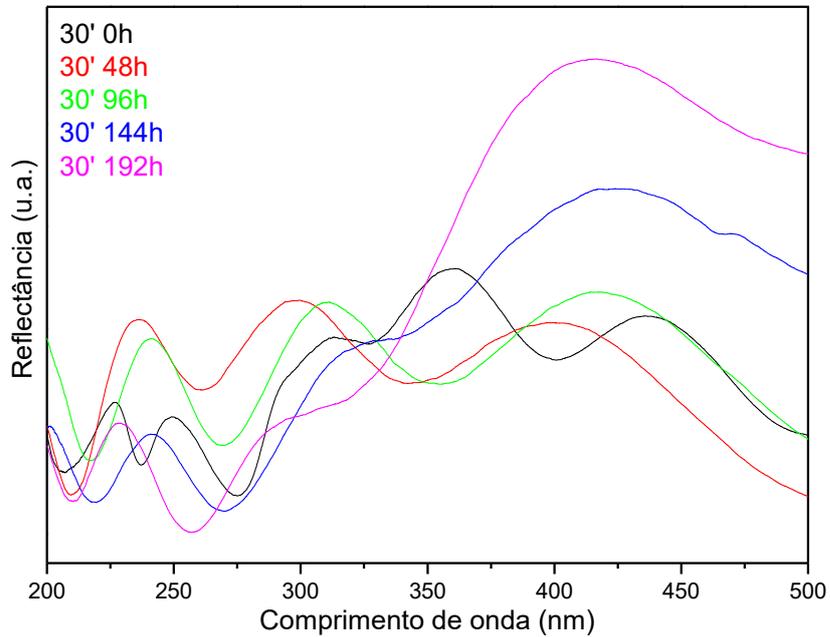
Figura 23 – Espectros no modo refletância do PP controle (0 min) e depositados por 30 e 60 minutos.



Fonte: O próprio autor

Os espectros mostram duas bandas características que aparecem em todas as amostras na região entre 200 e 275 nm . Após aproximadamente 280 nm, região evidenciada pela linha vertical do gráfico, é possível observar que a amostra de PP puro tem um comportamento quase linear e decrescente na refletância, enquanto as amostras depositadas apresentam franjas de interferência. Nos espectros de filmes finos e uniformes de polímeros, observa-se a presença de franjas de interferência, geradas pela interferência entre a radiação que passa pelo filme e a radiação refletida pela superfície interna do filme (JUNIOR, 2004). Os espectros das amostras depositadas por 30 minutos com diferentes tempos de exposição à luz estão apresentados na Figura 24.

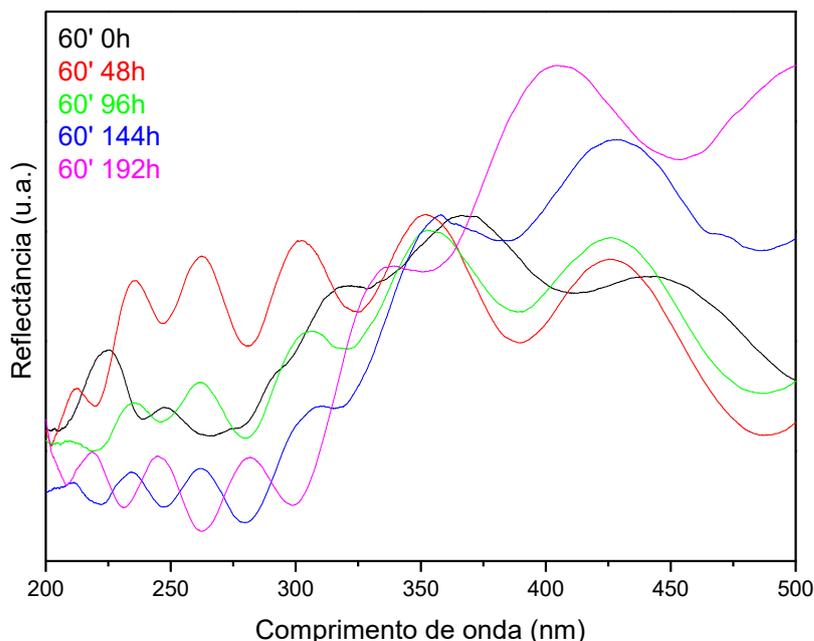
Figura 24 – Espectros das refletâncias nos diferentes intervalos de exposição à luz para as amostras com 30' de deposição



Fonte: O próprio autor

Para a amostra com zero horas de degradação o padrão de bandas e franjas é observado, mas já nas primeiras 48 h de degradação, o padrão das franjas é alterado. Os espectros das amostras depositadas por 60 minutos com diferentes tempos de exposição à luz estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Espectros das refletâncias nos diferentes intervalos de exposição à luz para as amostras com 60' de deposição.



Fonte: O próprio autor

Os espectros das amostras com filme depositado por 60 minutos apresentam o mesmo comportamento que para o filme depositado por 30 minutos.

6.5 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos por FTIR, pode-se concluir que os filmes depositados por 30 e 60 minutos possuem comportamentos semelhantes com relação a fotodegradação. Os filmes não se fotodegradam mas não possuem efeito fotoprotetivo, pois são invisíveis ao UV-C e assim a cobertura não consegue proteger o PP da fotodegradação. É possível acompanhar a degradação do polímero pela formação de grupos hidroxila e carbonila com o aumento do intervalo de exposição à luz. Para os maiores intervalos de degradação, há modificações macroscópicas no material, como o aumento da fragilidade e da opacidade das amostras. As deconvoluções das bandas da região de Si-O-Si, feitas dos filmes de forma isolada depositados sobre espelho metálico, sugerem uma estrutura interligada para o filme depositado por 60 minutos.

As análises por MEV e EDS realizadas nas amostras de alumínio e polipropileno depositadas em ambos os tempos evidenciam o mesmo resultado, mostrando que o filme não se degrada. Entretanto o substrato de PP mesmo quando coberto sofre fotodegradação, evidenciada pela formação de fissuras no substrato que faz com que o filme quebre e se desprenda do substrato.

Os resultados da análise por indentação instrumentada do filme depositado sobre o vidro também corroboram com os resultados anteriores, mostrando que os filmes não sofrem fotodegradação uma vez que a dureza e o módulo de elasticidade são muito próximos para as amostras com diferentes intervalos de exposição à luz mostrando que não há modificações superficiais evidentes. Além de concordar com os resultados de FTIR que sugerem um filme com uma estrutura mais interligada para as amostras depositadas por 60 minutos, resultado esse que fica evidente pela maior dureza e módulo de elasticidade do filme de 60 minutos quando comparado ao de 30 minutos. A maior dureza apresentada pelo filme com maior intervalo de deposição mostra que esse filme está depositado de forma mais compacta que permite uma menor penetração da ponta do indentador.

As análises realizadas por espectroscopia de UV-Vis mostram que o filme não modifica significativamente a absorção do PP ao UV-Vis, sendo assim invisível ao ultravioleta como já havia sido mostrado pelas análises realizadas por FTIR. A presença do filme é confirmada pelo aparecimento de franjas de interferência nas amostras depositadas em relação ao PP puro, características de material coberto com filme.

7 ANÁLISE DA MODIFICAÇÃO NO PADRÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO PELO RECOBRIMENTO COM FILMES FINOS A PLASMA DE ORGANOSILICONE

7.1 RESUMO DO CAPÍTULO

A fotodegradação do polipropileno (PP) ocorre pela combinação da permeação de oxigênio atmosférico com a luz ultravioleta, que atuam na superfície do material. Para proteger o PP da fotodegradação foi realizado o recobrimento com filmes depositados a plasma. As amostras passaram por um tratamento prévio, com plasma de gás oxigênio por 5 minutos com potência de 50W. Em seguida, foram depositados filmes de organosilicone por PECVD por 15, 30, 45 e 60 minutos, em atmosfera com mistura de 50:50 de HMDSO e O₂ a 80W de potência. O conjunto amostral produzido foi exposto à luz UV-C em um equipamento *labmade*, pelo intervalo de 196 horas. A fotodegradação das amostras foi acompanhada por MEV e FTIR. Os resultados sugerem que o filme de organosilicone promove uma ancoragem mecânica que reduz as dimensões das fissuras formadas pela fotodegradação no PP coberto em relação ao material não revestido. Este fenômeno ocorreu em todas as amostras, não importando a espessura ou a natureza química dos filmes. Entretanto o filme não ofereceu fotoproteção ao polímero, isso foi evidenciado pela formação dos grupos químicos hidroxila e carbonila, característicos da fotodegradação do substrato.

7.2 INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO

O polipropileno (PP) é um material muito aplicado na confecção de peças de uso externo, contudo esse material sofre degradação quando exposto à luz na presença do oxigênio atmosférico. A fotodegradação do PP se dá por uma série de reações oxidativas (LAÉRCIO L. FERNANDES, 2012), que geram o aumento dos domínios cristalinos na superfície, levando à formação de fissuras. Os cracks geralmente seguem um padrão de disposição paralelos e apresentam dimensões de muitos micrometros, essas fissuras tornam o material mais frágil.

Por isso, há uma busca por maneiras de proteger a superfície do polipropileno das intempéries, como por exemplo, a pintura da superfície do material. Entretanto, a camada de tinta, apesar de proteger o material, promove uma modificação estética nas peças, que nem sempre é desejada. Por isso, a cobertura do PP com filmes de organosilicone por deposição química de vapor assistida a plasma (PECVD), pode ser uma solução. Com essa técnica, é possível criar uma camada protetora nanométrica na superfície do polipropileno, gerando novas

propriedades superficiais (A. M. SARMADI, 1995) sem interferir no bulk ou na aparência das peças depositadas. Além disso, trata-se de um processo realizado a temperatura próxima a ambiente, seco, de baixo impacto ambiental e isento de resíduos químicos.

Para analisar a forma como ocorre a fotodegradação das peças depositadas em relação a degradação do PP sem cobertura, foi realizado o envelhecimento acelerado das amostras. Para isso as amostras foram expostas à luz UV-C por 196 horas.

A degradação pode ser acompanhada pelas bandas características de hidroxila (O-H) e carbonila (C=O), por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), uma vez que as reações oxidativas levam ao surgimento dessas espécies químicas (WHITE, 1997), que evidenciam a fotodegradação do polipropileno. Por se tratar de um processo superficial, as evidências visuais de degradação foram acompanhadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através da observação e medidas aproximadas das dimensões das fissuras.

7.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

7.3.1 Tratamento por PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

As amostras de PP passaram por um pré-tratamento para ativação da superfície e melhora da adesão do filme, essa etapa foi realizada com gás oxigênio à pressão de 0,075 Torr e potência de 50W. Em seguida, realizou-se a deposição por PECVD durante 15, 30, 45 e 60 minutos, com pressão de gases de 0,046 Torr consistindo em uma mistura de HMDSO e O₂ em proporções iguais, com 80 W de potência. Em ambos os tratamentos a radiofrequência utilizada foi de 13,56 MHz. As amostras permaneceram no reator, em vácuo, entre as etapas.

7.3.2 Envelhecimento acelerado

Um conjunto amostral produzido foi exposto à luz UV-C em um equipamento *labmade*, Figura 26, com lâmpadas fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 20 cm de distância das amostras, pelo intervalo de 196 horas.

Figura 26 - Equipamento *labmade* utilizado para fotodegradação das amostras.



Fonte: O próprio autor

Um conjunto amostral semelhante permaneceu protegido da luz até o momento das análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

7.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os filmes de organossilicone foram depositados em lâminas de vidro, para determinação da espessura através da análise em um perfilômetro Veeco Dektak 150. Uma fita adesiva KaptonTM foi presa na lâmina de vidro e removida após a deposição, para a formação de um degrau e a espessura foi medida por 5 varreduras através do degrau criado com a retirada da fita. A distância de varredura foi de 150 μm e a carga aplicada na ponta foi de 3,0 mg.

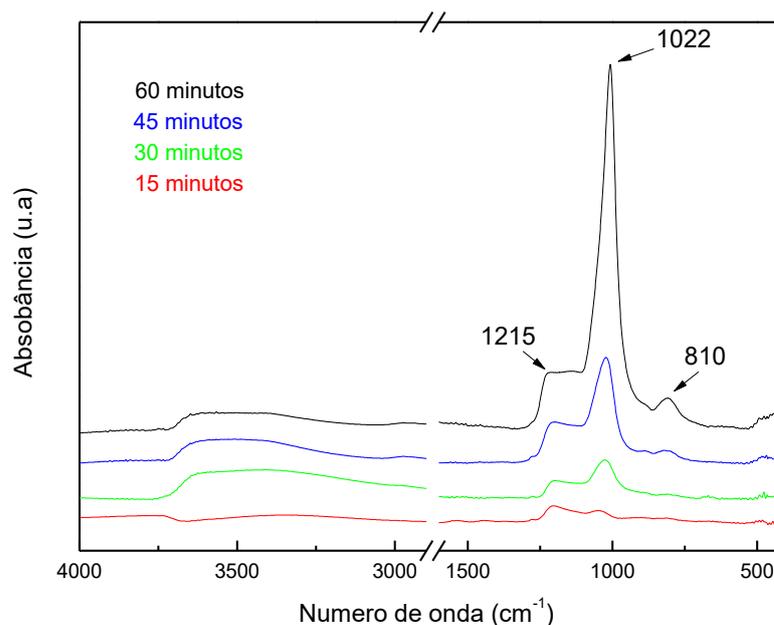
Para uma melhor análise por FTIR, os filmes de organossilicone também foram depositados em placas de alumínio. As medições foram realizadas utilizando um espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR no modo reflectância, com resolução nominal de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando 48 varreduras. A análise das amostras de PP foi realizada nas mesmas condições no modo de absorbância.

