

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

INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE FILMES
FINOS ORGANOSILICONES NA
FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Rodrigo Lemes Mena

Sorocaba
2013

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

Rodrigo Lemes Mena

INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS ORGANOSILICONES NA FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Ciência
dos Materiais

Orientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman
Co-orientação: Prof^a. Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel

Sorocaba
2013

M534i Mena, Rodrigo Lemes
Influência da deposição de filmes finos organossilicones na
fotodegradação do polipropileno / Rodrigo Lemes Mena – –
Sorocaba, 2013.
91 f. : il. color. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2013
Orientador: Walter Ruggeri Waldman
Banca examinadora: Sandro Donnini Mancinni, Vagner Roberto
Botaro
Bibliografia

1. Filmes finos. 2. Compostos organometálicos. 3. Polipropileno. I.
Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 661.895

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

FOLHA DE APROVAÇÃO

RODRIGO LEMES MENA

**"INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS ORGANOSILICONES NA
FOTODEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 31 de julho de 2013.

Orientador(a)

Walter R. Waldman

Prof (a). Dr. (a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

WRB

Prof (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Sandro Donnini Mancini

Prof. Dr.(a) Sandro Donnini Mancini
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a meu saudoso pai que foi um exemplo de homem de
DEUS e incentivador de meu aprimoramento.*

A meu filho Murilo, minha esposa Rosemeire e todos meus familiares.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a DEUS, meu refúgio e minha fortaleza.

A todos professores da pós-graduação.

Ao meu orientador, Professor Walter Ruggeri Waldman.

A minha co-orientadora, Elidiane Cipriane Rangel.

A CAPESMEC pela bolsa de mestrado

RESUMO

É sabido que o polipropileno sofre degradação na presença de radiação UV, dificultando a sua utilização em aplicações onde ocorre incidência deste tipo de radiação. Surge assim a necessidade de se melhorar as propriedades do polipropileno em relação à fotodegradação. Alguns trabalhos foram desenvolvidos no sentido de melhorar as propriedades superficiais do polipropileno com a deposição de filmes de organossilicone, mas a fotoproteção originada por estes filmes ainda é pouco estudada. O propósito do presente trabalho foi o de depositar um filme organossilicone preparado a partir de plasmas de HMDSO (Hexametildisiloxano) sobre a superfície de filmes de polipropileno e verificar a proteção fornecida contra a fotodegradação. Dependendo das condições de deposição a plasma empregadas, detectou-se uma variação na proteção exercida pelo filme depositado. Dentre os testes realizados, a deposição de vapor químico por plasma de baixa pressão de radiofrequência de 13,56 MHz usando uma mistura de gases de O₂/HMDSO com pressão de somada de 6 Pa e com uma potência de 80 W pelo período de 1 h foi a que apresentou melhores resultados de proteção, medida pela comparação da evolução da área da carbonila na região com pico em 1722 cm⁻¹. As análises SEM-FEG demonstraram que o filme formado tem adesão ao substrato. As análises de perfilometria demonstraram que o aumento do tempo de deposição aumenta a espessura do filme e diminui sua rugosidade.

Palavras-chave: Fotodegradação. Plasma. HMDSO. Filme SiO₂-Like. Organossilicone.

ABSTRACT

It is known that polypropylene is degraded in the presence of UV radiation, making difficult its use in applications where occurs this kind of radiation. This situation arises a need to improve the properties of polypropylene under photodegradation. Some work was done in order to improve the surface properties of the polypropylene film with deposition of organosilicon, but the photoprotection caused by these films is still poorly studied. The purpose of this study was to deposit a film prepared from organosilicon plasmas of HMDSO (Hexamethyldisiloxane) on the surface of polypropylene films and verify the protection provided against photodegradation. Depending on the plasma deposition conditions, we detected a variation in the protection exerted by the deposited film. Among the tests, the chemical vapor deposition on low pressure plasma by radio frequency of 13.56 MHz using a mixture of gases with pressure $O_2/HMDSO$ added 6 Pa and a power of 80 W for a period of 1 h showed the best protection results, measured by comparing the evolution of the area in the region with the carbonyl peak at 1722 cm^{-1} . FEG-SEM analysis showed that the film generated have adhesion to the substrate. Profilometry analyzes demonstrated that increasing the deposition time increases the film thickness and decreases its surface roughness.

Keywords: Photodegradation. Plasma. HMDSO. SiO_2 -like film. Organosilicon.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Radiação eletromagnética incidente de fora da atmosfera, ao nível do mar e absorções da H ₂ O, CO ₂ e O ₃ (Figura retirada de referência)..... | 20 |
| Figura 2: Representação carbono terciário. | 22 |
| Figura 3: Ciclo autocatalítico de degradação dos polímeros. Figura modificada a partir da referência , com autorização do autor Waldman WR. | 24 |
| Figura 4: Reação de formação de radical em polipropileno por ação de diversos fatores. | 25 |
| Figura 5: Reação de formação de hidroperóxido pela reação do radical com oxigênio. | 25 |
| Figura 6: Reação de formação do hidroperóxido e formação de um novo radical. ... | 26 |
| Figura 7: Decomposição do hidroperóxido. | 26 |
| Figura 8: Representação da cisão β da cadeia polimérica do PP, formando carbonila. | 27 |
| Figura 9: Representação da reação de formação dos peróxidos e hidroperóxidos... | 27 |
| Figura 10: Mecanismos da reação de Norrish, mostrando os possíveis caminhos de reações | 31 |
| Figura 11: Esquemática do cálculo de índice de carbonila. | 33 |
| Figura 12: Representação dos diferentes estados da matéria | 34 |
| Figura 13: Fotografia do fenômeno Aurora boreal (retirado de Wikimedia Commons, autoria de Senior Airman Joshua Strang) | 35 |
| Figura 14: Representação da modificação de superfície via deposição por plasma. | 37 |
| Figura 15: Representação da cadeia de organossilicone. | 39 |
| Figura 16: Esquema ilustrativo do aparato experimental de plasma usado na deposição de filmes..... | 42 |

| | |
|--|----|
| Figura 17: Equipamento de fotodegradação labmade, desenho esquemático (a), visão externa frontal (b), visão lateral da ventoinha (c), visão interna (d, f) e visão da parte de cima da caixa (e)..... | 43 |
| Figura 18: Esquema de posicionamento das amostras..... | 45 |
| Figura 19: Foto do suporte produzido para as deposições de HMDSO via plasma. . | 46 |
| Figura 20: Esquema representativo do equipamento de deposição a plasma . | 48 |
| Figura 21: Desenho esquemático da posição das amostras no eletrodo e suas nomenclaturas atribuídas. | 50 |
| Figura 22: Fluxograma das condições de deposição dos filmes por plasma e de fotodegradação. | 52 |
| Figura 23: Espectros FTIR do PP contendo o filme depositado no eletrodo inferior e superior (a) e resultado da subtração de espectros do PP virgem dos espectros das amostras cobertas (b). | 55 |
| Figura 24: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para a amostra de PP sem deposição e com deposição a 80 W e 30 min realizada no eletrodo inferior e no superior. | 57 |
| Figura 25: Absorbância de UV das amostras não tratadas VA e VB e recobertas com filmes A e B. | 58 |
| Figura 26: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 80 W por 30 min, fixadas no eletrodo inferior. | 59 |
| Figura 27: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para amostras preparadas em diferentes posições no eletrodo. Ampliação à direita é relativa ao tempo de 100 horas de exposição. | 60 |
| Figura 28: Evolução temporal da absorbância de grupos carbonila da fotodegradação das amostras de PP como-recebidas (virgens) em diferentes dias. O efeito da altura da lâmpada na taxa de formação de grupos carbonila também é demonstrado. | 61 |

| | |
|--|----|
| Figura 29: Espectros na região do infravermelho do polipropileno em vários tempos de fotodegradação. | 62 |
| Figura 30: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila em relação à posição das amostras na caixa de fotodegradação, amostras à frente da caixa (azul) no centro (vermelho) e no fundo (preto). | 63 |
| Figura 31: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila em relação à posição das amostras na caixa de fotodegradação, amostras à direita da caixa (azul) no meio (vermelho) e à esquerda (preto). | 64 |
| Figura 32: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 80 W em um período de 1 h. | 65 |
| Figura 33: Comparação da evolução da carbonila pelos espectros da amostra virgem (a) e da amostra depositada a 80 W em 1h (b). | 66 |
| Figura 34: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas a 100 e 120 W em um período de 30 min. | 67 |
| Figura 35: Absorbâncias UV das amostras depositadas com 80, 100 e 120 W com 1h de deposição. O espectro da amostra tratada em plasmas com 80 W por 30 minutos também é apresentado. | 68 |
| Figura 36: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 100 W em um período de 1 h fixado no eletrodo inferior e fixado em um suporte de amostras. | 69 |
| Figura 37: Micrografia dos filmes depositados por 20 min em duas regiões distintas da mesma amostra. | 71 |
| Figura 38: Espectro na região do infravermelho, na região da carbonila, para o filme depositado em 5 min. | 72 |
| Figura 39: Espectro na região do infravermelho na região da carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de | |

| | |
|---|----|
| 9 e 12 min e degradadas com 42h e 213h. | 73 |
| Figura 40: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 9 e 12 min..... | 74 |
| Figura 41: Espectro na região do infravermelho da região da carbonila e hidroxila das amostras depositadas 15 e 20 min e degradadas 165h. | 75 |
| Figura 42: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 15 e 20 min..... | 76 |
| Figura 43: Evolução da espessura conforme o aumento do tempo de deposição na segunda configuração. | 77 |
| Figura 44: Rugosidade do filme depositado em vários tempos de deposição da segunda configuração. | 78 |
| Figura 45: Micrografias em diferentes ampliações de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos de organosilicones, em diferentes tempos de deposição. . | 80 |
| Figura 46: Micrografias de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos organosilicones, na região de deformação plástica causada pelo corte da amostra. | 81 |
| Figura 47: Micrografias em diferentes ampliações de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos de organosilicone, em diferentes tempos de deposição. | 83 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

UNESP: Universidade Estadual Paulista

PP: Polipropileno

HMDSO: Hexametildisiloxano

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*

UV-Vis: Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível, do inglês *Ultraviolet-visible spectroscopy*

AFM: Microscopia de força atômica, do inglês *Atomic force microscopy*

SEM FEG: Microscopia eletrônica de varredura por canhão emissão de campo, do inglês *Scanning electron microscopy field emission gun*

UV: ultravioleta

SiO₂: Fórmula molecular do dióxido de silício

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Objetivos..... | 17 |
| 1.1 | Objetivos gerais | 17 |
| 1.2 | Objetivos específicos | 17 |
| 2 | Introdução..... | 18 |
| 2.1 | Polipropileno | 18 |
| 2.2 | Perspectivas de utilização de PP em novas aplicações..... | 19 |
| 2.2.1 | Fundamentos teóricos sobre a luz..... | 19 |
| 2.3 | Degradação fotoquímica | 21 |
| 2.3.1 | Definição de degradação..... | 21 |
| 2.3.2 | Processos degradativos dos polímeros | 22 |
| 2.3.3 | Ciclo auto-catalítico | 23 |
| 2.4 | Fotodegradação | 28 |
| 2.4.1 | Reações de Norrish | 30 |
| 2.4.2 | Índice de carbonila..... | 31 |
| 2.5 | Plasma | 33 |
| 2.5.1 | Definição..... | 33 |
| 2.5.2 | Geração de plasma por radiofrequência..... | 35 |
| 2.5.3 | Aplicação de plasma em filmes poliméricos | 36 |
| 2.6 | Deposição de HMDSO sobre PP na literatura | 38 |
| 3 | Materiais e métodos..... | 41 |
| 3.1.1 | Polipropileno | 41 |
| 3.1.2 | Detergente especial..... | 41 |
| 3.1.3 | Equipamento de plasma | 41 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.1.4 | Caixa de fotodegradação..... | 42 |
| 3.1.5 | Condições experimentais para fotodegradação | 44 |
| 3.1.6 | Suporte | 45 |
| 3.1.7 | Perfilometria..... | 46 |
| 3.1.8 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier 46 | |
| 3.1.9 | Espectroscopia de UV-visível | 47 |
| 3.1.10 | Microscopia eletrônica de Varredura | 47 |
| 3.2 | Metodologia de deposição | 47 |
| 3.3 | Primeira configuração de deposição | 47 |
| 3.4 | Segunda configuração de deposição | 49 |
| 3.4.1 | Comparação da fotoproteção em relação à posição no eletrodo | 49 |
| 3.4.2 | Procedimento de limpeza das amostras de PP | 50 |
| 3.5 | Procedimentos antes das deposições..... | 51 |
| 3.6 | Condições das deposições realizadas | 51 |
| 3.7 | Análises..... | 52 |
| 3.8 | Acompanhamento da fotodegradação por FTIR | 53 |
| 4 | Resultados e Discussões..... | 54 |
| 4.1 | Caracterização – Deposição a plasma..... | 54 |
| 4.1.1 | Comparação de deposição em relação à posição do eletrodo | 54 |
| 4.1.2 | Utilização de detergente especial na limpeza das amostras | 57 |
| 4.1.3 | Análise da absorção UV das amostras depositadas e virgens | 58 |
| 4.1.4 | Comparação da fotoproteção em relação à posição no eletrodo | 59 |
| 4.2 | Caracterização - Fotodegradação | 60 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.2.1 | Método de acompanhamento da fotodegradação | 60 |
| 4.2.2 | Degradação do polipropileno | 61 |
| 4.2.3 | Novas condições experimentais para fotodegradação | 62 |
| 4.3 | Fotoproteção dos filmes finos Organossilicones | 64 |
| 4.3.1 | Tempo de deposição em relação à fotoproteção | 64 |
| 4.3.2 | Variação da potência da descarga (100W e 120W) | 67 |
| 4.3.3 | Comparação das absorbâncias UV das amostras analisadas | 67 |
| 4.3.4 | Teste de uso de suporte para deposição | 68 |
| 4.4 | Resultados obtidos da segunda configuração de deposição | 69 |
| 4.4.1 | Deposição de 5 minutos | 72 |
| 4.4.2 | Deposição de 9 e 12 minutos | 73 |
| 4.4.3 | Deposição de 15 e 20 minutos | 74 |
| 4.4.4 | Deposição dois lados das amostras | 76 |
| 4.5 | Análise perfilométrica | 77 |
| 4.6 | Análise morfológica | 78 |
| 5 | Sugestão de etapas posteriores | 84 |
| 6 | Conclusões | 85 |
| | Referências | 87 |

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem o objetivo de recobrir filmes de polipropileno com organossilicones depositados a partir de plasmas de HMDSO, para proteger sua superfície contra a fotodegradação.

1.2 Objetivos específicos

Desenvolvimento de protocolo de acompanhamento de fotodegradação com aparelho *labmade*.

Determinar uma condição de deposição a plasma que forneça filmes organossilicones transparentes e que protejam o polipropileno contra a fotodegradação.

Melhorar a estabilidade à fotodegradação de filmes de polipropileno por deposição de filmes finos organossilicones.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Polipropileno

O polipropileno é uma poliolefina semicristalina sintetizada pela adição sucessiva de propeno à cadeia de polímero pelo catalisador do tipo Ziegler-Natta ou metallocênico. Dessa forma possuem uma alta estereoespecificidade, gerando um polímero comercialmente usado com isotaticidade em torno de 90 a 95% ¹.

Algumas das principais aplicações do polipropileno são embalagens para alimentos, produtos têxteis e cosméticos, tampas de refrigerante, potes para freezer e garrações de água mineral. Também são utilizados em produtos hospitalares descartáveis, tubos para água quente, autopeças, fibras para tapetes, fraldas, absorventes higiênicos, entre outros.