Amostras de PP controle e revestidas com filme depositado a plasma com e sem exposição à luz foram metalizadas para posterior análise por MEV no microscópio eletrônico Quanta 650 FEG.

7.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de alumínio cobertas com filme depositado a plasma por 15, 30, 45 e 60 minutos foram analisadas por FTIR, Figura 27.

Figura 27 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 15, 30, 45 e 60 minutos em substratos de alumínio

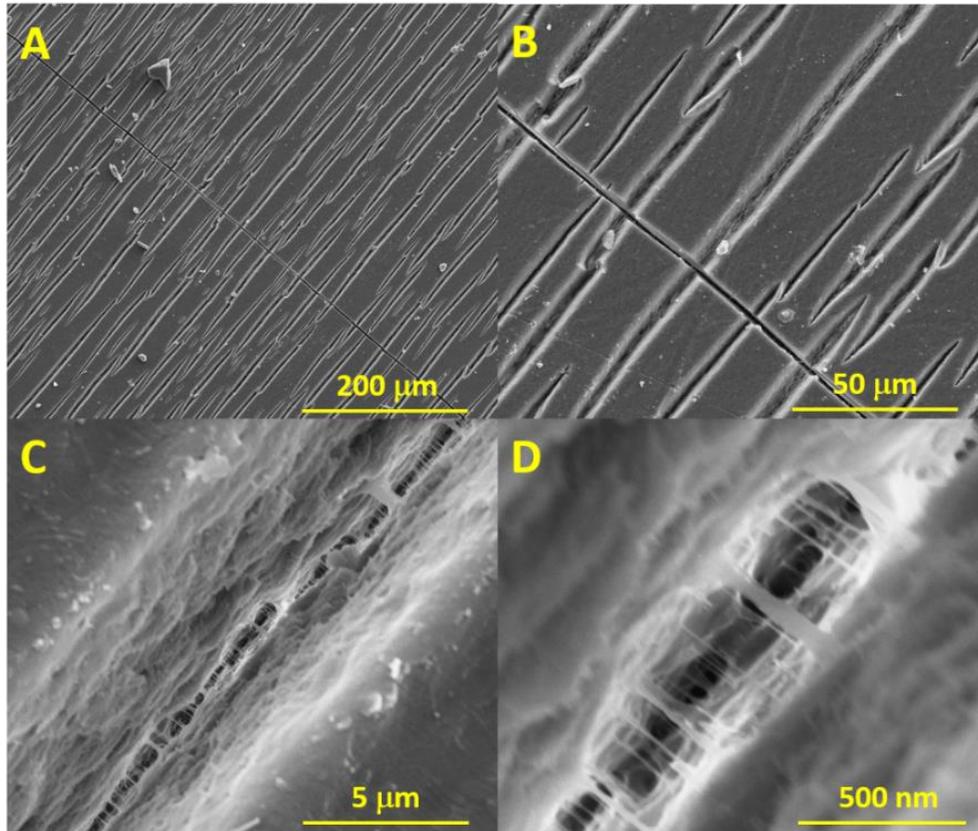


Fonte: O próprio autor

Através dos espectros obtidos é possível observar uma banda na região de 810 cm^{-1} , característica da deformação do oxigênio em Si-O-Si. (JIN, 2011). A banda em 1022 cm^{-1} está relacionada ao alongamento assimétrico em Si-O-Si ligado a um carbono (HUANG, 2008) e a banda em 1215 cm^{-1} está relacionada à banda de vibração assimétrica de Si-O-Si (DELIMI, COFFINIER, *et al.*, 2010). A faixa na região entre $3300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ é característica da ligação de alongamento O-H associada ao Si-OH (FERNANDES, 2012) ligado e livre. As bandas de absorção características detectadas confirmam a característica de organosilicone do revestimento.

As amostras de polipropileno sem filme de cobertura, após 196h de envelhecimento, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 28.

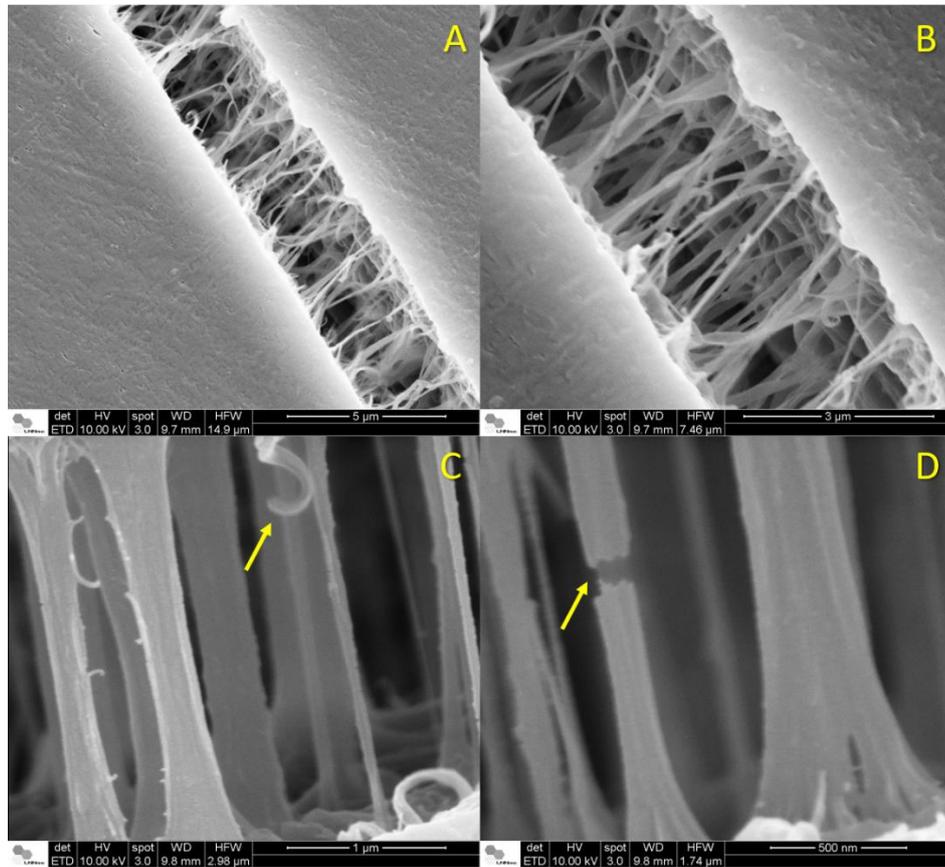
Figura 28 - Micrografias em diferentes ampliações do polipropileno controle após 196 horas de fotodegradação mostrando o padrão das fissuras na superfície (A e B) e a morfologia das paredes no interior das fissuras (C e D).



Fonte: O próprio autor

As Figura 28 A e B mostram uma superfície com aparência uniforme e distribuição homogênea de fissuras orientadas paralelamente. Essas fissuras têm larguras entre 3,5 e 5 micrômetros e comprimento de vários milímetros. Nas Figura 28 C e D observou-se a morfologia das fissuras em profundidade com a presença de estruturas alongadas, Figura 29.

Figura 29 – Micrografias do PP fotodegradado evidenciando o interior da fissura em distintas magnificações.

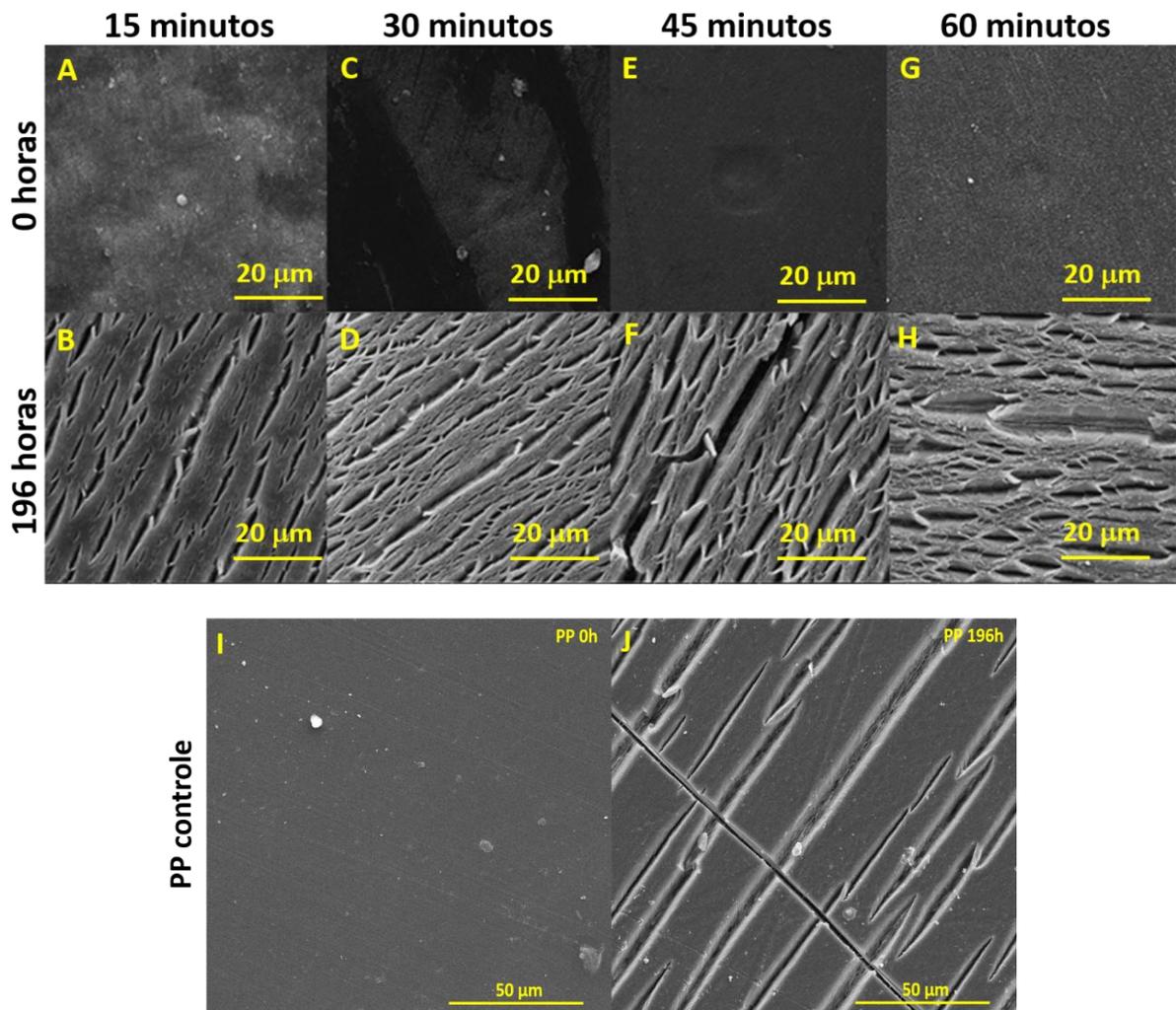


Fonte: O próprio autor

Essas estruturas alongadas aparecem perpendiculares à orientação das fissuras Figura 29 A. Esta morfologia é semelhante à que ocorre em polímeros termoplásticos conhecida como fibrilação ou *crazing* (CALLISTER, 2008), juntamente a esse fenômeno há deformação plástica localizada em uma região que forma pequenos microvazios interligados Figura 29 B. Defeito originado quando a tensão aplicada a uma peça de plástico é maior do que a resistência à tração deste material polimérico. No caso da fotodegradação, a tensão não é causada por uma carga de tração e sim pela separação das paredes de fissuras, que surgiram devido à diminuição de volume causada pela cristalização que ocorre nas superfícies poliméricas fotodegradadas. Ocorre formação de fibrilas entre os microvazios, essas estruturas vão se alongando e podem se até se romper com o aumento do afastamento das paredes da fissura Figura 29 C e D.

As amostras revestidas pelo filme de organossilicone, com e sem exposição à luz e a amostra de polipropileno usada como controle para comparação, também foram analisadas, Figura 30.

Figura 30 - Micrografias de amostras de PP revestidas por diferentes tempos de deposição, sem exposição (0h) e com exposição à luz UV-C (196h). E amostra de PP controle (0h) e após 196 horas de exposição



Fonte: O próprio autor

A micrografia do filme depositado por 15 minutos sem exposição à luz, Figura 30 A, mostra que o filme está aparentemente depositado de forma contínua e homogênea. Após a exposição à luz, Figura 30 B, é possível observar a formação de fissuras, que são menores que as presentes no PP utilizado como controle, Figura 30 J. A orientação das fissuras permanece

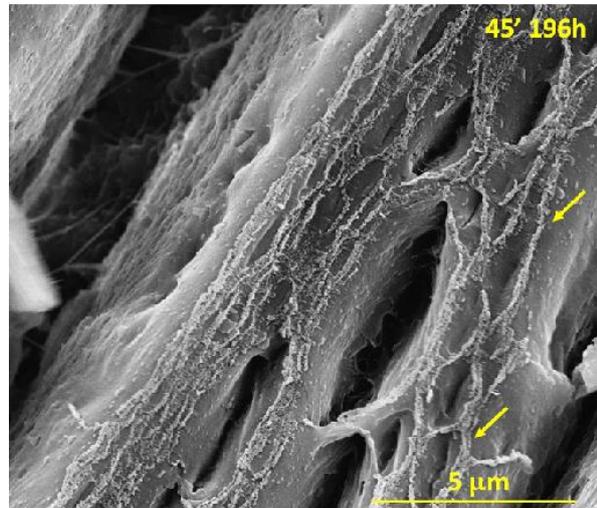
paralela e a redução de tamanho dos cracks sugere que o filme permanece aderido ao PP, agindo mecanicamente limitando a propagação da degradação do polipropileno.

A amostra com filme de organossilicone depositado por 30 minutos (Figura 30 C), apresenta após a fotodegradação, o mesmo comportamento de ancoragem do filme nas fissuras do PP, Figura 30 D.

Para a amostra com revestimento depositado por 45 minutos (Figura 30 E) e 60 minutos (Figura 30 G), os filmes exibiram homogeneidade antes da exposição à luz UV. Após a exposição, todos os filmes apresentaram o mesmo comportamento de ancoragem mecânica. As fissuras nas amostras com filme apresentam largura média de 0,5 a 1 micrômetro e comprimento médio de 2 a 5 micrômetros, o que mostra uma diminuição do tamanho das fissuras em relação ao PP controle, com fissuras que possuem larguras médias entre 3,5 e 5 micrômetros e comprimento de vários milímetros.

Para o polipropileno usado como controle após 196h de exposição Figura 30 J, os *cracks* parecem ter maior profundidade, sugerindo que a degradação ocorre progressivamente da superfície ao *bulk*, enquanto nas amostras cobertas, o padrão de degradação é modificado, permitindo até a visualização do encontro entre as paredes do material no interior das fissura, Figura 31.

Figura 31 - Micrografia com região de fissura aumentada da amostra de PP revestida por 45 minutos de deposição e após 196 horas de fotodegradação.



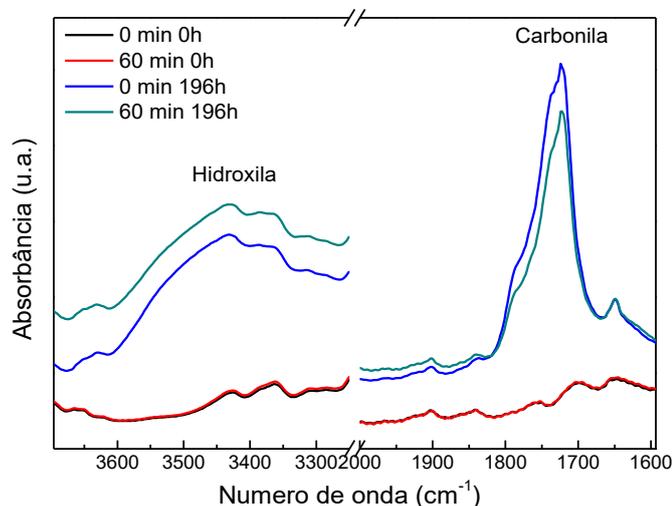
Fonte: O próprio autor

O substrato de PP passa por um processo de fotodegradação, evidenciado pela formação de fissuras. O filme de organosilicone, por outro lado, não sofre degradação e permanece com parte de sua estrutura aderido ao substrato. Atribuímos o menor tamanho das fissuras para as amostras com filme quando comparadas ao PP controle a aderência remanescente do filme de organosilicone e sua resistência à fotodegradação, causando fissuras menores e sem profundidade. Podendo ser observado pela presença de estruturas com aspecto filamentosas entre as fissuras (destacadas pelas setas amarelas na Figura 31) que evidenciam a presença do filme aderido.

A espessura dos filmes de organosilicone variou em função do tempo de deposição em 78,1; 259,2; 363,0 e 549,9 nm para os tempos de deposição de 15, 30, 45 e 60 minutos, respectivamente. Observamos que existe alguma correlação mensurável entre a espessura e o tamanho das fissuras formadas durante a fotodegradação, onde os filmes com maiores espessuras teriam um maior efeito de ancoragem mecânica, mas mesmo para o filme com menor valor de espessura, 78 nm, o efeito pode ser observado.

As amostras de PP também foram analisadas por FTIR, para observar a formação de espécies químicas produzidas por reações oxidativas Figura 32.

Figura 32 - Acompanhamento da formação de hidroxilas e carbonilas nas amostras de PP controle (0 min) e com filme depositado (60 min). Análises realizadas nas amostras antes (0 h) e após o envelhecimento acelerado (196 h).



Fonte: O próprio autor

A Figura 32 mostra a formação de bandas hidroxila e carbonila para PP controle (0 min) e para PP com filme de organossilicone depositado por plasma pelo maior tempo (60 minutos), após 196 horas de exposição. Ambos os espectros são bem similares e não apresentaram evidências significativas de hidroxila ou carbonila antes da exposição à luz UV. Após a exposição tanto o material coberto como o sem cobertura apresentaram uma evolução significativa dessas bandas, sendo que houve maior formação de hidroxilas para a amostra com filme em relação ao PP sem cobertura e comportamento inverso para a região de carbonila, mas com menor diferença de intensidade.

7.6 CONCLUSÃO

Enquanto as micrografias da amostra de PP virgem apresentam um padrão de degradação com fissuras paralelas com muitos milímetros de comprimento, as amostras recobertas possuem um padrão de degradação com fissuras menores, que parecem ancoradas pelo filme. Isso sugere que o filme acompanha a degradação do PP promovendo uma ancoragem mecânica que reduz as dimensões do *crack*, e que a adesão do filme com o polipropileno se mantém durante todo o período de fotodegradação. Assim o filme de organossilicone depositado no PP nas presentes condições modificou claramente o padrão de fissuramento na superfície do substrato durante sua degradação. Tanto a espessura quanto a

natureza química dos filmes não influenciaram a ação do efeito de ancoragem mecânico observado na superfície de polipropileno.

Sendo assim, o uso do filme fino de organosilicone como uma cobertura que confere proteção para polímeros expostos às intempéries pode promover uma menor degradação do material de forma eficaz. Consequentemente, há um aumento da vida útil e redução do descolamento de camadas fotodegradadas, diminuindo assim, o impacto ambiental.

Através das análises por FTIR, foi possível observar uma pequena diminuição na quantidade de carbonila, indicando assim uma ligeira fotoproteção do PP pelo filme depositado por 60 minutos. Este resultado é corroborado com a micrografia deste filme após a exposição à luz que apresenta as fissuras de menor tamanho e profundidade.

8 MODIFICAÇÕES NOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO A FIM DE PRODUZIR FILMES COM CARÁTER FOTOPROTETIVO EFETIVO

8.1 MOTIVAÇÃO EXPERIMENTAL

Apesar de terem sido utilizadas as mesmas condições de deposição do trabalho de referência, (CURCIO, 2015) não foi possível produzir um filme com caráter fotoprotetivo como esperado. Então buscou-se modificar os parâmetros de deposição a fim de obter um filme que garantisse fotoproteção ao substrato de polipropileno.

8.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

8.2.1 Tratamento das amostras

O tratamento das amostras foi realizado com base no trabalho de referência, sendo composto de um pré-tratamento com gás oxigênio à pressão de gás na ordem de 0,075 Torr, com potência de 50 W por 5 minutos.

As amostras foram mantidas no reator em vácuo até a deposição dos filmes, realizada com pressão na ordem de 0,046 Torr (50 % de O₂ e 50 % de HMDSO), potência aplicada de 80 W e intervalos de deposição de 15, 30, 45 e 60 minutos.

8.2.2 Envelhecimento acelerado

O efeito fotoprotetivo do filme sobre o substrato foi avaliado através da exposição das amostras depositadas e de uma amostra, utilizada como controle, a luz UV-C de lâmpadas fluorescentes, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 20 cm de distância das amostras, por intervalos de tempo distintos.

8.2.3 Análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras com filme depositado sobre PP, foram analisadas pelo espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR, no modo de absorção, resolução nominal de 4 cm^{-1} , pelo intervalo 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando 48 varreduras.

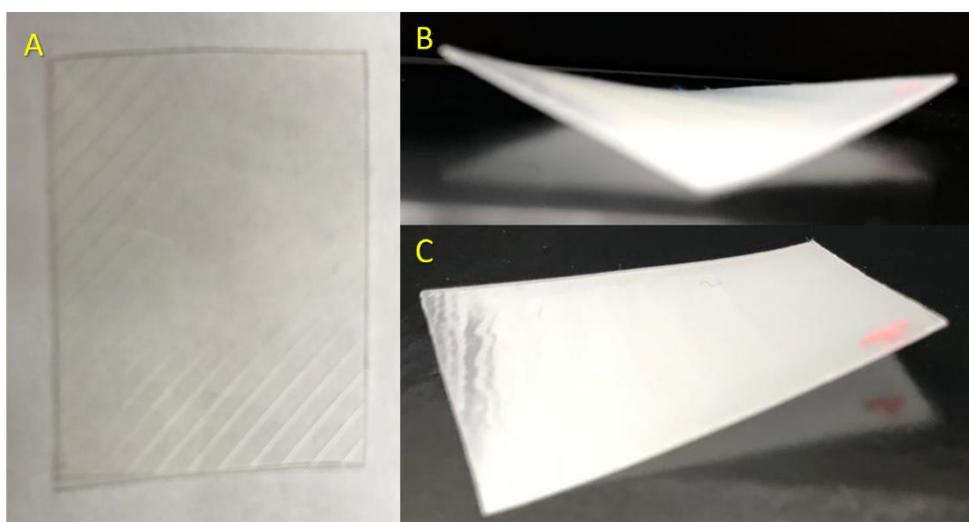
Para a análise dos filmes depositados em substrato de alumínio, foi utilizado o espectrômetro Jasco FT/IR-410, no modo de reflexão, com resolução nominal de 4 cm^{-1} , faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo realizadas 128 varreduras.

8.3 RESULTADOS E DICUSSÕES

8.3.1 Modificação da potência

A primeira modificação dos parâmetros foi dobrar a potência de 80 W para 160 W, contudo a alta potência utilizada levou a um aquecimento do eletrodo inferior do reator, que foi utilizado como porta amostras. Esse aquecimento levou a modificações nas amostras, Figura 33.

Figura 33 - As amostras poliméricas transparentes e retas antes do tratamento (A), pós tratamento se tornaram opacas e se “dobraram” (B e C).



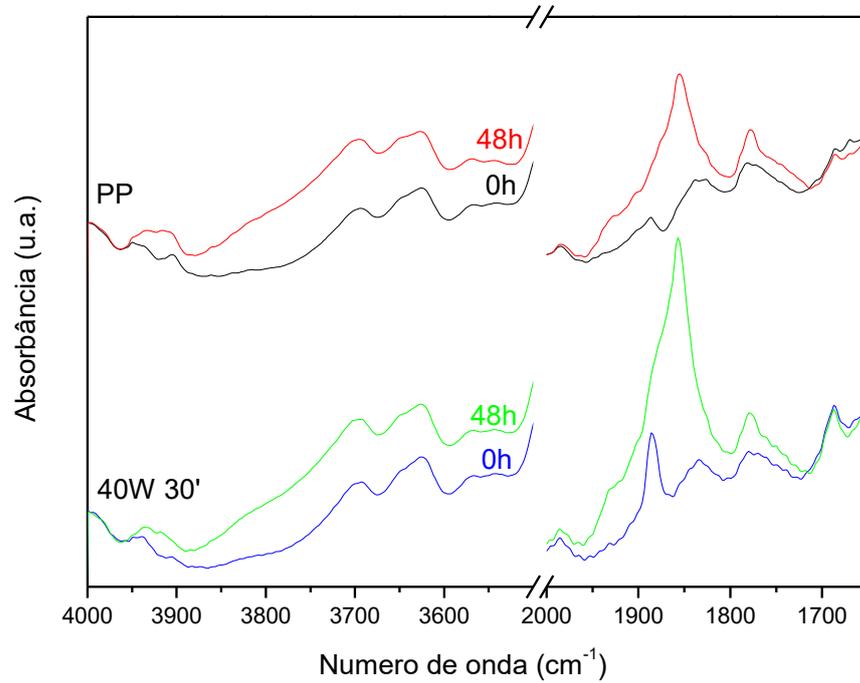
Fonte: O próprio autor

O aquecimento fez com que as amostras poliméricas que eram transparentes e retas Figura 33 A, se tornassem opacas, quebradiças e se “dobrassem” de modo que as pontas da amostra se curvaram para cima, Figura 33 B e C, assim as amostras não puderam ser manipuladas nem analisadas pelas técnicas de caracterização. O fato das amostras se dobrarem para cima pode estar associada a diminuição de volume na superfície do substrato em função do aumento da cristalinidade do polipropileno (THIAGO CACURO, 2018).