Na indústria automobilística a cada ano o uso do polipropileno tem aumentado, já que sua utilização reduz o peso do automóvel e conseqüentemente diminui o consumo de combustíveis². Ele pode ser utilizado nos para-choques, grades, nos painéis internos, reservatórios de água, entre outros.

As propriedades mais relevantes do polipropileno são a grande resistência à ruptura por flexão e fadiga, boa resistência química e ao impacto, bom isolamento térmico e elétrico, baixa densidade, atoxidade, baixo custo e fácil processabilidade. Estas propriedades fazem do mesmo um dos termoplásticos mais utilizados pela indústria: mais de 1,4 milhão de toneladas de consumo aparente ¹ somente no Brasil, e com uma demanda mundial prevista para 2012 de acima de 55 milhões de toneladas ¹.

2.2 Perspectivas de utilização de PP em novas aplicações

Uma das aplicações deste trabalho seria a utilização de filmes ou peças de polipropileno menos fotodegradáveis, para uso como suporte a fotocatalisadores utilizados na mineralização de poluentes atmosféricos. A mineralização é a transformação de poluentes orgânicos como formaldeído a principalmente a óxidos de seus elementos constituintes, por exemplo, gás carbônico e água. O dióxido de titânio é o mais utilizado destes fotocatalisadores e funciona pela formação de radicais hidroxil, na presença de água e luz UV. Estes radicais formados na superfície do TiO_2 reagem com poluentes atmosféricos atuando na sua mineralização a, principalmente, CO_2 e H_2O . O substrato comumente usado para suportar estes fotocatalisadores é o vidro, que é caro, pesado e de difícil conformação, dificultando o design de equipamentos de aplicação desta tecnologia. A conformação do substrato que recebe o fotocatalisador é de especial interesse para o design de equipamentos que otimizem a turbulência e aumentem a superfície de contato da atmosfera com o catalisador ao mesmo tempo em que otimiza a distribuição de luz UV. A limitação no uso de materiais poliméricos como substrato para fotocatalisadores deve-se ao fato que os radicais formados para a mineralização dos poluentes são também agressivos à integridade do substrato polimérico. Assim, uma proposta inovadora seria proteger o polipropileno contra a fotodegradação através de uma camada superficial que atuasse como uma barreira física para a permeação de gás oxigênio do ar para o interior da massa polimérica, além de absorver parte da luz UV que incidiria sobre o polipropileno.

2.2.1 Fundamentos teóricos sobre a luz

Nosso planeta é bombardeado constantemente por radiações eletromagnéticas que provêm do Sol, que é uma pequena parte da energia irradiada pelo mesmo, e esta energia que chega a Terra é da ordem de $3,82 \cdot 10^{26}$ Joule por ano^{3,4}. Dentre estas radiações estão as ultravioletas que são filtradas na atmosfera. A radiação UV que

chega à superfície terrestre tem comprimento de onda acima de 0,3 μm , como verificado na Figura 1, sendo as componentes que se encontram entre 0,30 e 0,37 μm as principais responsáveis pela fotodegradação dos materiais⁵.

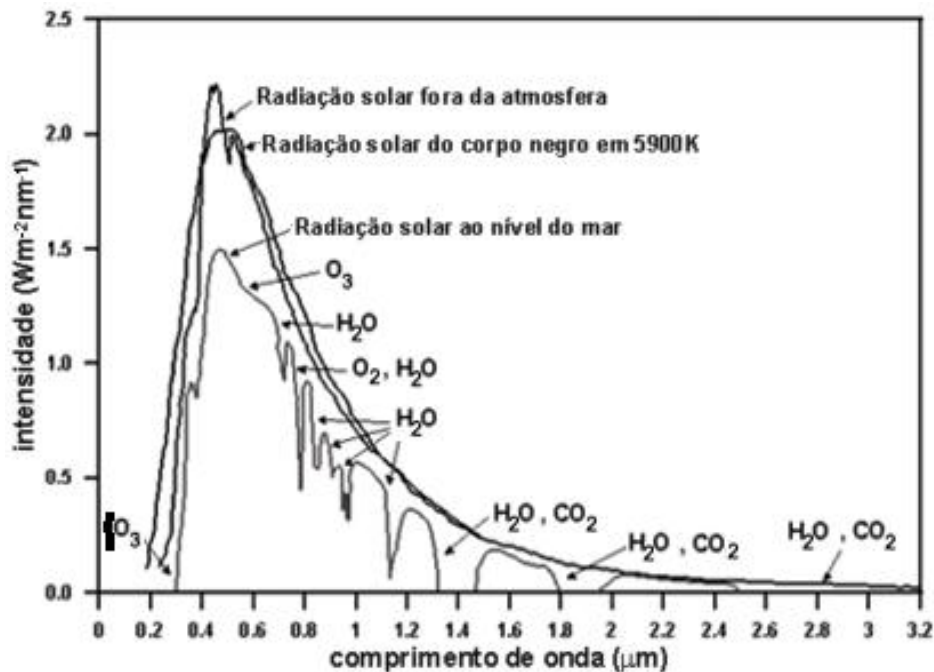


Figura 1: Radiação eletromagnética incidente de fora da atmosfera, ao nível do mar e absorções da H_2O , CO_2 e O_3 (Figura retirada de referência 6).

As radiações eletromagnéticas na região UV possuem energias que podem ou não ser absorvidas por um material quando nele incididas. A energia só será absorvida se ela for exatamente igual à necessária para promover um elétron de um nível mais próximo para outro mais distante do núcleo. Em um átomo excitado, um elétron pode voltar para seu estado fundamental liberando a mesma quantidade de energia absorvida em forma de luz, calor, ou mesmo esta energia pode ser absorvida na formação de novas combinações de ligações químicas, e conseqüentemente formação de compostos diferentes dos originais⁷.

A aceleração da fotodegradação depende da cinética de formação das espécies reativas no polímero que é diretamente proporcional a quantidade de energia

luminosa que atinge e é absorvida pelo polímero e pela quantidade de oxigênio difundido pelo mesmo. Os hidroperóxidos são considerados um dos principais fotoiniciadores da degradação como os peróxidos, porém resíduos catalíticos podem também funcionar como centros cromóforos e fotoiniciadores da degradação ^{8,9}.

2.3 Degradação fotoquímica

Neste trabalho centra-se a atenção aos processos de degradação do polipropileno pela incidência de radiação na região do UV. Para haver degradação fotoquímica de polímeros é necessário que ocorra a absorção de luz por algum grupo químico que faça parte da cadeia polimérica. Estes grupos são chamados de cromóforos e, geralmente, são constituídos de insaturações, como carbonilas e grupos vinílicos ¹⁰. Teoricamente, o polipropileno puro não teria grupos cromóforos, pois é constituído basicamente de ligações simples C-C e C-H, mas na sua síntese, processamento e vida útil podem ser formadas carbonilas e insaturações, como defeitos em sua estrutura, permitindo a absorção de luz UV e, conseqüentemente, sua degradação fotoquímica.

2.3.1 Definição de degradação

O termo degradação é bastante amplo, pois depende do material utilizado e das características de interesse do material. Degradação é a mudança da estrutura química e física ocorrida devido à exposição do material a fatores físicos e químicos externos e internos ao material que geram perdas em suas propriedades ¹¹. A degradação de polímeros é separada em categorias pela literatura específica da área em degradação termo-oxidativa, degradação termo-mecânica, degradação térmica, fotodegradação entre outras que estão relacionados com os fatores mais

presentes no ambiente degradativo ¹¹. Dificilmente os processos ocorrem separadamente, em geral os processos ocorrem simultaneamente ¹², ou seja, ao mesmo tempo em que ocorre uma fotodegradação pode estar ocorrendo a degradação termo-oxidativa.

2.3.2 Processos degradativos dos polímeros

Os processos de degradação podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao material. Nos processos intrínsecos a degradação pode ocorrer devido à própria composição do material, que em maior ou em menor grau possuem impurezas, que levam a uma cinética de degradação diferente do material puro. Um exemplo é a formação de carbonilas na cadeia carbônica na própria síntese. A degradação pode estar relacionada também a fatores externos (processo extrínseco) ao material como a oxidação devido ao contato direto com o oxigênio atmosférico, umidade, ambientes agressivos como meios ácidos ou alcalinos, assim como a biótica presente no ambiente ¹³ e a exposição à radiação eletromagnética e radiação nuclear.

Polímeros, em geral, passam por um processo auto-catalítico de degradação que envolve a iniciação da formação de um radical livre. No caso do polipropileno a formação deste radical acontece preferencialmente na cisão homolítica da ligação C-H do carbono terciário, mostrado na sequência pela Figura 2, que possui menor energia de ligação, 390 kJ.mol^{-1} ¹⁴.

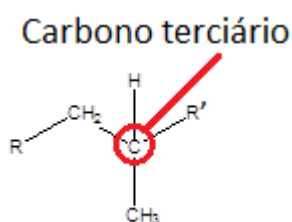


Figura 2: Representação carbono terciário.

Após a formação deste radical, se houver presença de oxigênio, pode haver a formação de um radical hidroperóxil, com posterior formação de hidroperóxido, cisão homolítica com formação de radical hidroxil e, finalmente, a reação de Norrish produzindo cisão de cadeia. Neste ciclo (Figura 3) há também a formação de outros radicais que dão início a mais ciclos de degradação, gerando cisão de cadeia e formação de grupos polares que possuem efeitos negativos (absorção de luz UV, menor cristalização por inclusão de defeito na cadeia) para a manutenção das propriedades de interesse como substrato para fotodegradação catalítica.

A cisão de cadeia na superfície dos filmes, região onde ocorre preferencialmente a fotodegradação, pode levar à formação de trincas e à diminuição das propriedades mecânicas do PP. A formação de grupos polares na superfície do filme interfere também na sua tensão superficial, o que pode interferir na adesão do filme ou de partículas de fotocatalisador, quando utilizado como substrato para suporte de catalisadores ¹⁵.

2.3.3 Ciclo auto-catalítico

A formação de grupos polares durante a fotodegradação oxidativa gera grupos conhecidos como cromóforos, que absorvem na região do ultravioleta, o que acelera a fotodegradação pela maior absorção da luz UV incidida sobre o polipropileno. No caso do polipropileno, a absorção da luz UV é parte de um mecanismo geral de fotodegradação de poliolefinas, com formação de carbonilas e cisão de cadeia, que está representado na Figura 3.

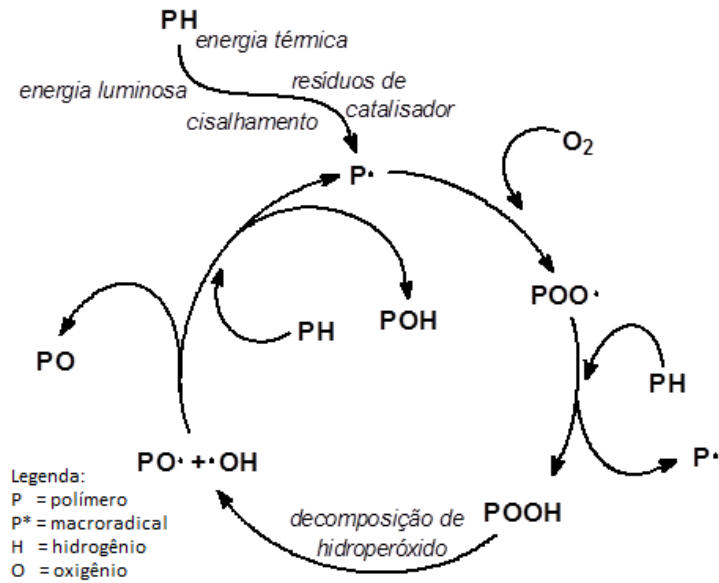


Figura 3: Ciclo autocatalítico de degradação dos polímeros. Figura modificada a partir da referência 16, com autorização do autor Waldman WR.

Devido à ação de energia térmica, luminosa, resíduo de catalisador e cisalhamento ocorre a cisão homolítica do hidrogênio que está ligado a, preferencialmente, carbono terciário da cadeia polimérica, gerando a formação do macroradical, conforme Figura 4. A cisão homolítica C-C pode ser gerada, porém pela sua baixa mobilidade na massa polimérica o mesmo pode refazer a ligação em vez de formar efetivamente um macroradical, como acontece com a ligação C-H devido principalmente ao radical de hidrogênio tem maior mobilidade na massa polimérica¹⁹.

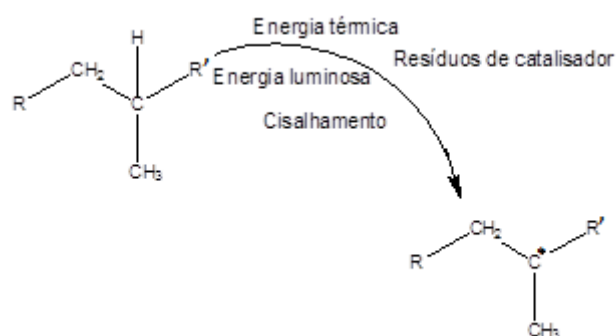


Figura 4: Reação de formação de radical em polipropileno por ação de diversos fatores.

Após a formação do macroradical ele imediatamente reage com o oxigênio presente originando um radical hidroperóxido (Figura 5)¹⁹.

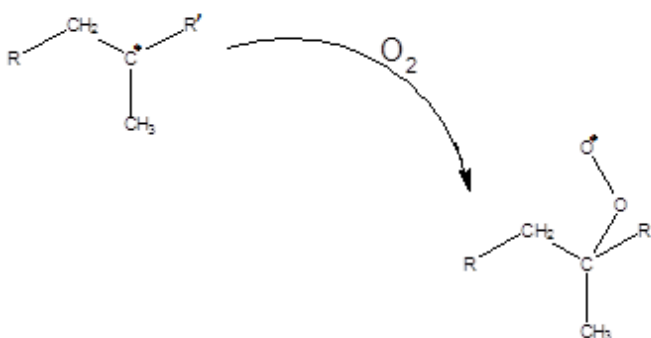


Figura 5: Reação de formação de hidroperóxido pela reação do radical com oxigênio.

A formação do hidroperóxido pela reação entre o radical hidroperóxido e um hidrogênio de outra região (Figura 6), gerando outro radical para as reações de início do ciclo de degradação autocatalítico (Figura 5)¹⁰.

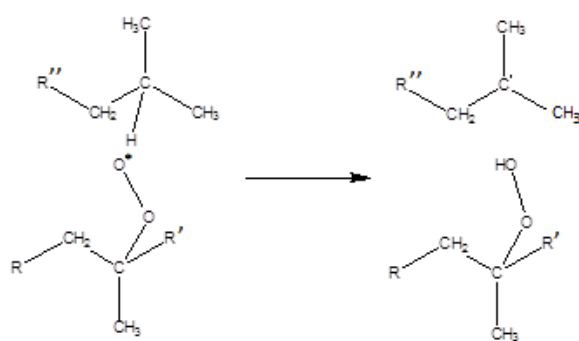


Figura 6: Reação de formação do hidroperóxido e formação de um novo radical.

A decomposição do hidroperóxido ocorre pela baixa energia da ligação O-O de um hidroperóxido, ocorrendo uma cisão homolítica desta ligação, gerando um radical alcoxi e um radical hidroxila (Figura 7)¹⁹.