Então a próxima estratégia adotada foi reduzir a potência utilizada pela metade, passando de 80 W para 40 W de potência. As deposições foram realizadas por 60 minutos, tempo que havia apresentado melhor resultado no trabalho referência e por 30 minutos a fim de reduzir o tempo de deposição, visando uma aplicação industrial da técnica. As amostras depositadas foram expostas a luz UV-C por 48h, para avaliar a fotoproteção do filme foram

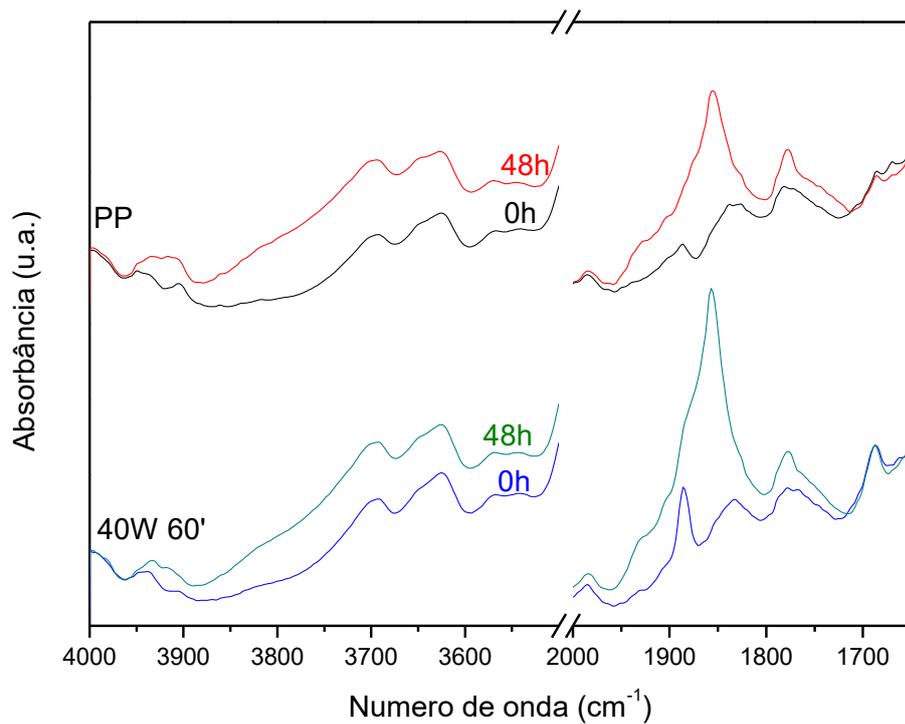
analisadas por FTIR, os espectros obtidos estão apresentados na Figura 34 para 30' e na Figura 35 para 60'.

Figura 34 - Espectros FTIR para as amostras de PP virgem e coberto com filme depositado por 30 minutos com 0 e 48 horas de exposição à luz UV-C.



Fonte: O próprio autor

Figura 35 - Espectros FTIR para as amostras de PP controle 0h e exposto por 48h, e amostras cobertas com filme depositado por 60 minutos com 0 e 48 horas de exposição.



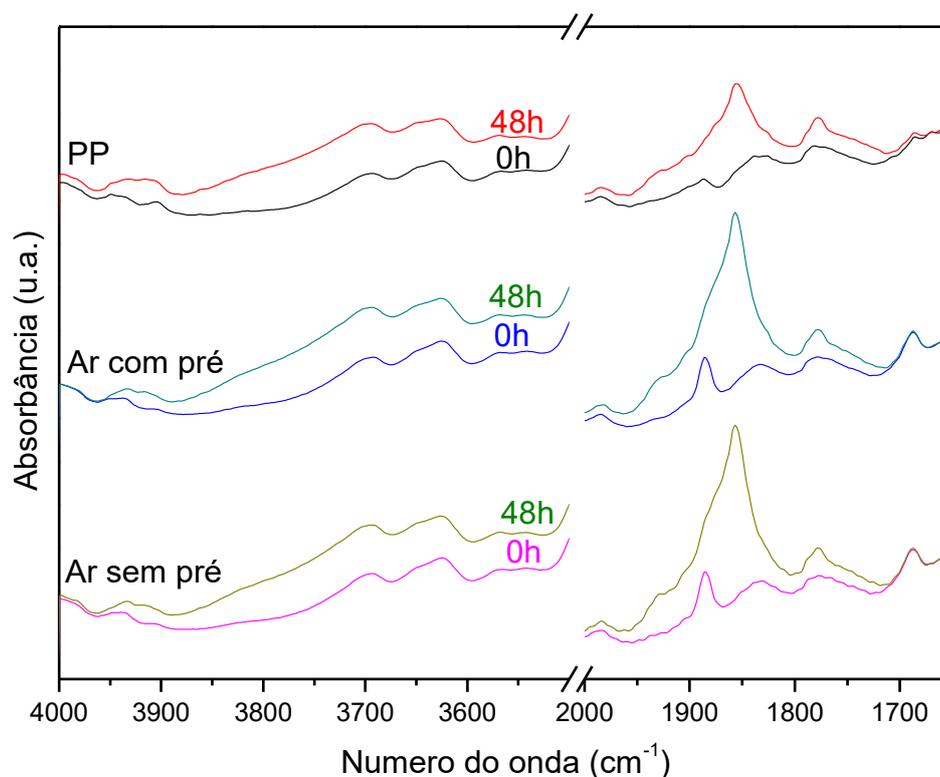
Fonte: O próprio autor

Os espectros mostram que nas amostras com filmes depositados após a exposição a luz UV-C houve formação das espécies químicas que evidenciam a fotodegradação do polipropileno e que isso ocorreu em maior intensidade em relação ao PP puro. Outro fato que pode ser observado é que mesmo antes da exposição a luz a amostra depositada já mostrava maior intensidade dessas bandas quando comparada ao material virgem o que poderia indicar que o próprio tratamento a plasma estaria causando modificações no material. Assim a próxima etapa se baseou na análise da relevância do pré-tratamento e na modificação da atmosfera de deposição adicionando gás argônio.

8.3.2 Relevância do pré-tratamento e adição de Argônio

As amostras tiveram os filmes de cobertura depositados com e sem a etapa de pré-tratamento, para analisar a relevância dessa etapa no processo. Também foi adicionado argônio a atmosfera de deposição a fim de conseguir um filme fotoprotetivo. Esse gás foi escolhido por ser inerte e ter raio e massa atômica maior que o oxigênio pretendendo assim gerar mais choques que modificariam a forma como o HMDSO seria quebrado. Maiores moléculas vão favorecer as reações em fase gasosa (YASUDA, 2012) e por consequência modificar a composição do filme depositado. As amostras foram depositadas com 80 W de potência, atmosfera com 30% de oxigênio, 20% de argônio e 50% de HMDSO por 30 minutos e posteriormente expostas à luz UV-C por 48h. Os espectros obtidos para as amostras depositadas nessas condições com e sem a etapa de pré-tratamento e do PP puro estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Espectros FTIR das amostras depositadas em atmosfera com argônio com e sem a etapa de pré tratamento e do PP controle expostas por 0 e 48 horas de exposição à luz.



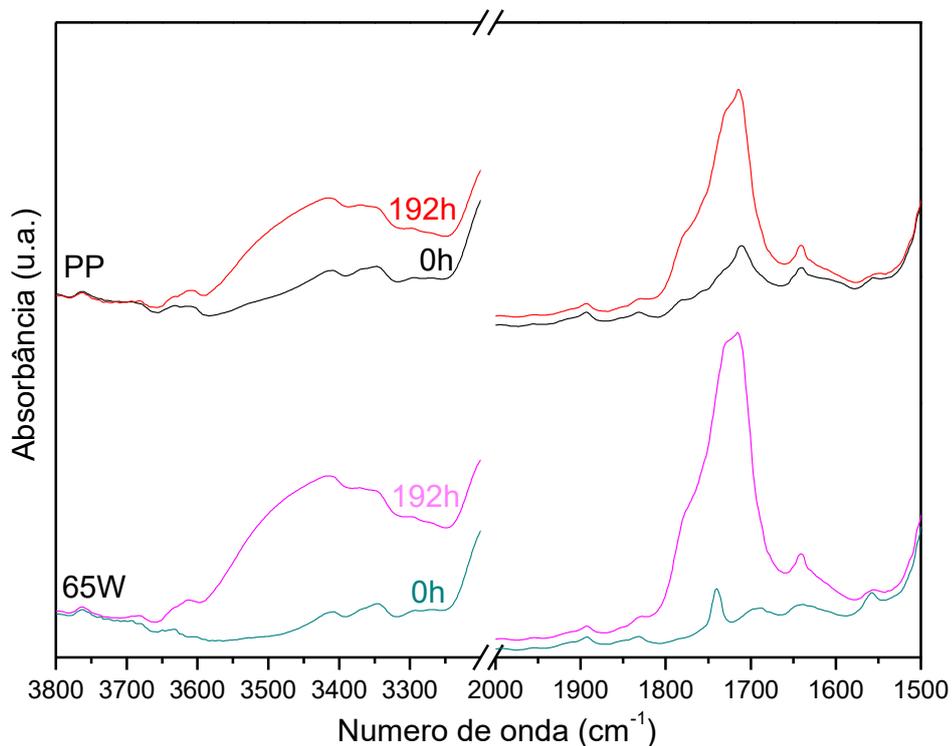
Fonte: O próprio autor

Através da análise dos espectros é possível observar que o PP controle sofreu menos degradação que o PP tratado com e sem a etapa de pré tratamento. Também foi possível observar que as amostras depositadas entre si não apresentam grandes diferenças em relação à formação dos grupos marcadores de fotodegradação e que as amostras depositadas, mesmo sem exposição à luz já apresentavam maior intensidade de absorção das bandas de hidroxila e carbonila quando comparado ao PP puro. Então a partir dessa etapa o pré-tratamento das amostras não foi mais realizado nas deposições posteriores, por não modificar significativamente a capacidade de fotoproteção dos filmes. Além disso como o processo estudado nesse trabalho visa ser aplicado industrialmente, a redução da etapa no tratamento seria interessante. Por isso foi determinado que na próxima etapa o tratamento das amostras fosse realizado sem o pré-tratamento.

8.3.3 Redução da pressão nos filmes com argônio

A partir da atmosfera utilizada anteriormente com 30% de oxigênio, 20% de argônio e 50% de HMDSO, a pressão utilizada foi reduzida de 80 W para 65W por 30 minutos. As amostras com filmes depositados foram expostas à luz UV-C por 192 horas, os espectros FTIR das amostras estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Espectros FTIR das amostras depositadas com 65 W de potência e do PP controle, ambas com 0 e 192 horas de exposição à luz.



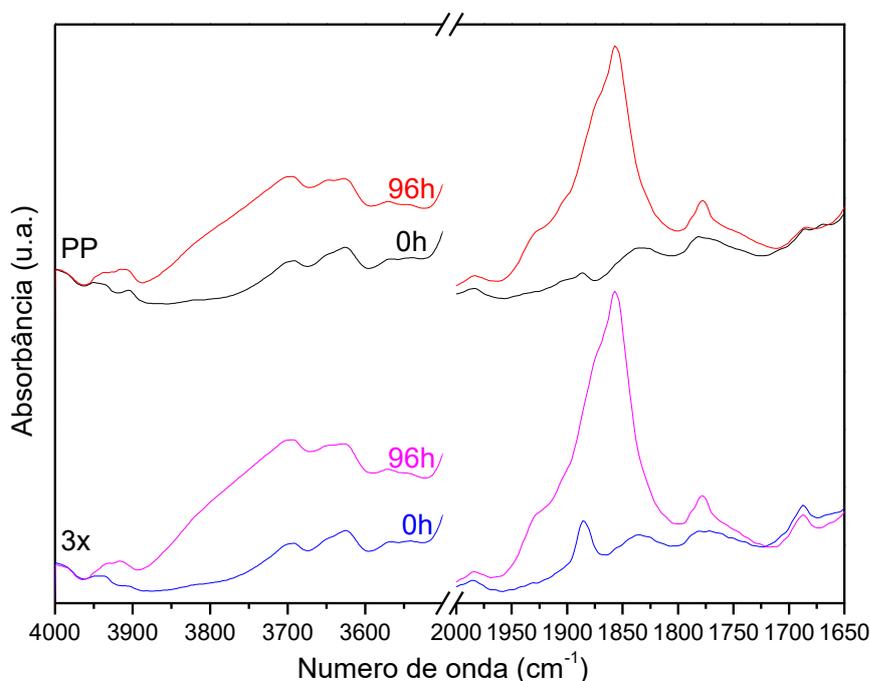
Fonte: O próprio autor

Com a redução da potência o objetivo era reduzir uma possível degradação das amostras pelo plasma, pois nos espectros da Figura 36 foi possível observar que as amostras depositadas, mesmo sem exposição a luz já apresentavam maior intensidade de absorção das bandas de hidroxila e carbonila quando comparado ao PP puro. Com a isso pretendia-se melhorar a capacidade de fotoproteção das amostras, entretanto os espectros Figura 37 mostram que o efeito fotoprotetivo desejado não foi alcançado.

8.3.4 Aumentar a pressão dos gases

Após modificar a potência utilizada e a composição dos gases no sistema, a nova estratégia adotada foi voltar as condições do trabalho de referência e apenas triplicar e sextuplicar a pressão dos gases que era de 0,046 Torr. Maiores pressões a uma determinada temperatura, vão favorecer as reações em fase gasosa (YASUDA, 2012). A deposição foi realizada por 15 minutos, utilizando 80 W de potência e atmosfera de oxigênio e HMDSO (1:1). Com o aumento da pressão as reações na fase gasosa são favorecidas. Os espectros das amostras depositadas com o triplo da pressão estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Espectros FTIR das amostras depositadas com o triplo da pressão e do PP controle, ambos com 0 e 96 horas de exposição à luz.

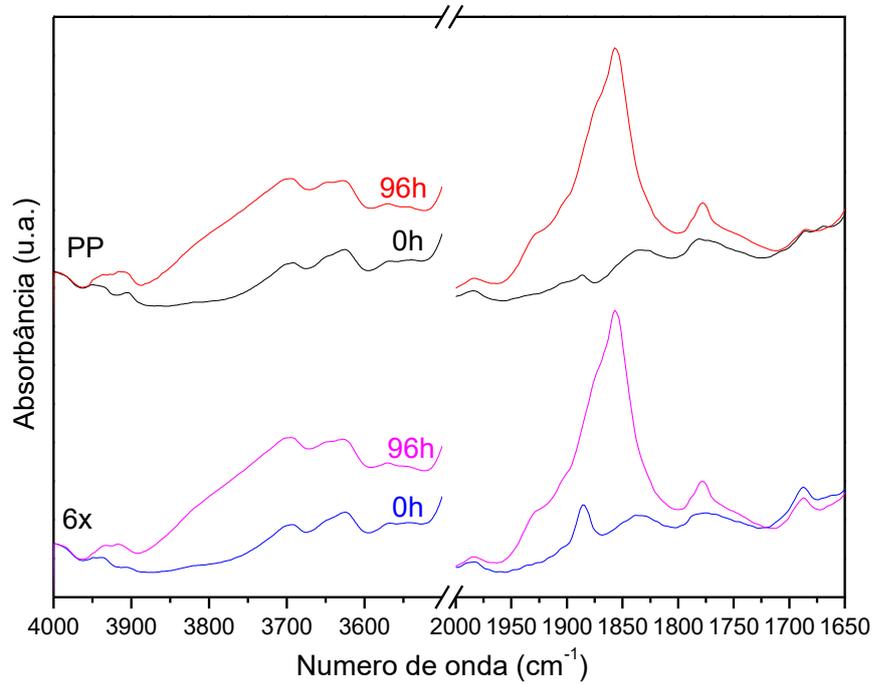


Fonte: O próprio autor

Com base nos espectros foi possível observar que o filme não protegeu a amostra da fotodegradação, pois houve a formação de grupos hidroxila e carbonila em maior intensidade que em relação ao PP controle.

Os espectros para as amostras depositadas utilizando o sêxtuplo da pressão estão apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Espectros FTIR das amostras depositadas com o sêxtuplo da pressão e do PP controle, ambos com 0 e 96 horas de exposição à luz.



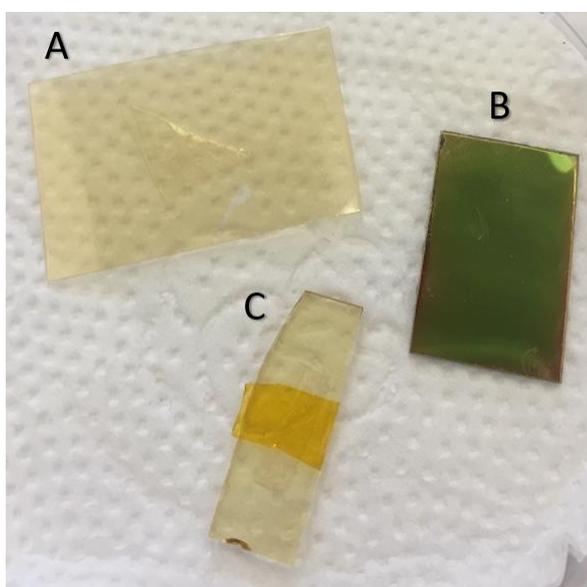
Fonte: O próprio autor

Os espectros mostraram que com o aumento da pressão em 6 vezes também não foi possível obter um filme com caráter fotoprotetivo. Assim a próxima estratégia adotada foi para tentar inserir insaturações no filme, através da inserção de gás acetileno na atmosfera de deposição.

9 ADIÇÃO DE ACETILENO NOS FILMES

Como a luz UV age nos grupos cromóforos, grupos com insaturações, a adição de gás acetileno (C_2H_2), que é um alceno, foi uma estratégia adotada para tentar inserir insaturações no filme e assim tentar fazer com que a luz agisse preferencialmente na degradação do filme e não no substrato de polipropileno. Para isso a atmosfera utilizada na deposição foi de 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos. O filme foi depositado ao mesmo tempo em 3 substratos distintos, Figura 40.

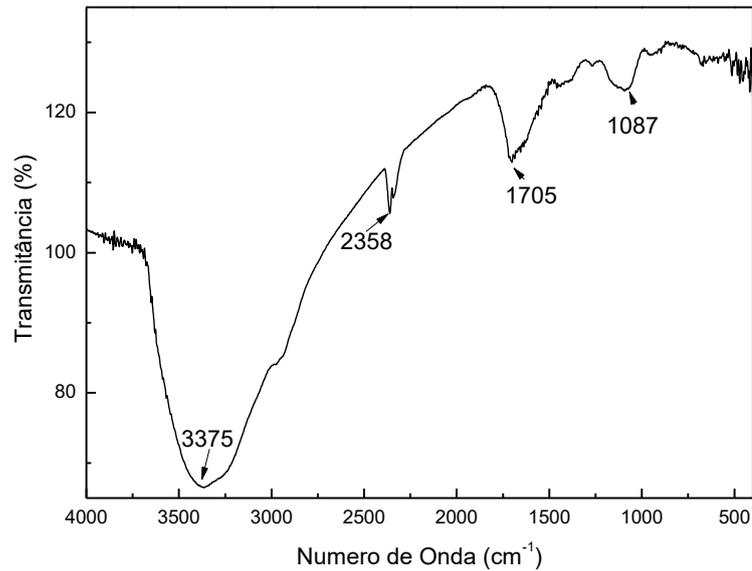
Figura 40 - Filme depositado em 3 substratos distintos: PP (A), espelho metálico (B) e vidro (C).



Fonte: O próprio autor

O filme foi depositado em substrato de PP (A) para avaliar a capacidade de fotoproteção ao substrato polimérico, em espelho metálico (B) para caracterizar a composição do filme e em vidro (C) para analisar a espessura. O filme possui coloração âmbar, característica dos filmes depositados a partir de acetileno (BARRETO, STEMPNIAK e MACIEL, 1992) que pode ser observado na deposição sobre substratos transparentes como o PP e o vidro, Figura 40 A e C respectivamente. Ao espelho metálico Figura 40 C o filme conferiu coloração esverdeada. O filme depositado no espelho foi analisado por FTIR, Figura 41.

Figura 41 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.

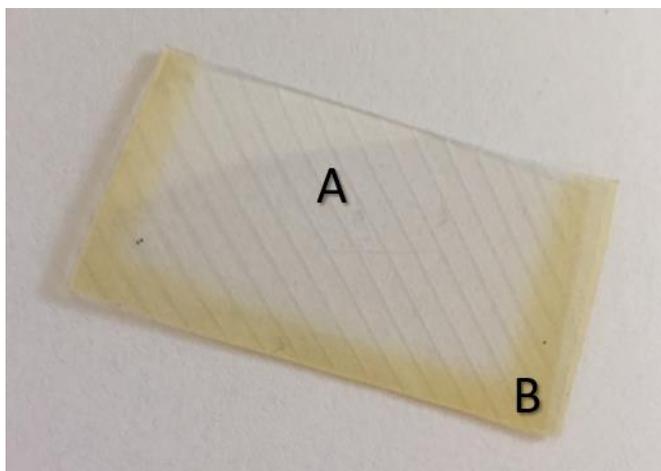


Fonte: O próprio autor

A atribuição das bandas mais definidas traz uma banda em 3375 cm^{-1} , característica de estiramento O-H de grupo hidroxílico, (FELÍCIO, DEBONSI e YOKOYA, 2008), em 2358 cm^{-1} há uma banda característica de estiramento assimétrico de CO_2 (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010) oriundo da atmosfera no momento da análise. A banda em 1705 cm^{-1} é de C=O (VAUTRIN-UL, ROUX, *et al.*, 2002). Já em 1087 há presença de banda de Si-O-Si (OZKAYA, MITSCHKER, *et al.*, 2014) oriundo da quebra do HMDSO.

A amostra de PP que passou pelo tratamento foi analisada visualmente após ser exposta à luz UV-C por 72 horas, fixada entre dois porta amostra retangulares magnéticos, Figura 42.

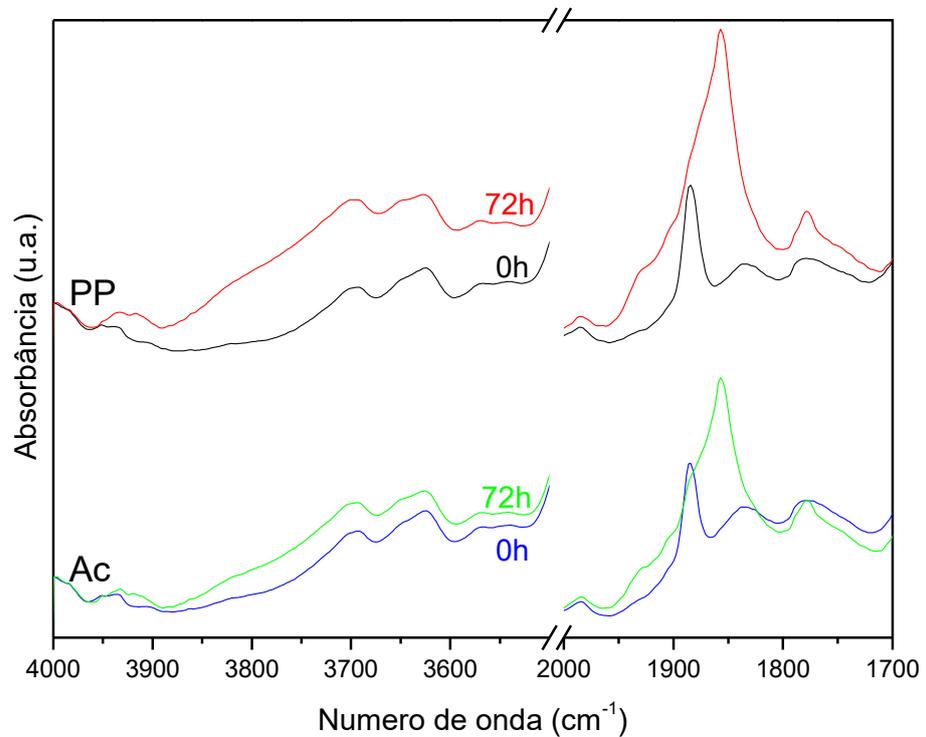
Figura 42 - Diferença de coloração entre as áreas exposta à luz (A) e a preservada da luz (B).



Fonte: O próprio autor

A análise visual da amostra após a exposição, Figura 42 mostrou que a área exposta a luz ficou incolor novamente (A) e a área coberta pelo ímã e, portanto, preservada da luz (B) manteve-se com coloração âmbar. Essa mudança de coloração ainda será investigada a fundo, porém provavelmente está atribuída a ligações duplas conjugadas que absorvem na região do visível. O que pode indicar a ação da luz no filme e não no substrato polimérico. Para avaliar a fotodegradação da amostra, foi realizada a análise por FTIR da área exposta à luz por 72 horas, os espectros obtidos estão apresentados na Figura 43.

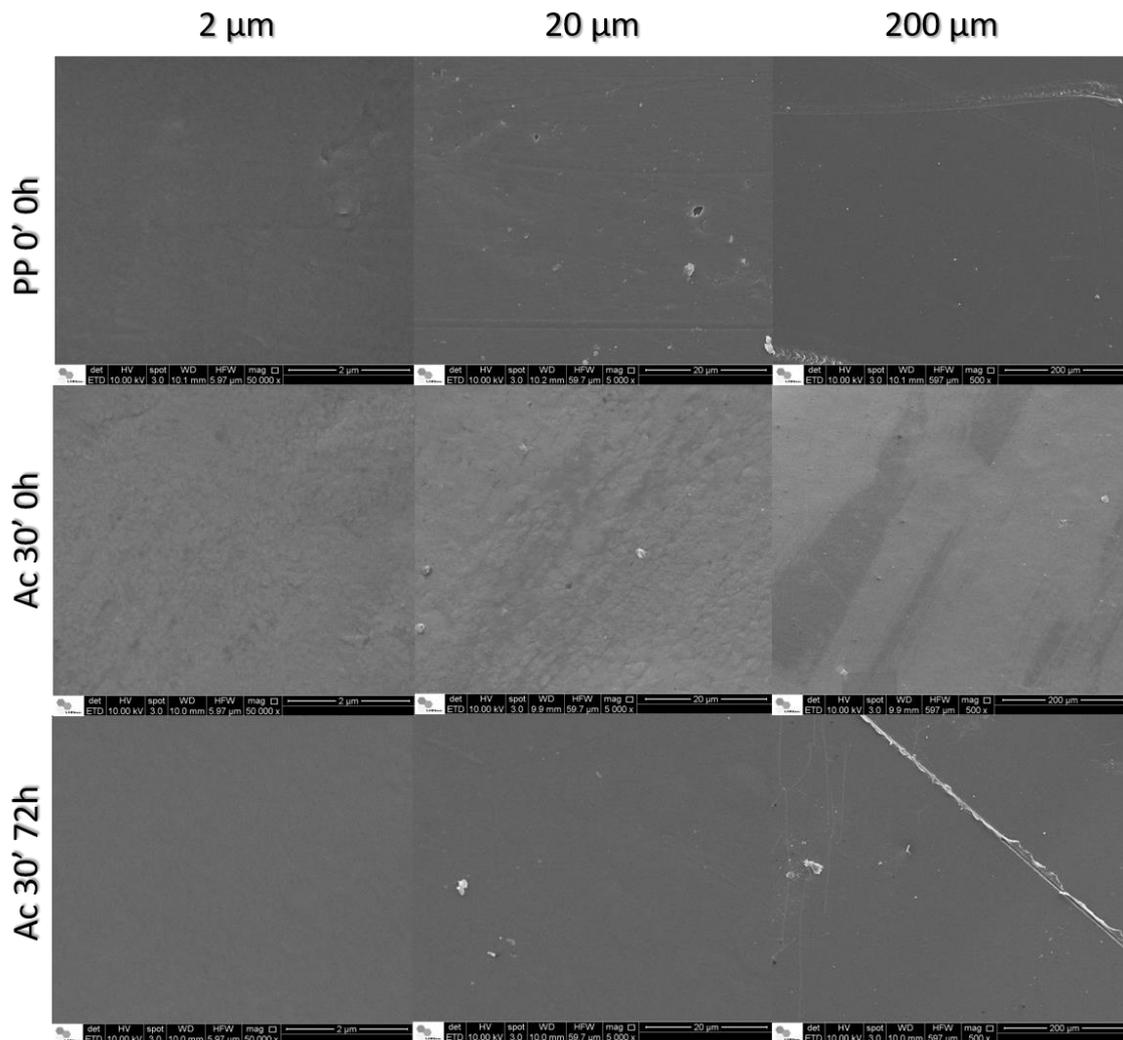
Figura 43 - Espectros FTIR da amostra coberta com filme e do PP utilizado como controle, com 0 e 72 horas de exposição à luz.