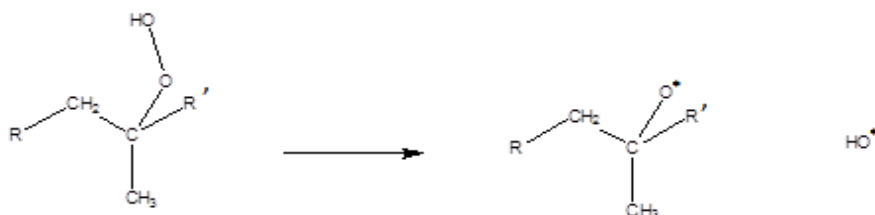


Figura 7: Decomposição do hidroperóxido.

O radical alcóxi pode passar por uma reação de cisão de cadeia, formando neste processo uma carbonila (Figura 8) e um outro carbono na forma radicalar. Uma das principais causas das perdas de propriedades mecânicas do polipropileno é a cisão de cadeia pela reação abaixo. A cisão da cadeia diminui rapidamente a massa molar do polímero o que leva a uma perda significativa nas propriedades mecânicas do mesmo¹⁰.

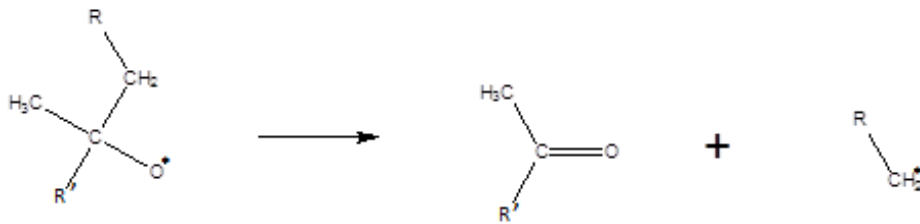


Figura 8: Representação da cisão β da cadeia polimérica do PP, formando carbonila.

Inicia-se então a propagação da degradação (Figura 9), e havendo oxigênio no meio esta reação continuará e somente cessará se este radical encontrar outro radical e formar uma reticulação com a cadeia lateral ou se encontrar algum composto que doe um próton a este radical formando um composto estável¹⁰.

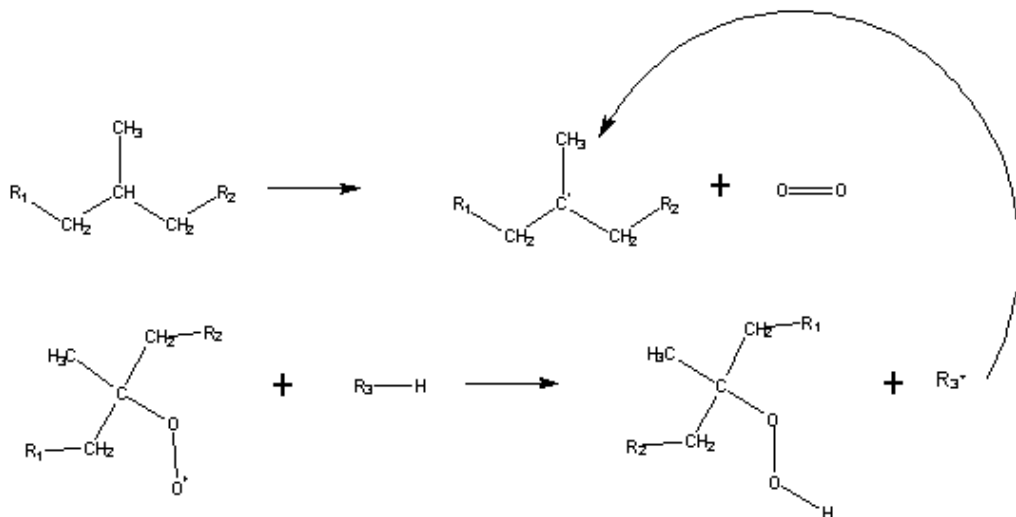


Figura 9: Representação da reação de formação dos peróxidos e hidroperóxidos

2.4 Fotodegradação

O conhecimento de como os processos fotodegradativos ocorrem, e como se processam as reações químicas envolvidas, tem levado ao desenvolvimento de novos materiais com maior ou menor resistência à fotodegradação. A aceleração da fotodegradação é o que se deseja em alguns casos, como nas sacolas oxodegradáveis de supermercado que serão posteriormente descartadas no meio ambiente. Os oxodegradáveis são polímeros que são aditivados de agentes pró-degradantes, em geral fotossensibilizantes, para que o mesmo venha a sofrer uma degradação mais rápida no meio ambiente ¹⁷.

O termo fotodegradação está relacionado à perda de propriedades de um determinado material pela sua exposição à luz. No caso de alguns polímeros como o polipropileno, a fotodegradação está intimamente relacionada a outros processos degradativos como a degradação mecânica e termo-mecânica e a forma com que se processa a síntese. Como a luz é absorvida logo nas primeiras camadas do polímero e o polímero tem regiões amorfas e cristalinas, a fotodegradação é bastante heterogênea ¹⁸. Em teoria, se nenhum resíduo de catalisador existisse no polipropileno e polietileno, assim como a presença de grupos cromóforos gerados durante a sua síntese e processamento, o mesmo não apresentaria fotodegradação, pois no polipropileno e polietileno puro não existem ligações duplas, nem grupos carbonilas, e sim somente ligações C-C e C-H, que são transparentes à radiação UV. É necessário que haja grupos cromóforos para que haja a absorção de radiação UV. E estes defeitos de síntese assim como a formação de carbonilas durante seu processamento, dão as condições para a absorção de luz UV necessária para a sua fotodegradação ¹⁹.

Pesquisas foram realizadas para se obter um fator de relação entre degradações feitas em laboratório e de exposição em ambiente natural, porém não foi possível se encontrar tais fatores de relação ²⁰.

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a definição de degradação de um material polimérico tem um caráter amplo, pois tem como parâmetro a propriedade de interesse ²¹:

Mudanças químicas em um material polimérico que usualmente resultam em mudanças indesejáveis nas propriedades de interesse do material. Notas: 1. Na maioria dos casos (por exemplo, em polímeros vinílicos, poliamidas) degradação é acompanhada por uma diminuição de massa molar. Em alguns casos (por exemplo, em polímeros com anéis aromáticos na cadeia principal), degradação leva a modificações na estrutura química. A degradação também pode ser acompanhada de reticulação. 2. Usualmente, degradação resulta na perda ou deterioração de propriedades úteis do material. Entretanto, no caso da biodegradação (degradação por atividade biológica), polímeros podem se transformar em substâncias ambientalmente aceitáveis com propriedades desejáveis. ^a

Portanto, toda mudança de estrutura química e/ou propriedades físicas devido a fatores químicos ou físicos externos, levando a uma diminuição nas propriedades de interesse é considerada degradação ²².

A fotodegradação tem algumas peculiaridades importantes de serem destacadas:

- A fotodegradação depende de dois fatores, a luz e o oxigênio, e ambos não têm penetração garantida por toda a extensão das peças, portanto, em geral, a fotodegradação é um fenômeno de superfície, tendo seus efeitos diminuídos em função da profundidade na peça.
- A absorção da radiação incidente não ocorre em qualquer estrutura química, sendo necessária a presença de grupos cromóforos, que

^a *Chemical changes in a polymeric material that usually result in undesirable changes in the in-use properties of the material. Notes: 1. In most cases (e.g., in vinyl polymers, polyamides) degradation is accompanied by a decrease in molar mass. In some cases (e.g., in polymers with aromatic rings in the main chain), degradation means changes in chemical structure. It can also be accompanied by crosslinking. 2. Usually, degradation results in the loss of, or deterioration in, useful properties of the material. However, in the case of biodegradation (degradation by biological activity), polymers may change into environmentally acceptable substances with desirable properties.*

absorvem a energia incidente e dão início às reações fotoquímicas de degradação. Grupos cromóforos importantes são as carbonilas e ligações duplas entre carbonos.

- A permeação de oxigênio na massa polimérica é dependente da estrutura do material. Prevalência de domínios amorfos leva a uma maior permeação de oxigênio pela massa polimérica, já a prevalência de domínios cristalinos tem efeito contrário.

2.4.1 Reações de Norrish

Além dos peróxidos e hidroperóxidos, os grupos carbonilas formados durante a síntese e processamento do polímero também absorvem a luz UV gerando cisões de cadeias pelas reações de Norrish do tipo I e II, que seguem mecanismos reativos até a decomposição em gás carbônico. Pode-se observar na Figura 10, o mecanismo possível de formação das hidroxilas e também dos grupos ésteres, ácidos carboxílicos e vinila ^{23,8}.

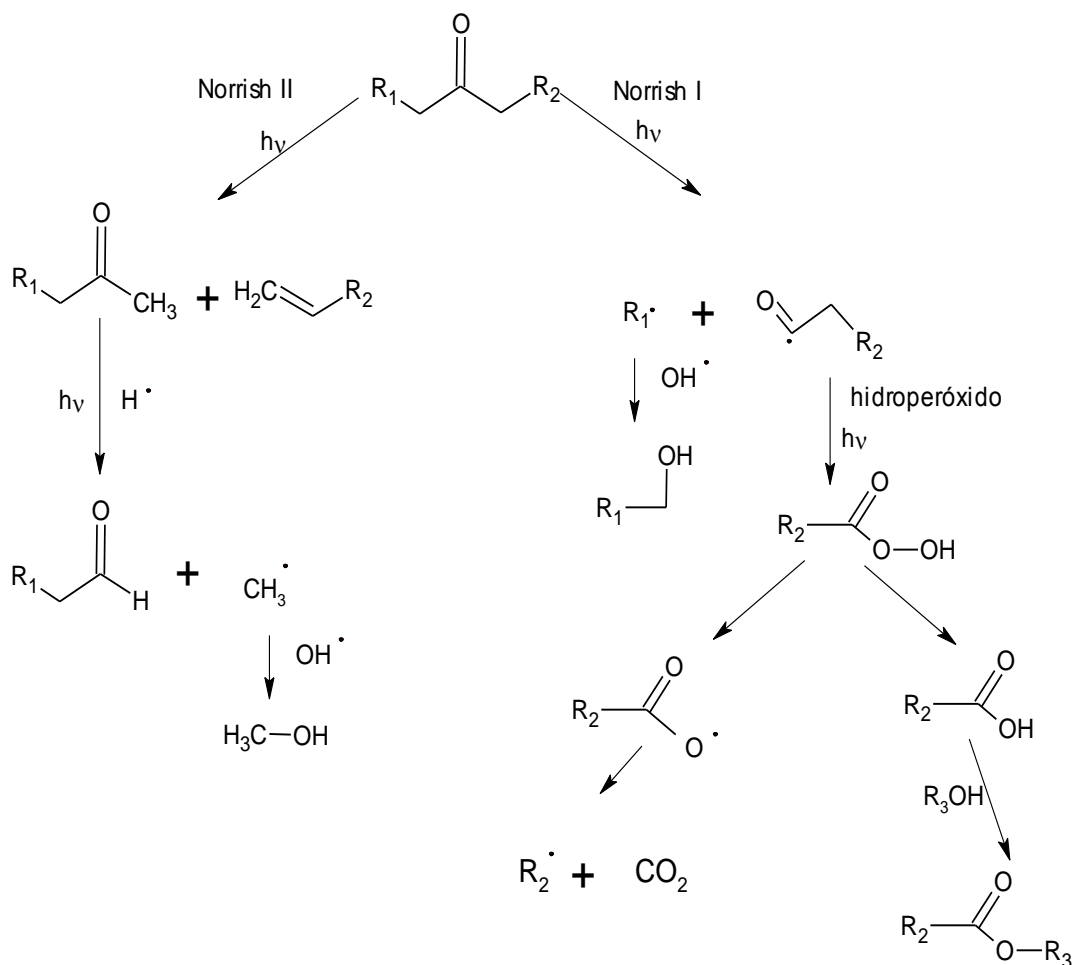


Figura 10: Mecanismos da reação de Norrish, mostrando os possíveis caminhos de reações ²⁴.

2.4.2 Índice de carbonila

Em um acompanhamento de uma degradação por IR pode-se usar o índice de carbonila. Como a absorvância é proporcional à concentração da espécie que absorve, segundo a Lei de Beer, Equação 1, onde ϵ = coeficiente de extinção molar, b = caminho óptico ou espessura da amostra e c = concentração da espécie responsável pela absorção podemos calculá-lo de maneira simples. Se a absorvância da espécie de interesse for relacionada com a absorvância de uma banda referência, teremos então a Equação 2. Na equação devido o b ser o mesmo

para as duas bandas, os coeficientes de extinção serão constantes, $Abs_{ref.}$ é constante e c_{ref} também é constante, escrevendo-se então a Equação 3, onde K representa todos estes valores constantes^{25,26}.

Equação 1

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Equação 2

$$Abs_{C=O} / Abs_{ref.} = [\epsilon_{C=O} \cdot b \cdot c_{C=O}] / [\epsilon_{ref.} \cdot b \cdot c_{ref.}]$$

Equação 3

$$Abs_{C=O} = k[c_{C=O}]$$

Com as medidas os espectros IR em função do tempo, pode-se colocar em um gráfico a intensidade da banda referente ao estiramento C=O (ou O-H para os hidroperóxidos) em função do tempo de exposição a oxidação e tendo-se então uma curva cinética de formação desses grupos (Figura 11). Elimina-se através deste procedimento o erro provocado pela variação da espessura da amostra (no caso de transmitância) durante o experimento. Para isso usa-se como referência uma banda que não varia durante o experimento. Os espectros feitos por refletância a banda de referência deve ser sempre adotada.

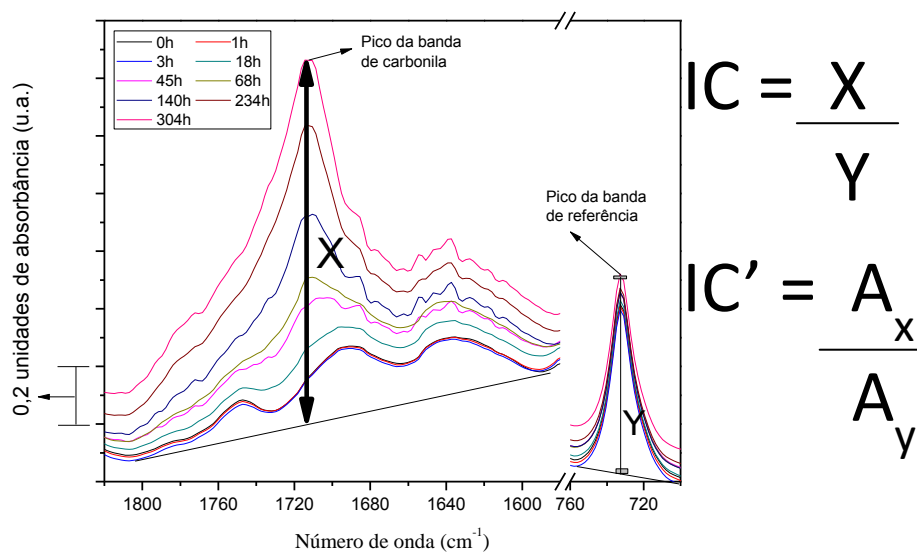


Figura 11: Esquemática do cálculo de índice de carbonila.

2.5 Plasma

2.5.1 Definição

Transformações de fase ocorrem com a variação da temperatura e da pressão. No caso da temperatura, o seu aumento gera estados vibracionais mais intensos, fazendo com que a matéria passe de estados mais agregados a estados de menor agregação, como as transições de fase do estado sólido para o líquido e do líquido para o gasoso. A continuação desse processo de aquecimento, após a mudança do estado líquido para o gasoso, faz com que espécies do sistema tenham energia suficiente não somente para rompimento de moléculas como também para promover ionização do gás. Assim, além de íons, constituem o plasma elétrons livres, espécies em estados neutros e excitados como também espécies radicalares, oriundas da cisão homolítica de ligações (Figura 12). Por apresentar características distintas de um gás, e por ser resultado de um processo contínuo de aquecimento, que

contempla outros três estados da matéria, o plasma é considerado o quarto estado da matéria²⁷.

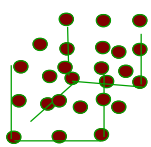
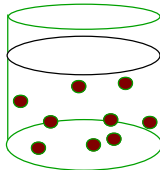
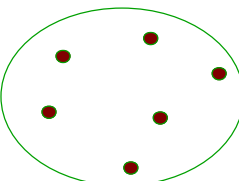
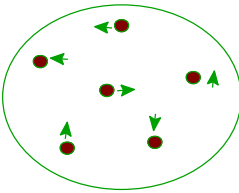
| | | | |
|---|--|--|---|
| <p>Sólido Exemplo Gelo H_2O $T < 0^\circ C$</p>  <p>Moléculas com cinética restrita na rede cristalina</p> | <p>Líquido Exemplo Água H_2O $0 < T < 100^\circ C$</p>  <p>Moléculas com movimentos livres</p> | <p>Gasoso Exemplo Vapor H_2O $T > 100^\circ C$</p>  <p>Moléculas com movimentos livres e distantes</p> | <p>Plasma Exemplo Gás Ionizado $H_2 \rightarrow H^+ + H^+$ $T > 100.000^\circ C$ $I > 10$ elétron volts</p>  <p>Íons e elétrons com movimentos independentes e distantes</p> |
|---|--|--|---|

Figura 12: Representação dos diferentes estados da matéria ²⁸.

O estado da matéria mais presente no universo visível é o plasma, cerca de 99%. Um exemplo desta entidade próximo da nossa percepção de mundo é a aurora boreal (Figura 13). A aurora boreal é causada pelo plasma na magnetosfera, devido aos ventos solares que são partículas carregadas eletricamente. O estado da matéria das estrelas, dos raios e das lâmpadas fluorescentes são outros exemplos de estado de plasma ²⁹.



Figura 13: Fotografia do fenômeno Aurora boreal (retirado de Wikimedia Commons, autoria de Senior Airman Joshua Strang)

Na superfície terrestre não há formação de plasma sem que haja um aumento significativo da energia em um sistema, pois devido à pressão atmosférica e condições específicas do nosso planeta, os estados mais presentes são os estados sólido, líquido e gasoso e, poucos casos como os citados acima, constituem o quarto estado da matéria.

Macroscopicamente, o plasma é eletricamente neutro, já que as quantidades de cargas positivas e negativas são virtualmente iguais, porém o plasma possui características diferentes dos gases, sendo condutor de eletricidade e sofrendo influência de campos elétricos e magnéticos.

2.5.2 Geração de plasma por radiofrequência

O plasma é gerado quando a energia presente no sistema é suficientemente alta para ionizar espécies. É possível a produção de plasmas em laboratório à temperatura ambiente, utilizando-se da energia elétrica de fontes contínuas ou alternadas. Por razões técnicas, muitos estudos são desenvolvidos em plasmas

excitados por sinal alternado de alta frequência como os sinais de radiofrequência ^{b,30}. Os plasmas gerados nestas condições são chamados também de plasmas a frio ou plasmas de baixa pressão.

A geração de plasma por meio de campos elétricos ocorre pelo fato de que as ondas eletromagnéticas, carregam energia que pode ser transferida para os meios em que se propagam. Em um gás à baixa pressão sob a ação de um campo, elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico aumentando sua energia cinética. É a transferência desta energia a espécies do gás através de colisões que propicia o processo de ionização, que é fundamental para o estabelecimento do estado de plasma. Assim, o mecanismo básico da geração de um plasma de baixa pressão consiste na transformação de energia elétrica em energia cinética e tal conversão é realizada por elétrons livres normalmente presentes em qualquer gás. Como somente espécies carregadas são afetadas pelo campo elétrico, as energias das diferentes espécies do plasma são distintas. Elétrons e íons possuem energias mais elevadas que espécies neutras. Como a fração de espécies carregadas é baixa comparada com a de espécies neutras, a energia média, ou equivalentemente, a temperatura do plasma é baixa (próxima da ambiente).

2.5.3 Aplicação de plasma em filmes poliméricos

Como os plasmas são compostos por espécies reativas e energéticas, a exposição de um material a este ambiente certamente altera as suas propriedades físicas e químicas de superfície. Tais alterações podem acontecer pela degradação, oxidação, indução de ligações cruzadas ou formação de filmes finos nanométricos, representadas pela Figura 14.

^b A radiofrequência é a frequência em que as ondas eletromagnéticas de rádio são geradas, a corrente elétrica em radiofrequência gera a produção de ondas eletromagnéticas na frequência de rádio que é a base da tecnologia de rádio.

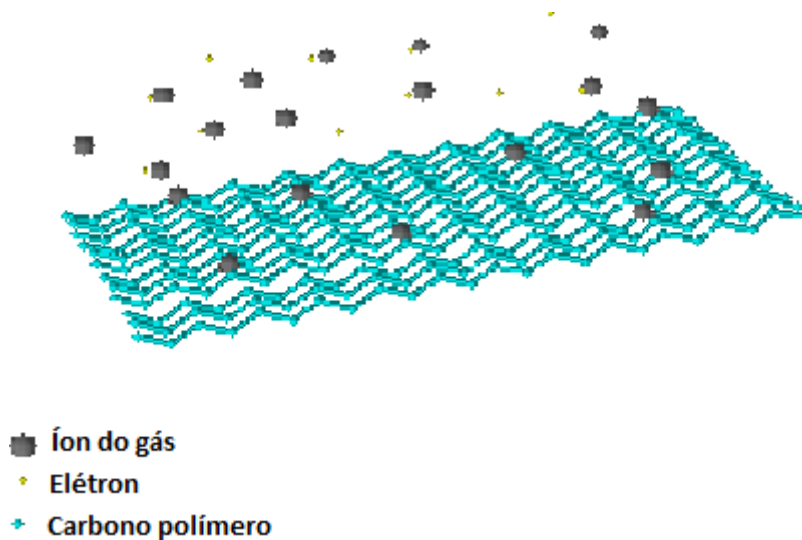


Figura 14: Representação da modificação de superfície via deposição por plasma.

Uma das grandes vantagens da deposição de filmes por plasma é que ela é rápida e não produz efluentes que necessitem de tratamentos antes de serem liberados. A espessura dos filmes pode ser controlada pelos parâmetros de excitação do plasma permitindo a criação de filmes que não ultrapassam os 100 angstroms da superfície. Qualquer composto com boa volatilização pode ser usado para a geração do plasma e posterior deposição ³¹. Um exemplo é o hexadimetilsiloxano (HMDSO), um composto comercial de fácil aquisição, baixo custo e de baixa toxicidade que permite a obtenção de filmes transparentes na região do visível-ultravioleta com estruturas que variam de óxidos a organossilicones. Estes filmes são demonstrados apresentar boa adesão a uma série de diferentes substratos como também propriedades de barreira atuando com camadas protetivas contra a corrosão metálica por inibir a permeação de espécies oxidativas e por serem resistentes a meios corrosivos ³².

2.6 Deposição de HMDSO sobre PP na literatura

Na literatura encontram-se poucos relatos de deposição de filmes por plasma de hexametildisiloxano (HMDSO) sobre o polipropileno (PP). Há relatos de que a deposição de filmes a partir de plasmas de HMDSO sobre o PP causa mudanças químicas em sua superfície, que passa a ter grupos hidrofílicos que aumentam sua molhabilidade^{33,34,35}. Ainda dentro desses relatos, descreve-se que devido às grandes alterações químicas da superfície do polipropileno, confere-se ao filme depositado uma alta adesão ao substrato, já que as forças geradas são compostas por ligações químicas e não interações intermoleculares, diminuindo também o coeficiente de atrito entre a superfície e o filme depositado (geralmente a diminuição no coeficiente de atrito decorre da diminuição na concentração de radicais livres)³⁶. Outro fator que altera o produto das deposições é a temperatura³⁷.

Este tipo de camada pode ser utilizada para embalagens plásticas de alimentos, servindo como barreira para vapor de água, e também para diminuir a permeação de oxigênio para dentro da embalagem. No caso do PP há uma maior dificuldade de se conseguir uma boa barreira, devido à temperatura crítica que se chega durante a deposição e à baixa temperatura de transição vítrea do mesmo, causando defeitos que aumentam a permeação do oxigênio^{38,39}. A deposição com um equipamento de plasma indutivamente acoplado gera um filme que funciona como barreira para vapor de água⁴⁰.

Além de melhorar a molhabilidade, os filmes formados a partir do plasma de HMDSO podem apresentar a formação de uma coloração amarelo pálida na superfície que indica a presença de ligações Si-O-Si e Si-C⁴¹.

Outra possibilidade que deve ser considerada na formação de filmes a partir de plasma de HMDSO, são as espécies excitadas do plasma que liberam fótons em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, desde a região dos raios X até o infravermelho e o ultravioleta (este, especialmente em plasma de baixas pressões),

que pode levar à iniciação das reações de fotodegradação ⁴².

A espessura da camada depositada via plasma com HMDSO e oxigênio sofre variação dependendo da proporção de oxigênio utilizado, quanto maior a proporção de oxigênio maior a espessura do filme depositado, o filme de HMDSO depositado também atua como retardante de chama ⁴³. Quanto maior a presença de grupos C-H₃ menor a formação de uma cadeia contínua de SiO₂ ⁴⁴.

A energia de superfície pode ser significativamente alterada dependendo das condições de plasma formando uma camada hidrofóbica (SiO_xC_yH_z) a uma camada hidrofílica (SiO_x) ⁴⁵.

Os filmes organossilicones depositados a plasma podem ser considerados como uma estrutura composta por um esqueleto inorgânico Si-O-Si com grupos metil conectados ao Si formando grupos laterais, terminações ou propagadores de cadeia, conforme Figura 15.

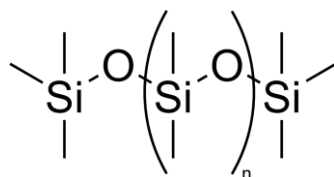


Figura 15: Representação da cadeia de organossilicone.

Dependendo das condições de deposição e de alguns gases que são utilizados em conjunto com o HMDSO, pode-se variar a natureza das ligações químicas formadas. Assim, pode-se obter filmes majoritariamente óxidos quando a parte orgânica do precursor é removida, ou organossilicones quando esta é preservada. Ajustando-se as condições de plasma, pode-se produzir uma estrutura muito parecida ao do polidimetilsiloxano convencional (silicone). Como na deposição a plasma a polimerização ocorre através de espécies atômicas e moleculares, pode-se incorporar ligações pendentes na estrutura do polímero permitindo o

entrelaçamento de cadeias vizinhas. Dessa forma o organosilicone depositado a plasma apresenta maior grau de entrelaçamento e de desordem que as encontradas no polímero original⁴⁶. Refere-se a este material como uma estrutura do tipo silicone. Apesar de propriedades mecânicas e resistência química inferiores às dos óxidos, os organosilicones aderem bem a uma série de substratos e são flexíveis, não se fragmentando mediante a aplicação de tensões. Além disto, o grau de entrelaçamento destas camadas pode ser ajustado pelos parâmetros de deposição, melhorando suas propriedades de barreira e mecânicas. Neste sentido, tais camadas demonstram potencialidade para proteção de substratos poliméricos contra a fotodegradação catalítica.

Ressalta-se aqui que nenhum estudo considerando-se a proteção do PP contra a fotodegradação foi encontrado na literatura considerando-se os filmes organosilicones depositados em plasmas de HMDSO.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 *Polipropileno*

Utilizou-se polipropileno comercial a partir de pasta comum, tipo A4, com 0,15 mm de espessura média. A pasta não contém pacote de estabilização contra fotodegradação, pois é produto de uso *indoor*. A amostra utilizada foi cortada na forma circular com uma área superficial de $1,8\text{cm}^2 \pm 0,1$.

3.1.2 *Detergente especial*

Para a limpeza das amostras foi utilizada uma solução aquosa de um detergente específico para limpeza de materiais de laboratório, com composição alcalina, de nome DET LIMP S32 (Farquill comércio e indústria LTDA).

3.1.3 *Equipamento de plasma*

As deposições a plasma realizadas neste trabalho foram conduzidas em um sistema labmade que é esquematicamente mostrado na Figura 16.

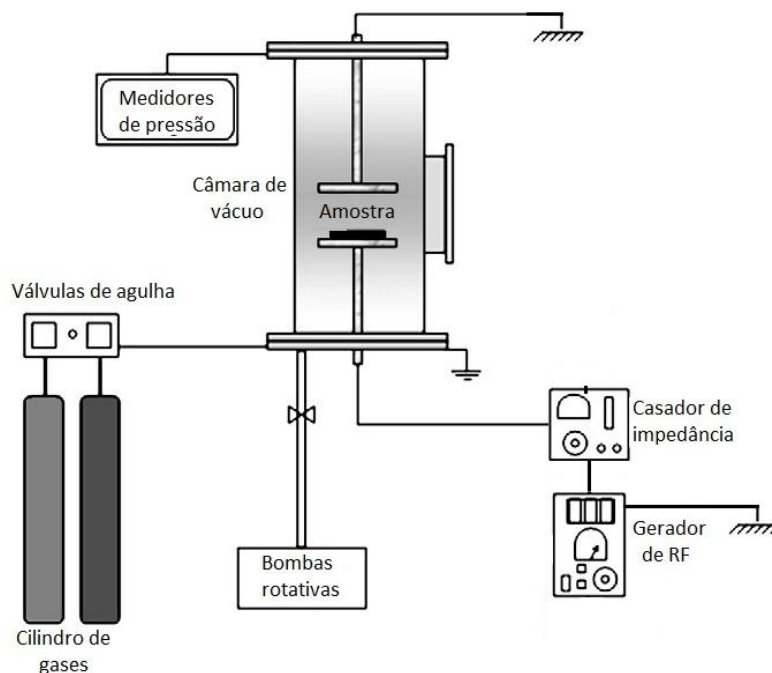


Figura 16: Esquema ilustrativo do aparato experimental de plasma usado na deposição de filmes

O equipamento é composto por uma câmara de vácuo de aço inox equipada com dois eletrodos paralelos. O sistema é evacuado por uma bomba rotativa ($18\text{m}^3/\text{h}$) e os gases são inseridos por válvulas agulhas e a pressão é controlada por um medidor Barocel. O plasma é gerado pela aplicação de energia de radiofrequência ($13,56\text{ MHz}$) no eletrodo inferior enquanto o superior e as paredes do reator são aterradas. Uma descrição mais completa do equipamento pode ser encontrada na literatura do nosso grupo de pesquisa ⁴⁷.

3.1.4 Caixa de fotodegradação

Os materiais foram expostos à radiação ultravioleta em um equipamento *labmade*, com representação e fotografia expostos na Figura 17.