Fonte: O próprio autor

Os espectros mostram uma menor intensidade na absorção das bandas nas regiões características de hidroxila e carbonila, para a amostra com filme de cobertura em comparação ao PP puro utilizado como controle. Isso indica que o filme possui caráter fotoprotetivo como desejado. Como a fotodegradação é um fenômeno superficial as amostras foram analisadas por MEV para observar se havia evidências de degradação, Figura 44.

Figura 44 - Micrografias do PP controle (PP 0' 0h) e das amostras cobertas com filme (Ac 30' 0h) e após exposição à luz por 72 horas (Ac 30' 72h) com distintas magnificações.



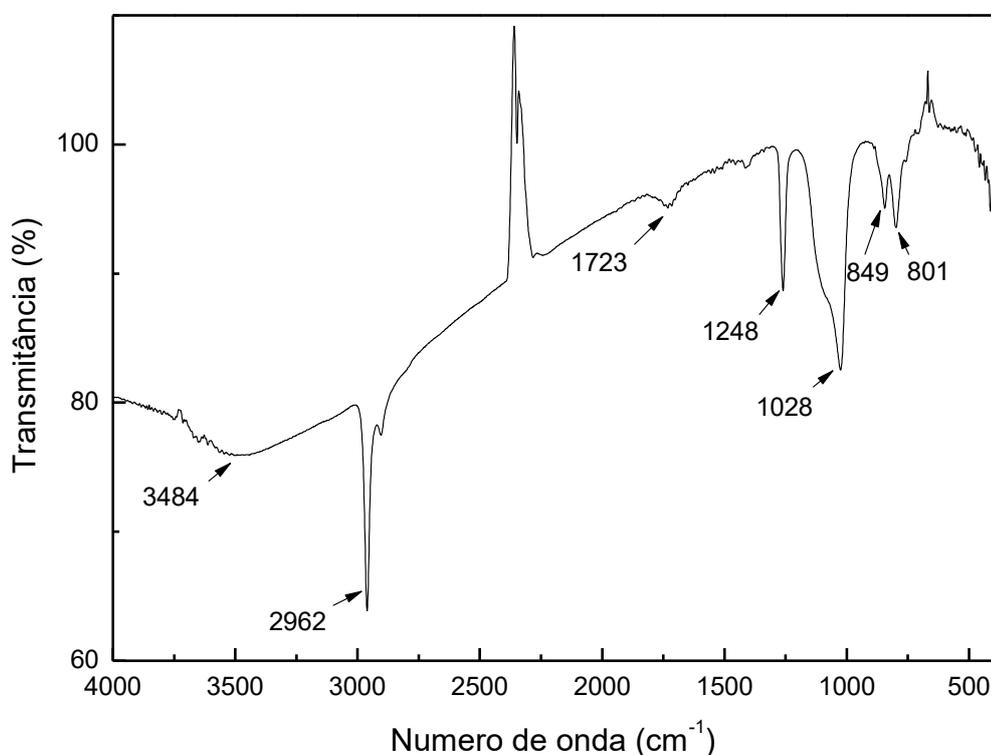
Fonte: O próprio autor

As micrografias mostram que as amostras não apresentam fotodegradação aparente após exposição à luz UV-C por 72 horas, corroborando os resultados de FTIR. Para confirmar esse resultado a próxima etapa foi baseada na tentativa de reprodução do resultado obtido e na redução do tempo de deposição, visando aplicação industrial.

9.1.1 Reprodução do resultado anterior e tentativa de redução do tempo de deposição

Para verificar a reprodutibilidade do resultado anterior a deposição foi realizada nas mesmas condições. Para analisar o filme de forma isolada, o tratamento foi realizado em um espelho metálico e analisado por FTIR, Figura 45.

Figura 45 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.

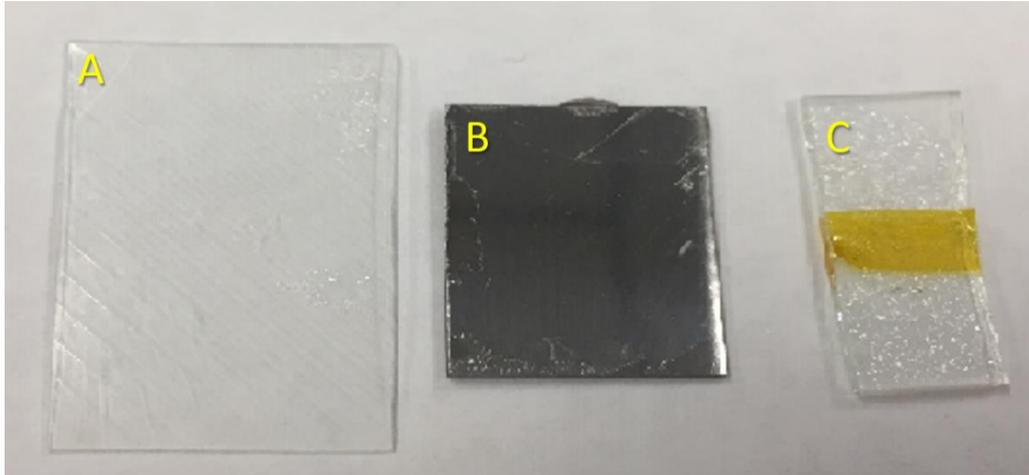


Fonte: O próprio autor

A atribuição das bandas mais representativas mostram uma banda em 3484 cm^{-1} , característica de estiramento O-H de grupo hidroxílico, (FELÍCIO, DEBONSI e YOKOYA, 2008), banda em 2962 cm^{-1} característica de CH_2/CH_3 , com estiramento C-H (DELIMI, COFFINIER, *et al.*, 2010), em 1723 cm^{-1} estiramento C=O em CH_2O (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010), a banda em 1248 cm^{-1} deformação simétrica do CH_3 de Si-CH_3 (VAUTRIN-UL, ROUX, *et al.*, 2002), 1028 cm^{-1} estiramento da ligação Si-O-Si (KUROSAWA, CHOI, *et al.*, 2006), 849 cm^{-1} deformação da ligação Si-O (LEE, 2008), 801 cm^{-1} “rocking” em $\text{Si-(CH}_3)_x$ (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010). Através da atribuição das bandas do espectro obtido por FTIR observou-se que a composição do filme não é semelhante ao obtido anteriormente.

A análise visual do filme depositado em substratos distintos, Figura 46, foi realizada a nível de comparação com os resultados apresentados anteriormente.

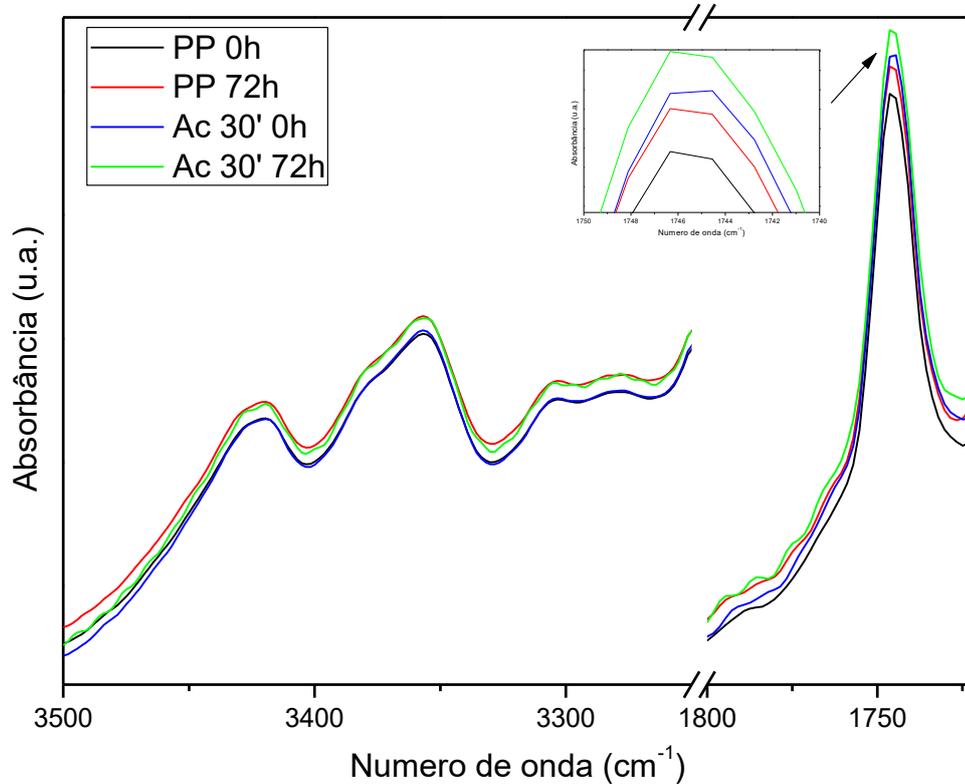
Figura 46 – Filme depositado em 3 substratos distintos: PP (A), espelho metálico (B) vidro (C).



Fonte: O próprio autor

A análise visual do filme mostra que diferentemente do resultado anterior, o filme obtido não apresenta a coloração âmbar. O caráter fotoprotetivo do filme em relação ao substrato polimérico foi analisado por FTIR, Figura 47.

Figura 47 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 30' e do PP controle, com 0 e 72 horas de exposição à luz, com ampliação da região de carbonila para evidenciar o comportamento do conjunto.

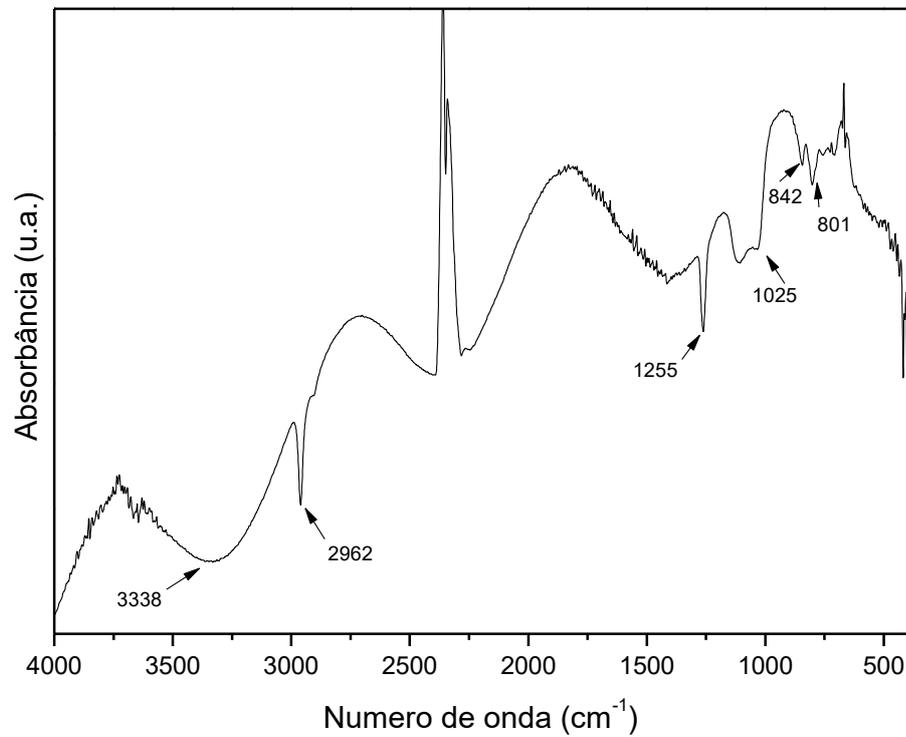


Fonte: O próprio autor

A banda na região de hidroxila apresentou intensidade muito semelhante para as amostras com e sem filme de cobertura após a exposição à luz por 72 horas. Já a banda de carbonila mostrou absorções mais intensas para as amostras com filme, indicando que não houve a fotoproteção efetiva do substrato pelo filme.

O tratamento das amostras também foi realizado nas mesmas condições de deposição com o tempo de tratamento reduzido pela metade, 15 minutos, visando obter o resultado de fotoproteção num menor intervalo de tratamento. A amostra também não apresentou coloração âmbar após a deposição e foi analisada por FTIR, Figura 48.