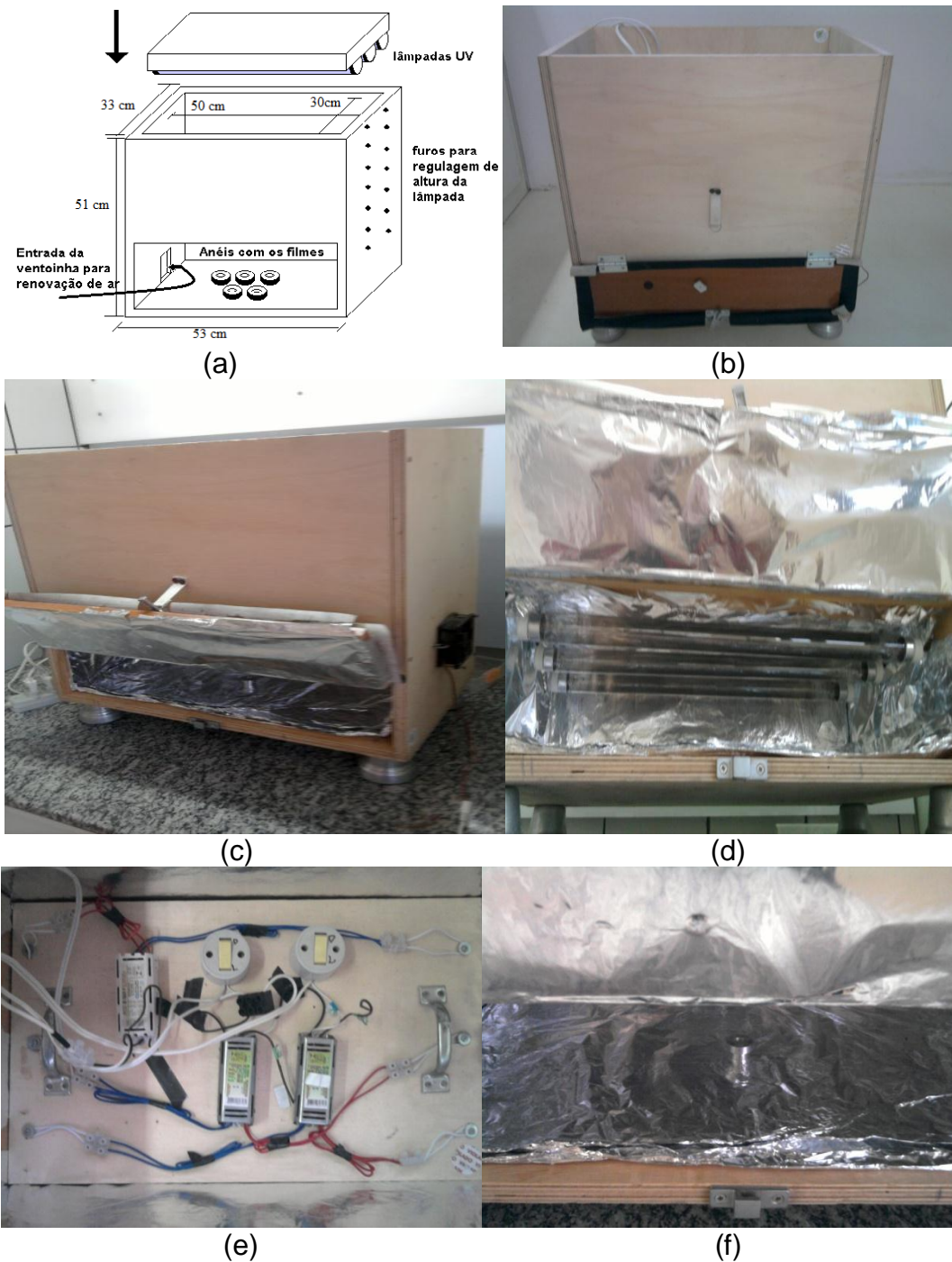


Figura 17: Equipamento de fotodegradação labmade, desenho esquemático (a), visão externa frontal (b), visão lateral da ventoinha (c), visão interna (d, f) e visão da parte de cima da caixa (e).

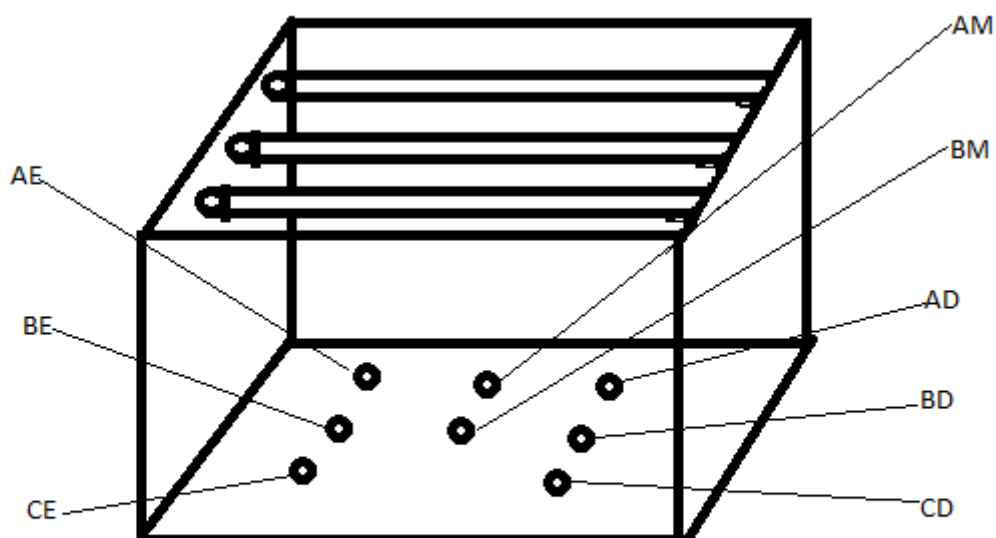
Na lateral da caixa há uma ventoinha e um orifício (Figura 17 a e c), com a função

de renovação da atmosfera interna da caixa, para que não ocorra o acúmulo de ozônio dentro da caixa e uma aceleração no processo de degradação devido à presença do mesmo, causando também diminuição da incidência de radiação UV devido a absorção pelo ozônio. Na parede lateral também há furos menores por onde passam parafusos que apoiam a tampa com lâmpadas em diferentes alturas. As alturas das lâmpadas em relação as amostras utilizadas foram de 10, 25 e 40 cm. A Figura 17b apresenta a visão externa da caixa, a Figura 17d apresenta a visão interna da caixa, a Figura 17e apresenta a visão da parte de cima da caixa onde se encontram os reatores das lâmpadas e suas conexões elétricas e a Figura 17f apresenta a visão do porta-amostra colocada dentro da caixa de degradação.

3.1.5 Condições experimentais para fotodegradação

Com o intuito de melhorar a homogeneidade da incidência da luz, foi alterada a distância em que as lâmpadas estavam em relação às amostras, distanciando-se as lâmpadas das amostras.

Como as condições da caixa de fotodegradação foram alteradas, aproximando as lâmpadas das amostras e recobrimo-se as paredes da caixa com papel alumínio, fez-se necessário um teste para determinar a melhor posição das amostras dentro da caixa, para que se tivesse uma variação mínima entre as amostras. Desta forma, determinou-se também a localização em que a degradação é mais rápida (Figura 18).



| | |
|-----------------------|-------------|
| A- amostras do fundo | E- esquerda |
| B- amostras do centro | M- meio |
| C- amostras da frente | D- direita |

Figura 18: Esquema de posicionamento das amostras.

Há uma relação direta entre o tamanho da caixa e a potência das lâmpadas que foram escolhidas, uma vez que as lâmpadas disponíveis no mercado têm relação direta entre tamanho e potência. O tamanho da caixa pode ser modificado de acordo com as lâmpadas escolhidas para o experimento de fotodegradação. É possível encontrar no mercado lâmpadas de 4 W que medem cerca de 14 cm, permitindo caixas de fotodegradação de menor dimensão.

O sistema foi construído com material comercial disponível em lojas de material de construção. Os custos envolvidos em sua construção são apresentados no Apêndice A.

3.1.6 Suporte

O suporte produzido foi feito com um redutor de tubos de latão com diâmetro de

20 mm e nele foram colados, com cola quente, suportes de fotos de PP que foram adaptados a altura requerida para que se colocassem as amostras fixadas com as duas faces expostas. Fotografia do suporte é apresentada na Figura 19.



Figura 19: Foto do suporte produzido para as deposições de HMDSO via plasma.

3.1.7 Perfilometria

Uma lâmina de vidro de microscópio com 1,0 cm por 1,5 cm foi colocada junto às amostras com metade de sua área superficial coberta com uma fita adesiva resistente ao plasma (Kapton). Após a deposição retirou-se esta fita adesiva deixando um degrau cuja altura foi determinada em um perfilômetro Veeco Dektak 150, aferindo-se assim a espessura da camada do filme formado.

3.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Para a análise de infravermelho das amostras foi feita uma somatória de 32 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} no modo transmissão, em um espectrômetro Nicolet IR 200 (Thermo Scientific), o suporte utilizado foi de transmissão, onde o feixe de infravermelho passa diretamente pela amostra chegando ao detector após passagem pelo filme de PP.

3.1.9 Espectroscopia de UV-visível

A transmitância/absorbância de luz pelos filmes foi investigada por espectroscopia no ultravioleta-visível, utilizando-se um espectrômetro UV-vis (Thermo scientific), modelo Genesis. A amostra foi colocada na saída do feixe de UV-vis sem a utilização de suporte, somente fixando a amostra com fita adesiva na saída do feixe.

3.1.10 Microscopia eletrônica de Varredura

As micrografias foram feitas em microscópio eletrônico de varredura *Quanta 650 FEG – High Resolution*, em instalação multiusuário do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) Síncrotron Campinas. As amostras foram metalizadas com ouro em equipamento Bal-Tec SCD 005 Coater, por 60 segundos e 40 mA.

3.2 Metodologia de deposição

A metodologia de deposição ocorreu de duas formas distintas, com duas configurações experimentais diferentes, para se determinar o efeito da pressão total de trabalho nas propriedades dos filmes.

3.3 Primeira configuração de deposição

Filmes foram depositados sobre as lâminas de polipropileno (PP) cortado em formato circular com área de $1,8 \text{ cm}^2$, no sistema experimental previamente descrito. Para o estabelecimento do plasma, empregou-se atmosfera composta por 50% de HMDSO e 50% de oxigênio, a uma pressão somada de 6 Pa para os dois gases. seis diferentes potências (40, 50, 60, 80, 100 e 120 W) e dois diferentes tempos de deposição (30 e 60 min) foram empregados totalizando 14 experimentos. Estas condições foram feitas com base nos dados obtidos no trabalho anteriormente feito

pelo nosso grupo de pesquisa^{48,49}.

Nesta primeira fase do trabalho, procurou-se determinar as melhores condições de deposição das amostras, variando também a localização das mesmas no reator. As deposições foram conduzidas tanto com amostras colocadas no eletrodo inferior quanto no superior, conforme Figura 20, para verificação de possíveis variações nas propriedades dos filmes.

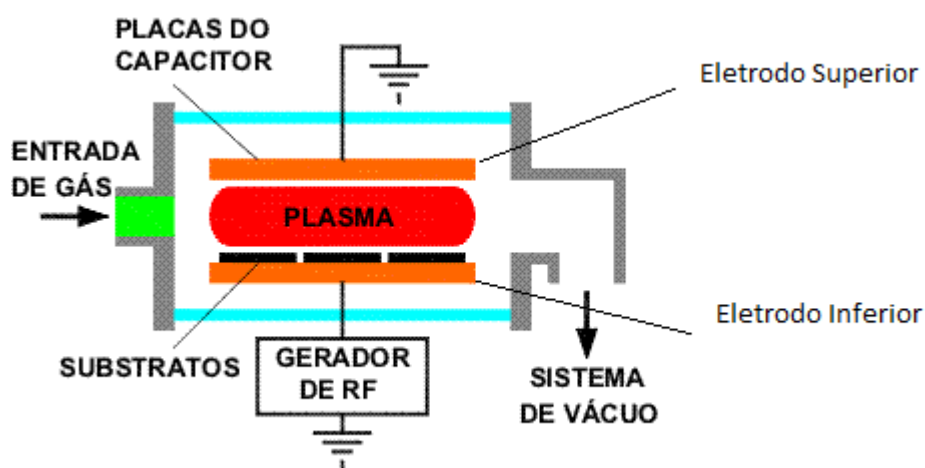


Figura 20: Esquema representativo do equipamento de deposição a plasma⁵⁰.

Outra configuração foi utilizada colocando as amostras em um suporte de fabricação *labmade*, apresentado na Figura 19, para que a deposição ocorresse nos dois lados das amostras simultaneamente, já que as amostras fixadas nos eletrodos recebem deposição somente em um dos lados, o lado exposto ao plasma.

Este suporte foi construído com uma rosca redutora de vazão de tubos metálicos, onde foram fixadas, com cola quente, espirais que foram adaptados para receberem as amostras de PP. O suporte possui uma altura de aproximadamente 40 mm e diâmetro de 20 mm e cada espiral tem um diâmetro de aproximadamente 12 mm.

A estrutura molecular dos filmes depositados sobre o polipropileno foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), subtraindo-se os espectros das

amostras contendo os filmes daqueles obtidos para o substrato. A transmitância/absorbância de luz pelos filmes foi investigada por espectroscopia no ultravioleta-visível, utilizando-se um espectrômetro UV-vis (Thermo scientific), modelo Genesis. O uso do espectrômetro de UV-Vis, permite que se verifique a efetiva proteção do filme sobre o polipropileno, pela sua capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas na região do ultravioleta, diminuindo assim a passagem destas para o PP, conseqüentemente diminuindo a fotodegradação.

3.4 Segunda configuração de deposição

Foi realizada uma investigação para se determinar o efeito da pressão total de trabalho nas propriedades dos filmes. Para tal, a pressão de fundo do sistema foi reduzida, substituindo-se a bomba de vácuo. Com tal alteração, a pressão foi reduzida de 5,3 para 0,9 Pa. Com uma pressão mais baixa há um caminho livre maior para as espécies geradas como os íons e elétrons que podem gerar mais radicais e uma maior densidade de deposição. A partir desse pressuposto então testou-se novas deposições com tempos menores de 5, 9, 12, 15 e 20 minutos, mas mantendo a pressão de gases conforme a primeira configuração e fixando-se a potência de 80 W devido ao resultado que melhor apresentou fotoproteção.

As amostras foram posicionadas no centro do eletrodo inferior, onde se pressupõe uma maior homogeneidade de deposição. Além disto, amostras de PP recobertas com filmes foram preparadas em diferentes regiões do eletrodo em uma outra série de experimento de modo a investigar se tal parâmetro tem algum efeito sobre a fotodegradação do PP.

3.4.1 Comparação da fotoproteção em relação à posição no eletrodo

Amostras foram preparadas com as seguintes condições (80 W, 30min),

posicionando-as em pontos específicos do eletrodo para investigar se este parâmetro afeta a deposição do filme. A posição das amostras e suas denominações estão demonstradas na Figura 21.

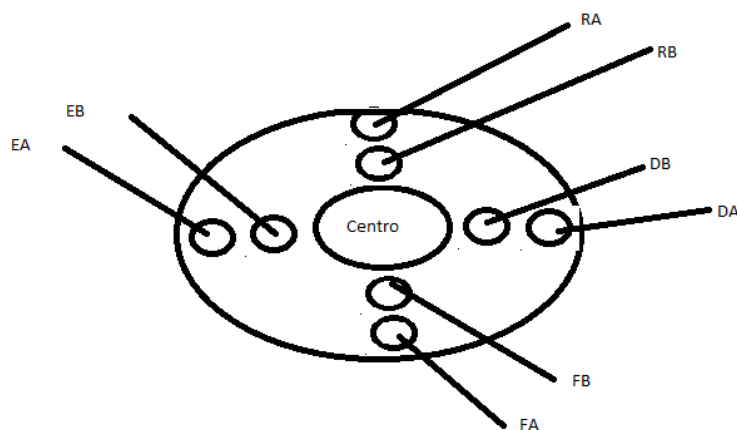


Figura 21: Desenho esquemático da posição das amostras no eletrodo e suas nomenclaturas atribuídas.

3.4.2 Procedimento de limpeza das amostras de PP

Antes de cada deposição as placas de PP foram submetidas aos procedimentos de limpeza para eliminação de possíveis contaminantes que poderiam interferir nos resultados da deposição do filme a plasma. As amostras foram colocadas em um béquer com aproximadamente 100 mL de água filtrada e uma medida de detergente especial DET LIMP S32. Levou-se o béquer ao ultrassom por 480 s. Ao final do ciclo, as amostras foram enxaguadas várias vezes por diluição. Um novo banho ultrassônico em água destilada foi conduzido por 480 s. As amostras foram subsequentemente enxaguadas várias vezes por diluição. Após esta lavagem, adicionou-se álcool isopropílico até cobrir completamente as amostras retornando-as ao ultrassom por mais 480 s. Após o encerramento do ciclo do ultrassom, as amostras foram transferidas para uma peneira, onde foram secas com o auxílio de um soprador de ar.

3.5 Procedimentos antes das deposições

Para que as amostras não se deslocassem no eletrodo pelo fluxo de ar gerado no momento em que a bomba de vácuo era ligada ou o sistema era ventilado, as amostras foram fixadas no eletrodo com fita adesiva dupla face, tomando-se o cuidado de que a fita adesiva fosse colocada nas extremidades das amostras para que não interferisse nas análises posteriormente realizadas.

Antes de cada deposição o reator foi limpo com um plasma de argônio excitado com pressão de 15 Pa e potência de 70 W por 600 s. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em plasma de oxigênio a uma pressão de 10 Pa e uma potência de 50 W por um período de 300 s.

3.6 Condições das deposições realizadas

Na sequência segue resumo das condições experimentais desenvolvidas durante a evolução dos experimentos Figura 22.

Fluxograma das condições de deposição de filmes por plasma e de fotodegradação.

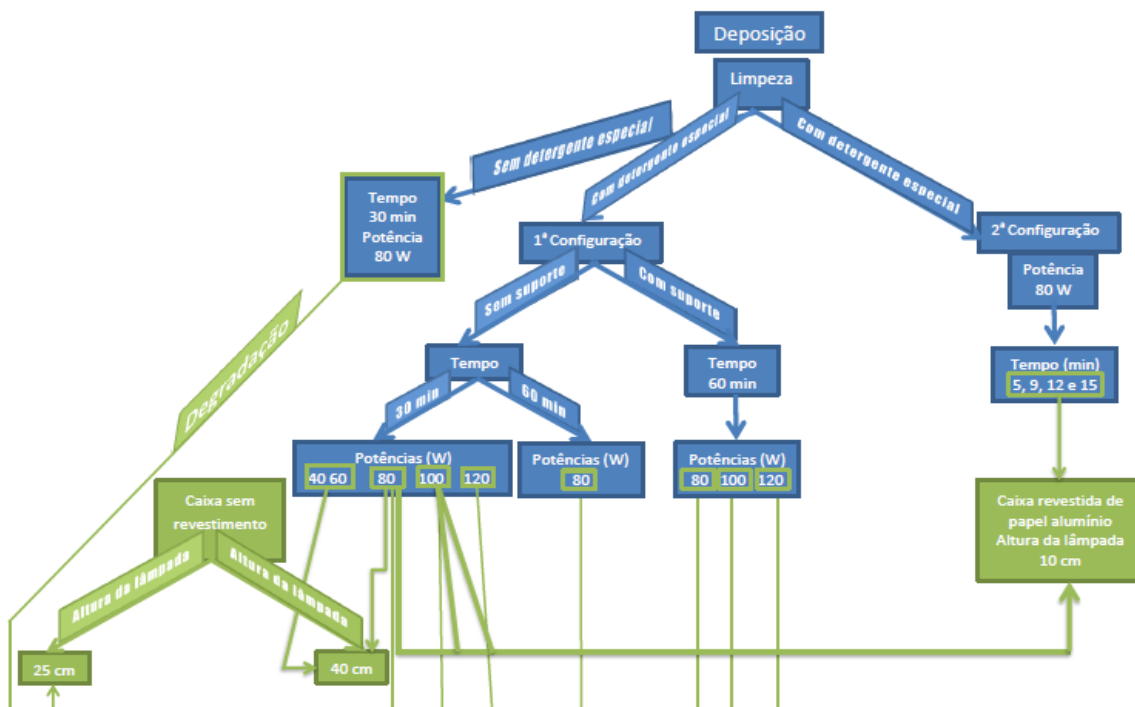


Figura 22: Fluxograma das condições de deposição dos filmes por plasma e de fotodegradação.

3.7 Análises

Para verificar a efetiva proteção fornecida pelo filme depositado a plasma ao polipropileno, as amostras foram analisadas por espectroscopia no UV, fazendo-se a comparação do espectro obtido a partir do PP virgem com o revestido.

A espessura dos filmes foi obtida por perfilometria utilizando-se um degrau delineado na superfície da lâmina de vidro de microscópio durante as deposições com o auxílio da fita adesiva resistente a plasma (Kapton). Para fins estatísticos três medidas foram realizadas em diferentes posições do degrau. A rugosidade também foi determinada por perfilometria nas mesmas amostras empregadas para a determinação da espessura, mas nas respectivas regiões sem o degrau. Três valores foram obtidos de varreduras conduzidas em diferentes pontos da amostra.

A avaliação morfológica dos filmes foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG, do inglês *Scanning Electronic Microscopy-Field Emission Gun*), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), dentro das instalações do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.8 Acompanhamento da fotodegradação por FTIR

As amostras submetidas aos tratamentos a plasma foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho e em seguida degradadas em triplicata na caixa de fotodegradação, acompanhadas de amostras não depositadas para comparação da evolução na concentração de grupos carbonila. As amostras foram retiradas do equipamento de degradação e analisadas, inicialmente, a cada 24 horas, mas dependendo do tempo de degradação este intervalo foi maior ou menor. O encerramento da degradação foi determinado pelo aparecimento de rachaduras na amostra ou pelo tempo longo de degradação dependendo do caso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização – Deposição a plasma

Em uma etapa inicial dos trabalhos experimentais, foram testadas deposições nas potências de 40, 60, 80, 100 e 120 W de potência. Todas as amostras foram testadas em relação ao efeito fotoprotetor, sendo que apenas as amostras depositadas a partir de 80 W apresentaram resultados significativos de fotoproteção, como será destacado adiante.

4.1.1 Comparação de deposição em relação à posição do eletrodo

A Figura 23 mostra os espectros na região do infravermelho obtidos a partir do PP como recebido e coberto com filme em plasmas de 80 W de potência durante 30 minutos tanto no eletrodo superior quanto no inferior. Em destaque na Figura 23a, está a ampliação da região em que houve diferença entre os espectros.

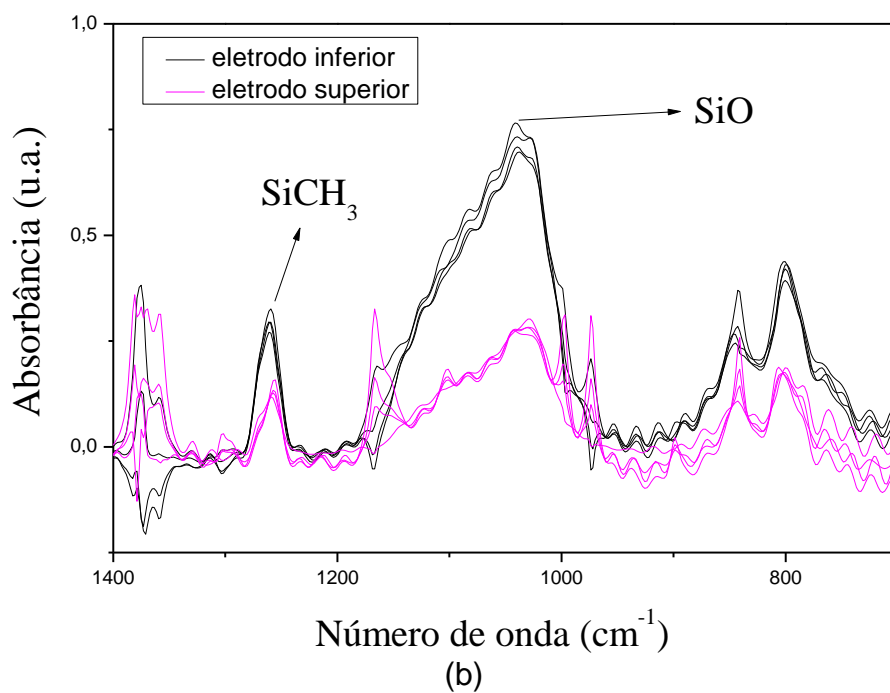
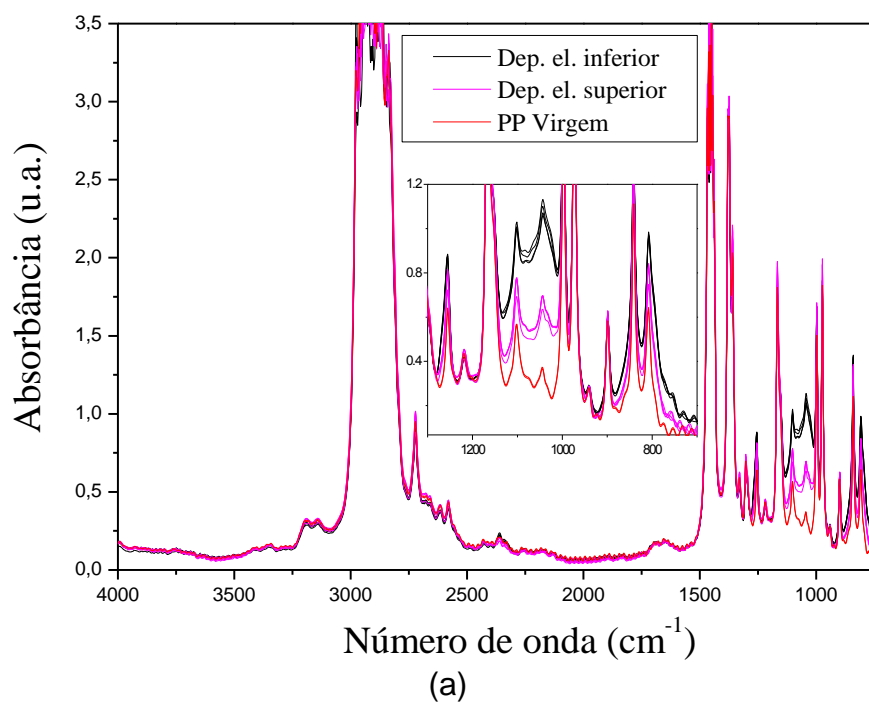


Figura 23: Espectros FTIR do PP contendo o filme depositado no eletrodo inferior e superior (a) e resultado da subtração de espectros do PP virgem dos espectros das amostras cobertas (b).

A partir da subtração dos espectros adquiridos do PP não exposto ao plasma dos espectros das amostras que foram recobertas (Figura 23b), é possível observar a formação de grupos químicos característicos do silício, como o Si-O deformação axial na região de 1000 a 1110 cm^{-1} e Si-CH₃ deformação angular simétrica na região de 1255 a 1270 cm^{-1} ^{50, 51}. A partir dos espectros obtidos para as amostras depositadas no eletrodo superior do reator de plasma, pode-se observar uma menor intensidade das bandas muito provavelmente devido a menor espessura destas amostras (Figura 23b). Considerando-se tais espectros pode-se afirmar que os filmes são organossilicones devido à presença de grupos metil, formando funcional metilsilil, com um esqueleto inorgânico (Si-O-Si).

Com relação ao efeito fotoprotetor, cujos resultados são obtidos a partir da análise da absorvância de grupos carbonila, mostrada na Figura 24 em função do tempo de irradiação, não foi obtida fotoproteção para as amostras tratadas ocorrendo até uma maior degradação das amostras tratadas. Todavia, apesar da sobreposição da dispersão de valores obtidos observa-se uma tendência de maior formação de carbonilas para as amostras depositadas no eletrodo superior.

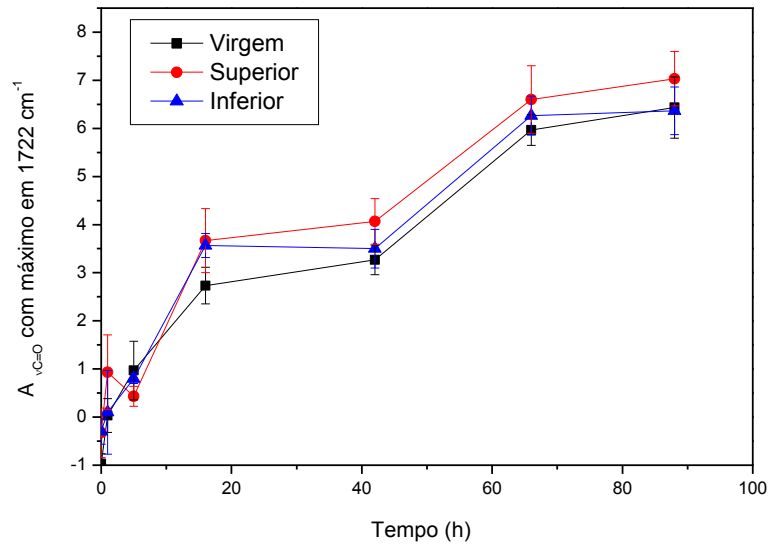


Figura 24: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para a amostra de PP sem deposição e com deposição a 80 W e 30 min realizada no eletrodo inferior e no superior.

A partir dos resultados discutidos anteriormente, decidiu-se utilizar apenas o eletrodo inferior para as deposições.

4.1.2 Utilização de detergente especial na limpeza das amostras

No início dos trabalhos experimentais, os primeiros testes de deposição geraram amostras de PP cobertas com filmes que foram submetidos à fotodegradação sem apresentar efeito fotoprotetor. Devido à baixa eficiência fotoprotetiva observada para os filmes depositados, suspeitou-se de interferência de contaminantes na superfície do PP e decidiu-se por um procedimento de limpeza anterior à deposição. O uso do detergente especial e o protocolo de limpeza com ultrassom, retira as impurezas da superfície do filme, tornando a superfície mais suscetível ao ataque dos radicais formados no plasma, gerando um filme mais aderido à superfície do PP, garantindo seus efeitos sobre a superfície do polipropileno.

4.1.3 Análise da absorção UV das amostras depositadas e virgens

Analisando-se a Figura 25, que mostra o espectro na região UV para amostras virgens e recobertas com filmes, observa-se que as amostras recobertas têm uma absorção maior que as não-tratadas. Destaca-se que o espectro de UV foi utilizado para verificar a absorção do PP com o filme depositado em relação ao PP sem deposição não se atendo aos grupos químicos responsáveis por esta absorção, pois se verifica que a maior absorção do UV se dá praticamente em todo espectro analisado. O detalhe na Figura 19 ilustra mais claramente esta diferença.