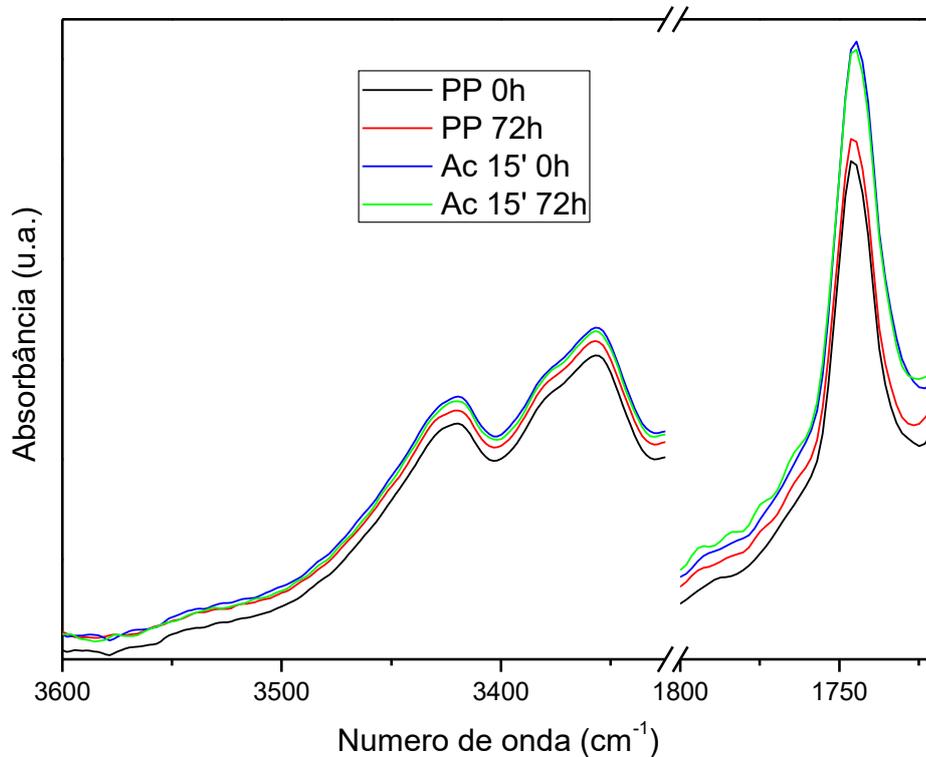
Figura 48 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 15 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.



Fonte: O próprio autor

O espectro obtido mostra que o filme possui basicamente a mesma natureza química do filme depositado por 30 minutos, logo, também possui composição diferente do filme com caráter fotoprotetivo. Para avaliar o caráter fotoprotetivo desse filme, as amostras com filme e uma amostra de controle foram expostas à luz e analisadas por FTIR, Figura 49.

Figura 49 - Espectros FTIR das amostras depositadas por 15' e do PP puro, com 0 e 72 horas de exposição à luz.



Fonte: O próprio autor

Nas amostras com filme observou-se uma maior intensidade das bandas de hidroxila e carbonila em relação ao PP controle, indicando assim que o filme não protegeu o substrato.

A não reprodutibilidade dos resultados pode estar associada a alguma contaminação presente no reator ou a um erro experimental na proporção de acetileno admitida no sistema. Pois a coloração e a composição observada na primeira deposição com acetileno, que produziu um filme fotoprotetivo, foi diferente da vista nas demais deposições com esse gás nas mesmas condições.

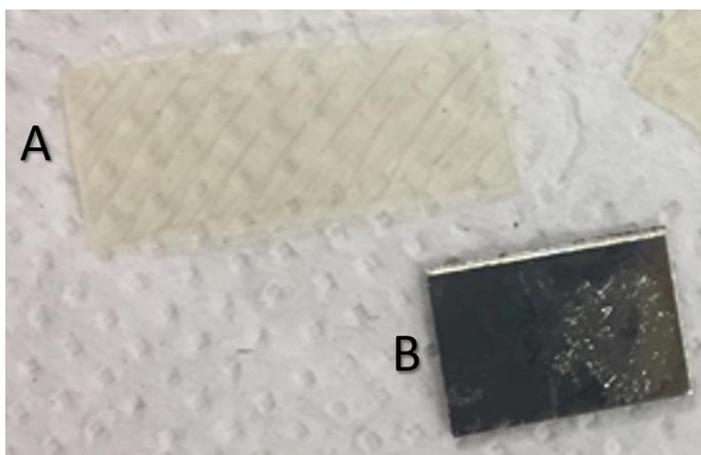
Por isso a próxima etapa foi baseada em conseguir um filme com coloração âmbar que deve estar atrelada ao caráter fotoprotetivo, para isso a estratégia adotada foi de dobrar a potência utilizada na deposição.

9.1.2 Aumento da potência

Afim de conseguir a coloração âmbar e o caráter fotoprotetivo do filme, obtido na primeira deposição realizada com atmosfera composta de 40% de acetileno, 20% de oxigênio

e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 40 W de potência por 30 minutos, a estratégia adotada foi de dobrar a potência utilizada na deposição de 40 W para 80 W, para modificar a quebra das estruturas e assim a composição do filme. A deposição foi realizada em substratos de PP e espelho metálico, Figura 50.

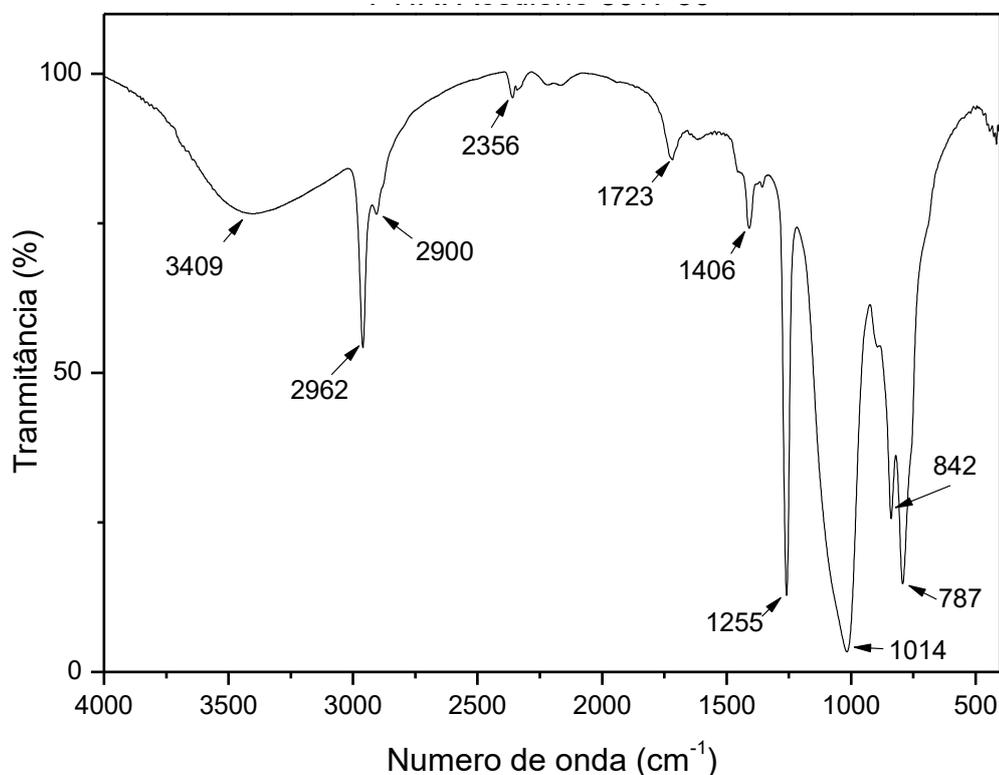
Figura 50 - Filme depositado em substrato de PP (A) e espelho metálico (B).



Fonte: O próprio autor

No substrato de PP, Figura 50 A, o filme apresentou coloração levemente âmbar e aparentou estar bem aderido. No espelho metálico, Figura 50 B o filme não apresentou coloração e também não aparentou uma deposição homogênea nem uma boa aderência. O filme foi depositado no espelho metálico, foi caracterização por FTIR, Figura 51.

Figura 51 - Espectro do filme depositado com 40% de acetileno, 20% de oxigênio e 40% de HMDSO com pressão de 0,172 Torr e 80 W de potência por 30 minutos, filme depositado sobre espelho metálico.



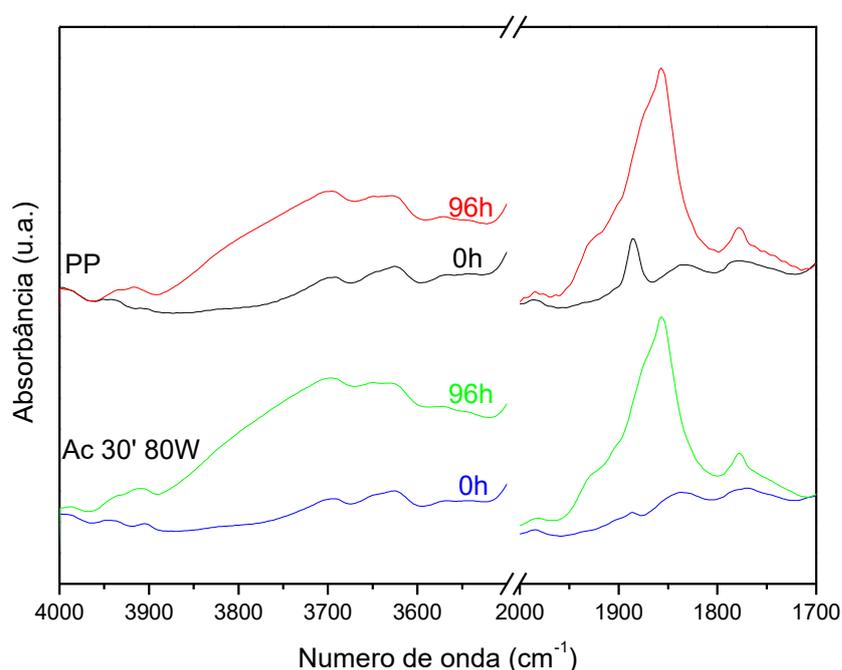
Fonte: O próprio autor

A análise do espectro mostra uma banda em 3409 cm^{-1} característica de estiramento da ligação O-H de Si-OH livre (WAVHAL, ZHANG, *et al.*, 2006), em 2962 cm^{-1} banda característica de CH_2/CH_3 , com estiramento C-H (DELIMI, COFFINIER, *et al.*, 2010), em 2900 cm^{-1} estiramento simétrico CH_3 (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010). Na região de 2356 cm^{-1} há uma banda característica de estiramento assimétrico de CO_2 do ar (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010), em 1723 cm^{-1} estiramento C=O em CH_2O (RICCI, DORIER, *et al.*, 2010). A região entre 1400 e 800 cm^{-1} contempla em sua maioria bandas características de Si-CH em distintas composições, sendo em 1406 cm^{-1} deformação simétrica Si- CH_x ($x=2,3$) (GRUNDMEIER e STRATMANN, 1999) em 1255 cm^{-1} deformação simétrica em Si- $(\text{CH}_3)_x$, 842 cm^{-1} estiramento da ligação Si- $(\text{CH}_3)_3$ (KUROSAWA, CHOI, *et al.*, 2006), 1014 cm^{-1} estiramento assimétrico de Si-O-Si e em 787 cm^{-1} estiramento Si-C em Si- $(\text{CH}_3)_2$ (LOMMATZSCH e IHDE, 2009).

Ao comparar o espectro, Figura 51 com o obtido para o filme que apresentou caráter fotoprotetivo Figura 41, pode-se observar que o filme depositado com maior potência apresenta

mais bandas, o que evidência uma estrutura com maior variedade de ligações, principalmente das bandas características de Si-CH com distintas composições. Mostrando que o aumento da potência levou a maior quebra das estruturas do HMDSO e do acetileno, assim os filmes produzidos na mesma atmosfera apresentaram natureza química distinta com a variação da potência. Para verificar o caráter fotoprotetivo do filme, as amostras foram expostas à luz e analisadas por FTIR, Figura 52.

Figura 52 - Espectros FTIR das amostras depositadas e do PP controle, com 0 e 96 horas de exposição à luz.



Fonte: O próprio autor

A análise dos espectros da amostra com filme mostrou uma maior intensidade de absorção banda de hidroxila em relação ao PP controle. Já para a banda de carbonila as absorções das amostras com e sem filme apresentam intensidades bem próximas, sendo o PP controle com absorções mais intensas indicando assim que o filme não protegeu o substrato completamente do processo degradativo.

9.2 CONCLUSÃO

O trabalho foi baseado nas condições de tratamento de uma pesquisa que produziu resultados satisfatórios quanto a fotoproteção de substratos de polipropileno tratados a plasma. Entretanto a reprodução dos resultados não foi possível, esse fato se atribui as modificações na geometria e componentes do reator, que não podem ser mapeadas de forma efetiva. Além de

mudanças sutis nas condições de deposição entregues pelo reator como, por exemplo, nos valores de potência e pressão dos gases, cuja a troca dos componentes responsáveis pelas medidas, podem gerar pequenas modificações nos valores que irão interferir de forma efetiva na composição do plasma, uma vez que o plasma é muito responsivo a qualquer mudança, ainda que sutil, nas suas condições de geração.

Um ponto importante é mostrar que, o tratamento a plasma com condições de deposição diferentes da que produziu o filme fotoprotetivo no trabalho de referência, também pode promover a fotoproteção do polipropileno. Uma vez que um filme fotoprotetivo foi produzido nesse trabalho utilizando outro gás e menor potência e tempo de deposição, o que é interessante visando a aplicação industrial do tratamento, pois gera redução nos gastos pelo menor tempo e potência utilizados. O filme também apresentou mudança de cor após exposto à luz o que poderia ser utilizado como um sensor fotocolorimétrico para indicar um possível “prazo de validade” do filme com relação a fotoproteção do substrato. Mesmo com os resultados já obtidos esse filme não conseguiu ser reproduzido ainda, mas com o aprofundamento dos estudos, ele pode apresentar resultados promissores.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na literatura e na exposição das amostras do polipropileno à luz, foi possível compreender melhor como a combinação da permeação de oxigênio atmosférico com a luz ultravioleta atuam promovendo a fotodegradação da superfície do PP.