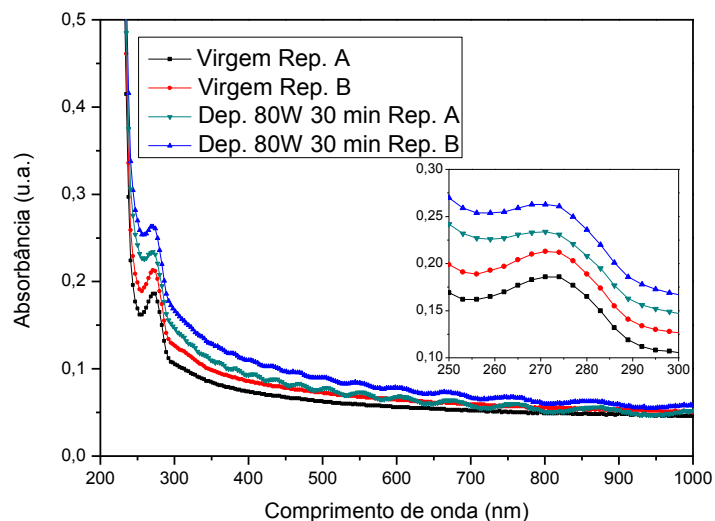


Figura 25: Absorbância de UV das amostras não tratadas VA e VB e recobertas com filmes A e B.

Percebe-se uma diferença de absorção das amostras depositadas das não depositadas, justificando a fotoproteção das amostras depositadas.

A Figura 26 mostra a evolução temporal da absorbância de grupos carbonila por FTIR, para a amostra como-recebida e a exposta ao plasma. Nota-se ligeira diminuição (15% no tempo de 174h de degradação) na formação de carbonilas para a amostra recoberta, especialmente para os maiores tempos de irradiação,

demonstrando o efeito protetor do filme. Este resultado pode ser atribuído à maior absorvância de radiação ultravioleta detectada na amostra revestida (Figura 25).

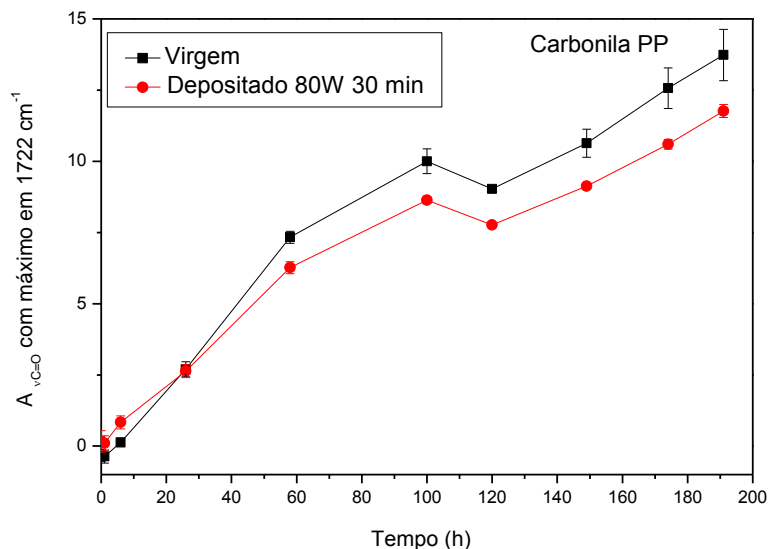


Figura 26: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 80 W por 30 min, fixadas no eletrodo inferior.

4.1.4 Comparação da fotoproteção em relação à posição no eletrodo

Amostras foram preparadas na mesma condição reportada na seção anterior (80 W, 30min), mas posicionando-as em pontos específicos do eletrodo para investigar se este parâmetro afeta a deposição do filme. A posição das amostras e suas denominações estão demonstradas na Figura 21.

A Figura 27 mostra a evolução temporal de grupos carbonila para tais amostras. A ampliação mostrada à direita é relativa ao tempo de 100 horas. A dispersão dos resultados mostra que não há como se fazer uma relação direta entre a posição do eletrodo e o efeito protetor produzido pelos filmes depositados nas posições distintas do eletrodo.

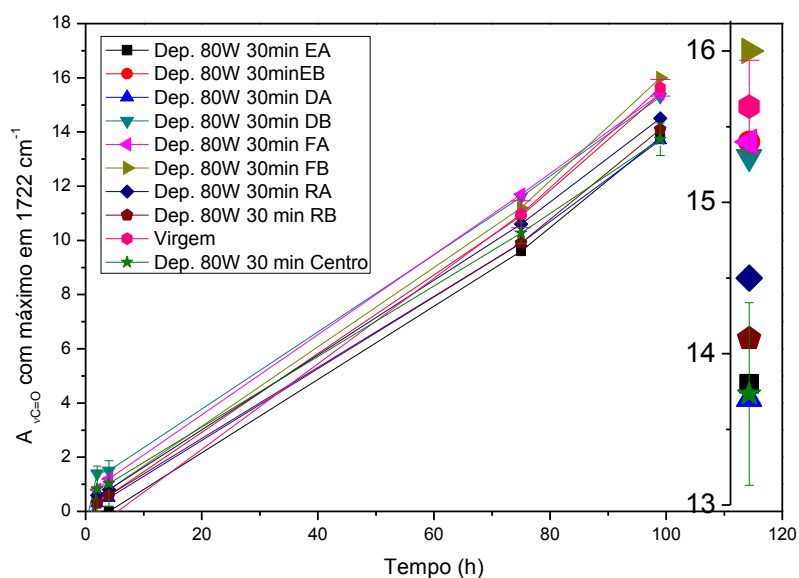


Figura 27: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para amostras preparadas em diferentes posições no eletrodo. Ampliação à direita é relativa ao tempo de 100 horas de exposição.

4.2 Caracterização - Fotodegradação

4.2.1 Método de acompanhamento da fotodegradação

Como as degradações foram realizadas em condições ambientais, houve variação de temperatura entre os diferentes dias em que foram conduzidos os experimentos, por isso, toda amostra coberta foi degradada em triplicata, junto a uma amostra não coberta, chamada neste trabalho de virgem, também em triplicata. Deste modo tem-se sempre o comportamento relativo do PP coberto com filmes organossilicones em relação ao PP virgem. Esta comparação minimiza o efeito da variação da temperatura ambiente nos resultados. A variação na concentração de grupos carbonilas nas amostras virgens está exposta na Figura 28. Estas fotodegradações ocorreram em dias e horários diferentes, e portanto em temperaturas diferentes.

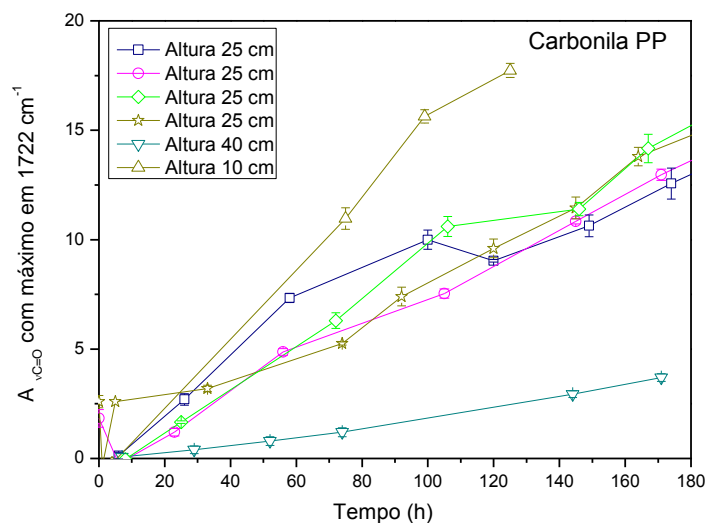


Figura 28: Evolução temporal da absorvância de grupos carbonila da fotodegradação das amostras de PP como-recebidas (virgens) em diferentes dias. O efeito da altura da lâmpada na taxa de formação de grupos carbonila também é demonstrado.

Pode-se observar que a altura das lâmpadas em relação à amostra influencia na formação de carbonilas durante a fotodegradação, pois a energia incidente é função direta da distância entre as amostras e as lâmpadas.

4.2.2 Degradação do polipropileno

A fotodegradação do PP apresenta variação em duas áreas principais no espectro de FTIR, na região de estiramento da carbonila, entre 1650 e 1800 cm^{-1} , e hidroxila, entre 3050 e 3600 cm^{-1} , conforme se observa na Figura 29, e por conveniência os resultados serão apresentados focados nestas duas regiões.

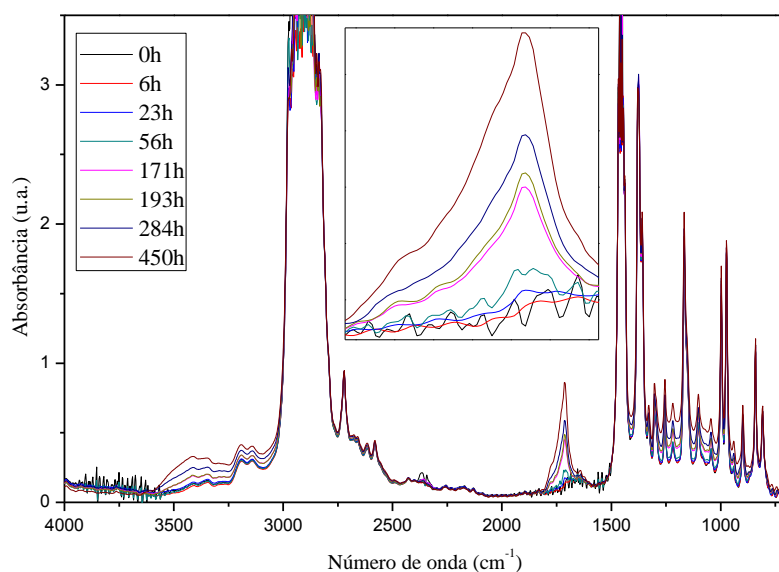


Figura 29: Espectros na região do infravermelho do polipropileno em vários tempos de fotodegradação.

4.2.3 Novas condições experimentais para fotodegradação

Com o intuito de melhorar a homogeneidade da incidência da luz, foi alterada a distância em que as lâmpadas estavam em relação às amostras, distanciando-se as lâmpadas das amostras de 25 cm para 40 cm. Os testes realizados nestas condições estão apresentados no fluxograma da Figura 22. Com as novas condições, observou-se um maior tempo para que os resultados de fotodegradação das amostras tratadas se diferenciasssem dos obtidos nas amostras como-recebidas de 25h para 88h. Inicialmente as amostras recobertas apresentam níveis mais altos de degradação em torno de 0,5 áreas de absorbância, porém a cinética de degradação, observada pela inclinação da reta obtida pelos resultados de absorbância de degradação, é mais lenta que nas amostras virgens.

Como as condições da caixa de fotodegradação foram alteradas, aproximando as lâmpadas das amostras e recobrando-se as paredes da caixa com papel alumínio, fez-se necessário um teste para determinar a melhor posição das amostras dentro

da caixa, para que se tivesse uma variação mínima entre as amostras. Desta forma, determinou-se também a localização em que a degradação é mais rápida (Figura 18).

Foram realizados experimentos de degradação das amostras virgens nas posições representadas pelo esquema na Figura 18. As amostras do fundo sofreram maior degradação em relação às amostras colocadas no centro e na frente, indicando que a melhor posição das amostras para uma fotodegradação rápida é no fundo da caixa (Figura 30).

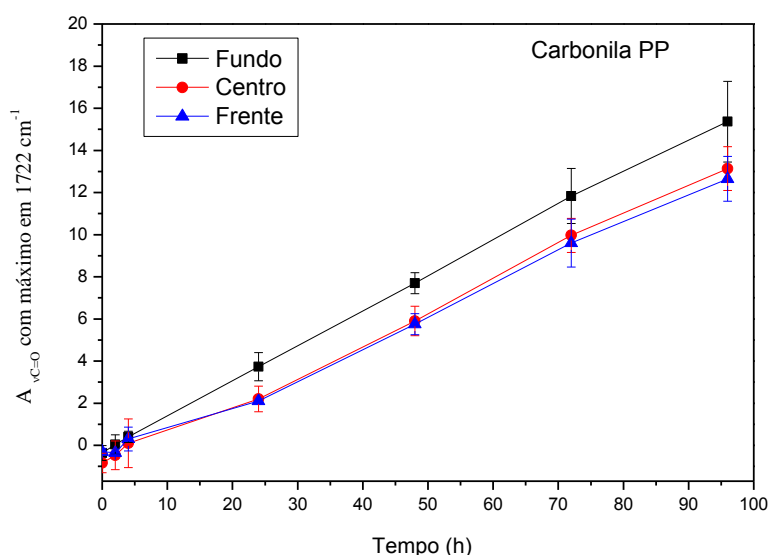


Figura 30: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila em relação à posição das amostras na caixa de fotodegradação, amostras à frente da caixa (azul) no centro (vermelho) e no fundo (preto).

Analisando-se as diferentes amostras, verificou-se que as que estavam no meio sofreram maior degradação em relação às amostras colocadas à esquerda e à direita, indicando que a melhor posição das amostras para uma fotodegradação rápida é no meio da caixa (Figura 31).

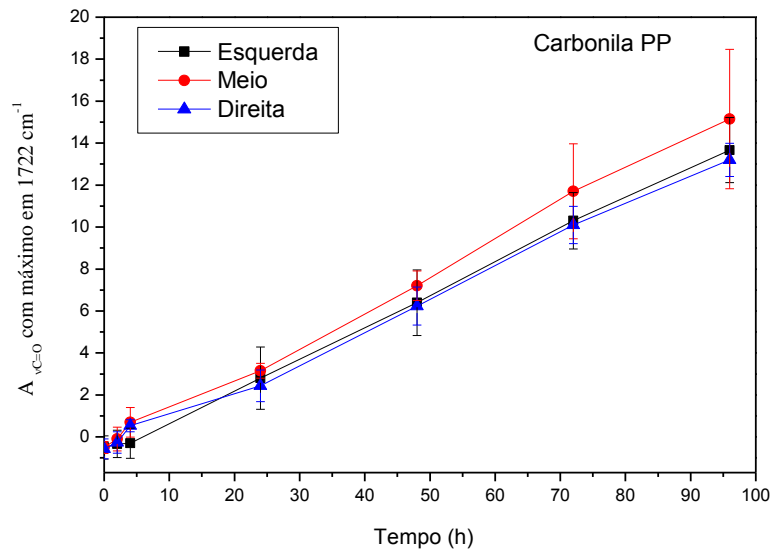


Figura 31: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila em relação à posição das amostras na caixa de fotodegradação, amostras à direita da caixa (azul) no meio (vermelho) e à esquerda (preto).

4.3 Fotoproteção dos filmes finos Organossilicones

4.3.1 Tempo de deposição em relação à fotoproteção

Outra variável estudada para avaliar a influência da deposição sobre o efeito fotoprotetivo foi o tempo de deposição. Na Figura 32 são apresentados os resultados da evolução na concentração de carbonilas para os filmes tratado e virgem. Nota-se diferença significativa na cinética de formação (38% menos absorbância de carbonila em relação as amostras virgens no tempo de 450 h de degradação) e, portanto, no efeito fotoprotetivo produzido pelo filme, possivelmente pela maior espessura do filme formado e consequente maior absorção de UV apresentada na Figura 35.