As análises mostraram que o filme em si não sofre fotodegradação, sendo assim “invisível” ao UV-C, por isso a cobertura na maioria dos resultados obtidos não conseguiu proteger o PP da fotodegradação. A degradação do polímero pela luz foi acompanhada por FTIR, através da formação de grupos hidroxila e carbonila com o aumento do intervalo de exposição das amostras à luz. Também foi possível observar o avanço da fotodegradação do PP através das modificações macroscópicas observadas no material, como o aumento da fragilidade e da opacidade.

Entretanto, mesmo não possuindo caráter fotoprotetivo efetivo, os filmes depositados podem ser uma boa opção de cobertura para o polipropileno, por promover uma menor degradação física do material. As análises evidenciam que tanto a espessura quanto a natureza química dos filmes não influenciaram na ação do efeito de ancoragem mecânica observado na superfície de polipropileno exposto à luz. Esse processo de ancoragem ocorre através da diminuição das dimensões das fissuras formadas na fotodegradação das amostras cobertas, em relação as sem deposição de filme. Essa modificação no padrão de degradação, leva ao aumento da vida útil do polímero e à redução do descolamento de camadas fotodegradadas. Como resultado, há diminuição do impacto ambiental pela possível menor formação de microplásticos secundários e pela menor necessidade de substituição das peças.

Apesar dos resultados que eram esperados, baseados no trabalho de referência, não terem sido alcançados foi possível obter filmes com efeito de ancoragem mecânica a partir das mesmas condições de deposição. Além disso através da modificação das condições de tratamento, foi possível reduzir uma etapa no processo, o pré-tratamento, o que visando a aplicação do processo em escala industrial é interessante.

Também foi verificado que o tratamento a plasma com condições de deposição diferentes, produziu o filme fotoprotetivo menor potência e tempo de deposição, resultado que ainda precisa ser melhor estudado, mas que pode vir a ser promissor. Esse mesmo filme produzido também pode vir a ser utilizado como um sensor fotocolorimétrico, uma vez que sofre mudança de coloração com a exposição a luz ultravioleta.

REFERÊNCIAS

A. M. SARMADI *et al.* HMDSO-Plasma modification of polypropylene fabrics. **Eur. Polymers Elsevier**, 1995. 847-857.

A. MORROA *et al.* Surface modification of poly(ϵ -caprolactone) by oxygen plasma for antibacterial applications. Biocompatibility and monitoring of live cells. **European Polymer Journal**, 20 July 2017. 405-416.

ALVES, D. P *et al.* Gerador de Plasma frio de baixo custo. **Blucher**, São Paulo, p. 195-197, 2017. ISSN 2358-2359.

AMORIM, M. K. M. **Tratamentos a plasma para a modificação de polímeros convencionais e polímeros depositados a plasma**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Sorocaba, p. 94. 2018.

ANDREJ BUČEK *et al.* Acrylic Acid Plasma Treatment of Polypropylene Nonwoven Fabric. **Fibres & textiles**, Eastern Europe, 27 abr. 2016. 161-164.

AZEVEDO, E. C. *et al.* Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretana Derivada de Óleo de Mamona. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 4, p. 336-343, out. 2009.

BARRETO, P. R. P.; STEMPIAK, R. A.; MACIEL, H. S. Reator para produção de filmes finos de materiais orgânicos por polimerização a plasma via descarga CC. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 11, n. 2, p. 19-23, 1992.

BILLINGHAM, N.; CALVED, P. An Introduction - Degradation and Stabilization of Polyolefins. **Applied Science Publishers**, London, 1983.

BRUNETTI, C.; LEITE, M. V.; PINTAÚDE, G. Modelos para determinação do módulo de elasticidade de ligas metálicas utilizando ensaios de penetração instrumentada. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 13-17, setembro 2006. ISSN 10.4322/tmm.00301003.

BUZETO, F. A.; CAMPOS, J. S. C. **MODIFICAÇÃO DO ÂNGULO DE CO**Amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga Corona. Congresso CONAMET/SAM. [S.l.]. 2004.

CABREIRA, V. **Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. único, 2008.

CAMARGO, J. S. G. **Modificação da molhabilidade da celulose por processos subsequentes de ablação e deposição a plasma**. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba. 2017.

CAMILA F. DE P. OLIVEIRA *et al.* Fotodegradação de Compósitos de Poliestireno/Argila Montmorilonita: Efeito do Tipo de Argila e Presença de Sal. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, p. 13-21, 2012. ISSN 10.1590.

CARLOS, A. H. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, Abril/Junho 2003. ISSN 0104-1428.

CARNEIRO, M. P.; CAMPOS, J. S. D. C. **Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 91. 2001.

CIRINO, M. M.; SOUZA, A. R. D. A abordagem probabilística da teoria cinética de colisões em livros de química para o ensino médio. **Encontro Nacional de Pesquisa em Educação e Ciências**, Florianópolis, 8 nov 2009. 13.

CLERGEREAUX R., C. M. *et al.* Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: Effects on structure and properties. **Thin Solid Films**, 2006. 3452-3460.

COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, p. 128-134, 2013.

CURCIO, M. S. **Fotocatalisadores de TiO₂ sol-gel suportados em polipropileno com filme de organosilicone depositado por plasma: fotoestabilidade e remediação de formaldeído em fase gasosa**. UENF - Universidades Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, p. 117. 2015.

DELIMI, A. *et al.* Investigation of the corrosion protection of SiO_x-like oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition onto carbon steel. **Electrochimica Acta**, 2010. 8921–8927.

FECHINE, G. J. M. E. A. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 4, 674-680, 2006. **Química Nova**, v. 29, p. 674-680, 2006.

FELÍCIO, R. D.; DEBONSI, H. M.; YOKOYA, N. S. 4-(hidroximetil)-benzenossulfonato de potássio: metabólito inédito isolado da alga. **Química nova**, v. 31, n. 4, p. 837-839, abril 2008. ISSN 10.1590.

FERNANDES, L. L. E. A. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto.. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, p. 61-68, 2012.

GELAMO, R. V. **Modificações induzidas por íons de alta energia em filmes finos de organossilicones sintetizados por PECVD**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Campinas, SP. 2007.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. **Journal of Applied Physics**, 15 novembro 2003. 6697-6707.

GRUNDMEIER, G.; STRATMANN, M. Interfacial processes during plasma polymer deposition on oxide covered iron. **Thin Solid Films**, p. 119-127, 1999. ISSN [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00282-5](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00282-5).

HAMESTER, L. S. **Desenvolvimento de um colorímetro in-line para o monitoramento da extrusão de polímeros**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 70. 2014.

HUANG, C. H. The formation of a SiO_x interfacial layer on low-k SiOCH materials fabricated in ULSI application. **Elsevier. Materials Chemistry and Physics**, 13 February 2008. 299-302.

JIN, S. B. *et al.* Surface energy modification of SiO_xCyHz film using PECVD by controlling the plasma processes for OMCTS (Si₄O₄C₈H₂₄) precursor. **Thin Solid Films**, 2011. 6763–6768.

JIN, S. B. *et al.* Surface energy modification of SiO_xCyHz film using PECVD by controlling the plasma processes for OMCTS (Si₄O₄C₈H₂₄) precursor. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 20, p. 6763–6768, august 2011.

JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., v. único, 2004.

KALSI, P. S. **Spectroscopy of Organic Compounds**. 6. ed. Ludhiana: New age international Pvt Ltd Publishers, 2004.

KALUNGA. www.kalunga.com.br. **kalunga**, 2013. Disponível em: <<https://www.kalunga.com.br/prod/pasta-c-elastopolip-350x235mm-transparente-a02-plascony/594852>>. Acesso em: 26 maio 2018.

KAULING, A. P.; GIACOMELLI, C. **Modificação da superfície do polipropileno por imersão em plasma de baixa energia**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 88. 2009.

KUROSAWA, S. et al. Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. **Thin solids films**, 2006. 506-507.

LAÉRCIO L. FERNANDES, C. A. D. F. N. R. D. Estudo do Efeito do Tipo de Polipropileno na Fotodegradação da Blenda Polipropileno/Poliestireno de Alto Impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, p. 61-68, Abril 2012. ISSN 0104-1428.

LEE, J. H. *et al.* Characteristics of SiO₂-Like Thin Film Deposited by Atmospheric-Pressure PECVD Using HMDSO/Ar. **Journal of The Electrochemical Society**, 27 December 2008. 163-166.

LOMMATZSCH, U.; IHDE, J. Plasma polymerization of HMDSO with an atmospheric pressure plasma jet for corrosion protection of aluminum and low-adhesion surfaces. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 6, n. 10, p. 642–648, october 2009. ISSN 10.1002.

LOPES, B. B. et al. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: NEMECEK, J. **Nanoindentation in Materials Science**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 8, p. 179-201.

MALHEIRO, L. M. **Avaliação de propriedades mecânicas por meio da técnica de indentação instrumentada de revestimentos de carbono amorfo sobre aço**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 48. 2012.

MANASREHZ, M. O. **Silicon-Germanium Carbon Alloys: Growth, Properties and applications**. New York: Taylor & Francis, v. 15, 2002.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1991.

MASCAGNI, D. B. T. et al. Corrosion resistance of 2024 aluminum alloy coated with plasma deposited a-C:H:Si:O films. **Materials Research**, São Carlos, 30 Nov. 2014. 1449-1465.

MENA, R. L. **Influência da deposição de filmes finos de organossilicone na fotodegradação do polipropileno**. UFSCar - Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 93. 2013.

MING SUN, A. *et al.* Characterisation and Electrochemical Evaluation of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Magnesium with Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Post-Treatments. **Plasma Processes and Polymers**, 2016. 266–278.

OZKAYA, B. *et al.* Inhibition of Interfacial Oxidative Degradation During SiO_x Plasma Polymer Barrier Film Deposition on Model Organic Substrates. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 4, p. 392–397, 2015.

OZKAYA, B. et al. Inhibition of Interfacial Oxidative Degradation During SiO_x Plasma Polymer Barrier Film Deposition on Model Organic Substrates.. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, 27 november 2014. 392–397.

PÉREZ, M. R. M. **Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno**. Universitat politècnica de València. València, p. 275. 2015.

PETIT-ETIENNE, C. *et al.* Deposition of SiO_x-like thin films from a mixture of HMDSO and oxygen by low pressure and DBD discharges to improve the corrosion behaviour of steel. **Plasma Processes**, 2007. 562-567.

PHILIPPE SUPIOT, C. *et al* Growth and Modification of Organosilicon Films in PECVD and Remote Afterglow Reactors. **Plasma Process. Polym.** , 02 February 2005. 100–109.

POLIPROPILENO de alta transparência. Produção: Braskem Prisma. [S.l.]: Braskem.

PRISMA, B. Catálogo polipropileno de alta transparência. **Braskem**, 2019. Disponível em: <www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos?key=137>. Acesso em: 14 março 2019.

RICCI, M. et al. Influence of argon and nitrogen admixture in HMDSO/O₂ plasmas onto powder formation. **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, 16 december 2010. 108–117.

ROGÉRIO PINTO MOTA, *et al.* HMDSO plasma polymerization and thin film optical properties. **Thin Solid Films**, n. 207, p. 109-113, 1995. ISSN 0040-6090.

SANT'ANA, P. L. **Tratamento a plasma de polímeros comerciais transparentes.** Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências. [S.l.], p. 86. 2010.

SANTOS, D. N. D.; NEVES, G. N.; BRANCO, R. N. C. E. **Espectroscopia na região do Ultravioleta/Visível.** Universidade Federal do Pará. Belém/PA, p. 26. 2010.

SILVA, J. R. M. B. D.; NUNES, L. S. A.; RABELLO, M. S. Fotodegradação do polipropileno contendo combinação de fotoestabilizantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 112–120, 2016. ISSN 1809-8797.

STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 94. 2004.

TAJIMA, I.; YAMAMOTO, M. Spectroscopic Study on Chemical Structure of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 1985. 615-622.

TEIXEIRA, C. A. **Funcionalização de polímeros por plasma frio para aplicação em ortopedia.** Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT). Lisboa, p. 95. 2018.

THIAGO CACURO, A. D. F. W. W. Demonstration of Polymer Photodegradation using a simple apparatus. **Journal of Chemical Education**, 22 october 2018. 2222-2226.

VALÉRIE MASSARDIER, M. L. Photodegradation of a polypropylene filled with lanthanide complexes. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 6, p. 515-522, june 2015. ISSN 1678-5169.

VAUTRIN-UL, C. *et al.* Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias. **Journal of Materials Chemistry**, 2002. 2318–2324.

VAUTRIN-UL, C. *et al.* Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias.. **Journal of Materials Chemistry**, 20 june 2002. 2318–2324.

WALDMAN, W. R. **Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada por com SBS.** Instituto de química - Universidade de Campinas. Campinas, SP, p. 133. 2006.

WALDMAN, W. R. *et al.* Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect. **Polymer Degradation And Stability**. Elsevier , Oxford, 2008. 273-280.

WANG, Y. *et al.* Surface structures tailoring of hexamethyldisiloxane films by pulse rf plasma polymerization. **Materials Chemistry and Physics**, n. 4, p. 498–505, 2006.

WAVHAL, D. S. *et al.*, Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas. **Plasma Processes and Polymers**, 2006. 276–287.

WAVHAL, D. S. *et al.* Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas. **Plasma Processes and Polymers**

WHITE, M. S. R. E. J. R. Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 7, p. 47-57, Abril/Junho 1997. ISSN 0104-1428.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Rolla, Missouri: Academic Press, 2012.