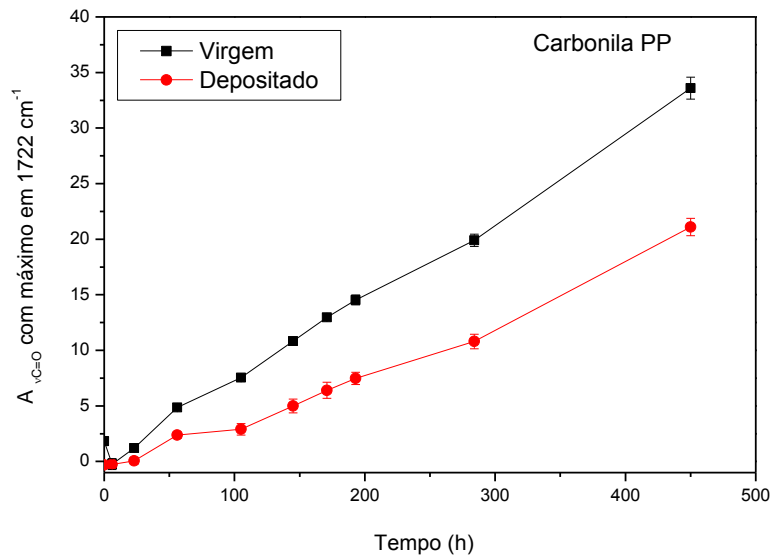
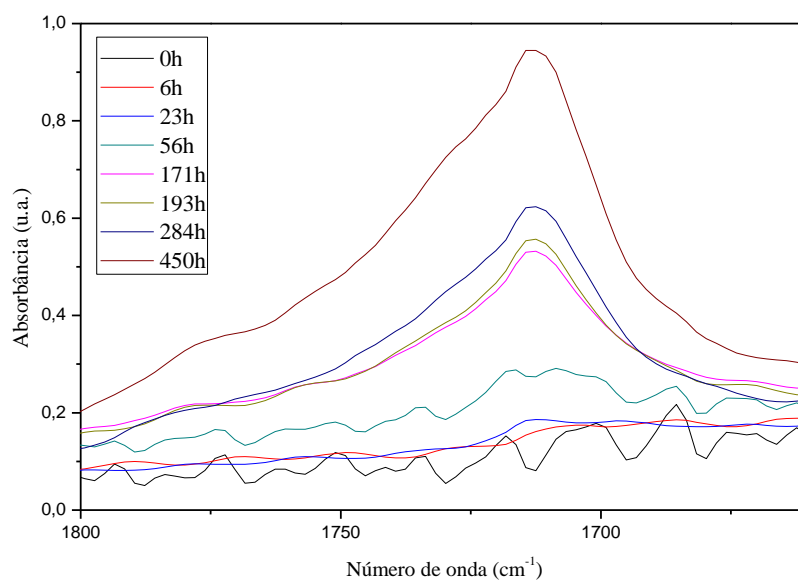
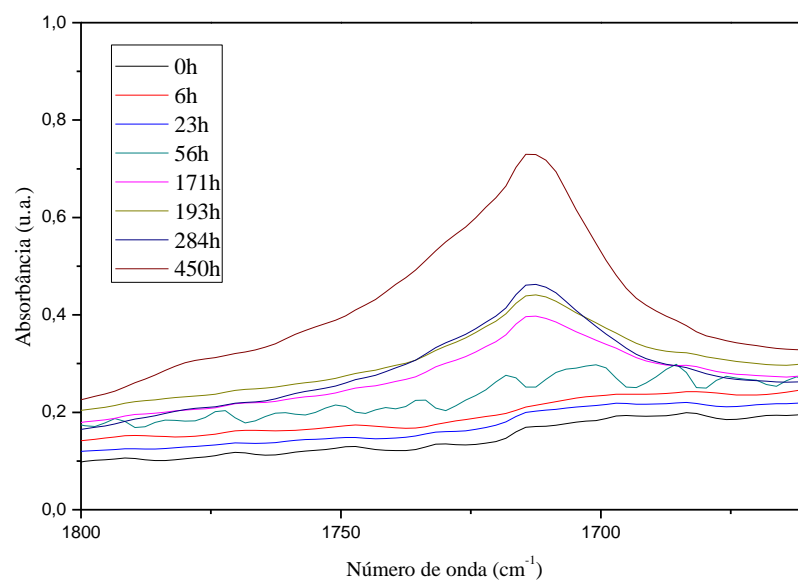


Figura 32: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 80 W em um período de 1 h.

A partir dos dados da Figura 32 pode-se afirmar que o filme produz um efeito pronunciado de proteção contra a fotodegradação, sendo a área de absorção de carbonila nestas amostras aproximadamente 50% menor que nas amostras virgens (Figura 33).



(a)



(b)

Figura 33: Comparação da evolução da carbonila pelos espectros da amostra virgem (a) e da amostra depositada a 80 W em 1h (b).

Apesar do efeito fotoprotetivo observado, as amostras expostas por uma hora ao

plasma apresentaram coloração amarelada, o que pode ser explicado pela formação de ligações Si-O-Si e Si-C⁴¹. Além do efeito no aspecto dos filmes, as amostras saíram encurvadas do reator devido ao maior tempo de exposição e, conseqüentemente, à maior temperatura do eletrodo durante o tratamento.

4.3.2 Variação da potência da descarga (100W e 120W)

Para verificação da influência da potência de excitação do plasma no efeito fotoprotetivo dos filmes, aumentou-se a potência transferida ao eletrodo. A Figura 34 mostra os resultados obtidos em que pode se constatar uma eficiência equivalente a obtida com o filme preparado com a menor potência (80 W). Conclui-se, portanto, que o aumento da potência não aumentou significativamente a fotoproteção.

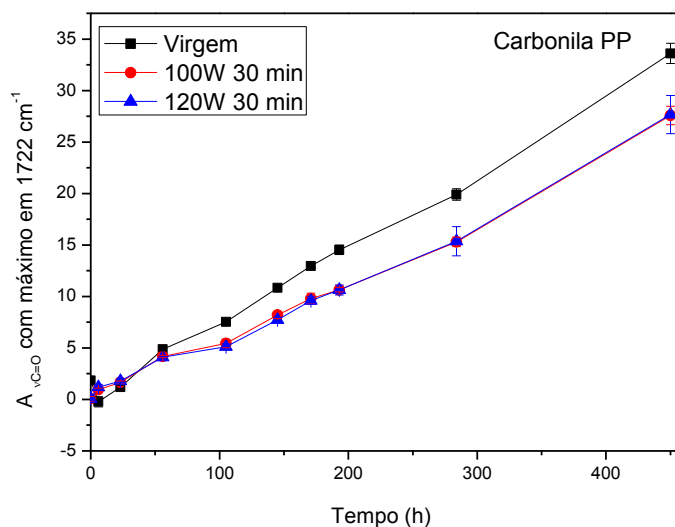


Figura 34: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas a 100 e 120 W em um período de 30 min.

4.3.3 Comparação das absorvâncias UV das amostras analisadas

Os espectros de absorção, apresentados na Figura 35, corroboram os resultados de

degradação. As amostras com maior absorbância em UV, apresentaram maior fotoproteção. Este efeito deve-se a maior capacidade de absorção de luz ultravioleta, pelo filme formado na superfície do polipropileno, diminuindo a passagem de radiação para o PP, conseqüentemente diminuindo a fotodegradação.

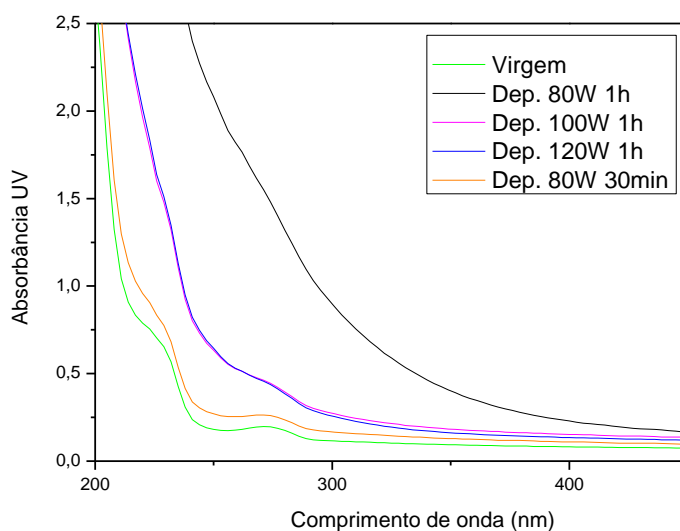


Figura 35: Absorbâncias UV das amostras depositadas com 80, 100 e 120 W com 1h de deposição. O espectro da amostra tratada em plasmas com 80 W por 30 minutos também é apresentado.

4.3.4 Teste de uso de suporte para deposição

Para que a deposição fosse realizada de forma simultânea nos dois lados da amostra, mantendo-a em menor contato com o eletrodo para não haver encurvamento, devido à temperatura do eletrodo, foi produzido um suporte que mantivesse a amostra com as duas faces expostas à deposição, e este suporte foi utilizado nas amostras demonstrado no organograma (Figura 19).

Na Figura 36 é possível observar que o filme depositado no PP no suporte e o filme depositado no PP sobre o eletrodo apresentaram resultados distintos, sendo que o filme colocado no suporte praticamente não apresentou efeito fotoprotetor. Isto pode ser explicado pela variação nas propriedades do plasma em função da distância

axial entre os eletrodos. Com a utilização do suporte as amostras foram afastadas do eletrodo polarizado, produzindo filmes com características distintas. Além, disto, o campo elétrico entre os eletrodos pode ter sido alterado pela presença do suporte.

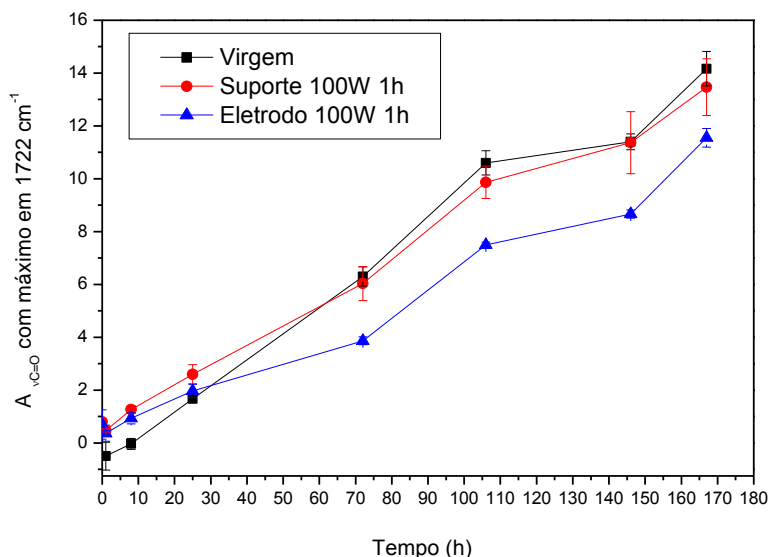


Figura 36: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 100 W em um período de 1 h fixado no eletrodo inferior e fixado em um suporte de amostras.

Concluiu-se que a deposição no suporte não apresentou resultados significativos, provavelmente porque a porção mais ativa do plasma fica na região mais próxima aos eletrodos, e, com o suporte, as amostras são afastadas desta região.

4.4 Resultados obtidos da segunda configuração de deposição

As deposições foram feitas para se verificar a interferência do tempo de deposição na fotoproteção, mas os resultados obtidos com as novas deposições não tiveram fotoproteção como os anteriormente obtidos. Este fato está relacionado à mudança promovida no equipamento de plasma, devido a substituição da bomba de vácuo,

relatada anteriormente. A diminuição significativa na pressão de trabalho aumenta o livre caminho médio das espécies do gás que podem adquirir mais energia do campo elétrico. De uma forma geral, aumenta-se a energia e concentração médias de espécies ativadas no gás. O filme depositado nestas condições pode ser mais espesso e tensionado que o obtido anteriormente. A probabilidade de descolamento do filme do substrato cresce, fator que pode explicar a menor fotoproteção fornecida ao PP. Esta suposição é confirmada pelas micrografias destas amostras apresentadas na Figura 37.

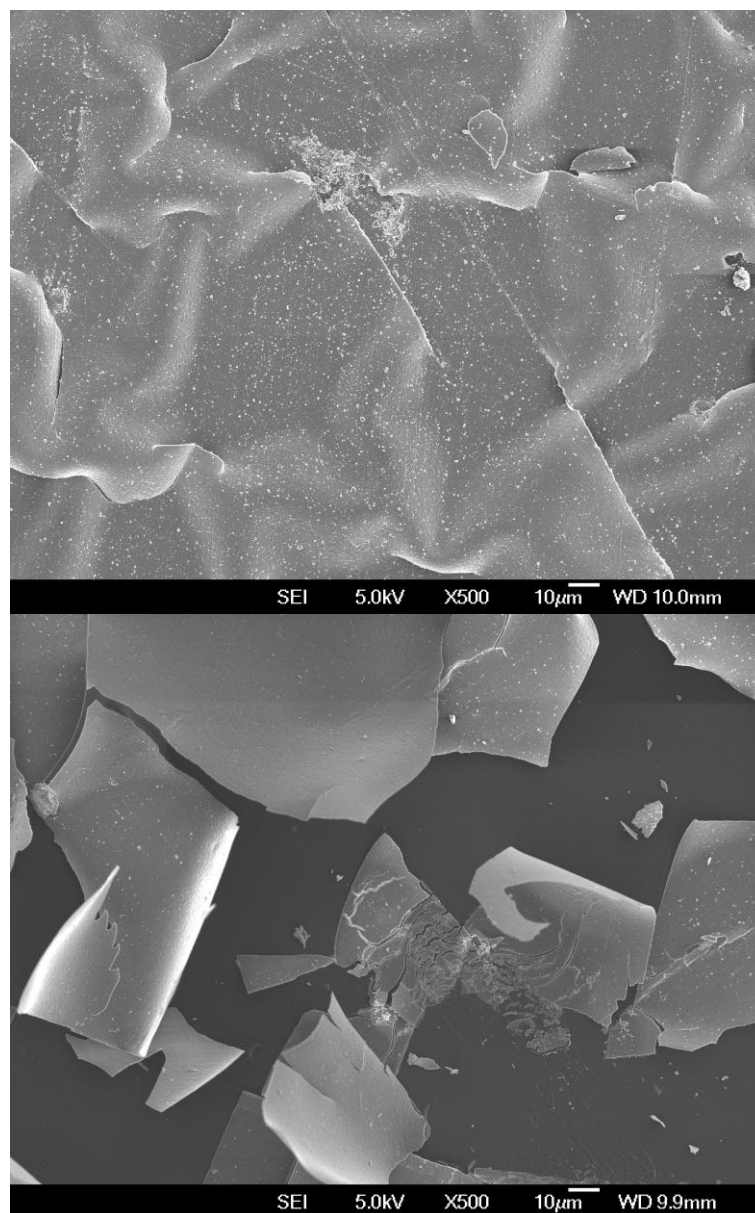


Figura 37: Micrografia dos filmes depositados por 20 min em duas regiões distintas da mesma amostra.

Como o aumento na espessura da camada depositada aumenta a tensão interna, o filme se desprende do substrato por trincamento. A partir desta constatação, novas deposições foram realizadas para se identificar em qual tempo de deposição se obteria uma camada estável e com a mesma fotoproteção produzida na primeira

série de experimentos. Novas deposições foram conduzidas com 5, 9, 12, 15 e 20 min de exposição, tempos relativamente menores que os anteriormente empregados. Esta escolha se justifica pelo fato da diminuição na pressão de trabalho ativar o plasma, aumentando sua taxa de deposição. Neste sentido, uma redução na espessura e, conseqüentemente na tensão interna, pode ser diretamente obtida diminuindo-se o tempo de exposição ao plasma. Os resultados obtidos nestes experimentos são descritos abaixo.

4.4.1 Deposição de 5 minutos

As amostras de PP foram expostas por 5 min ao plasma de deposição para verificar se este tempo era suficiente para a formação de um filme que possuísse uma capacidade fotoprotetiva.

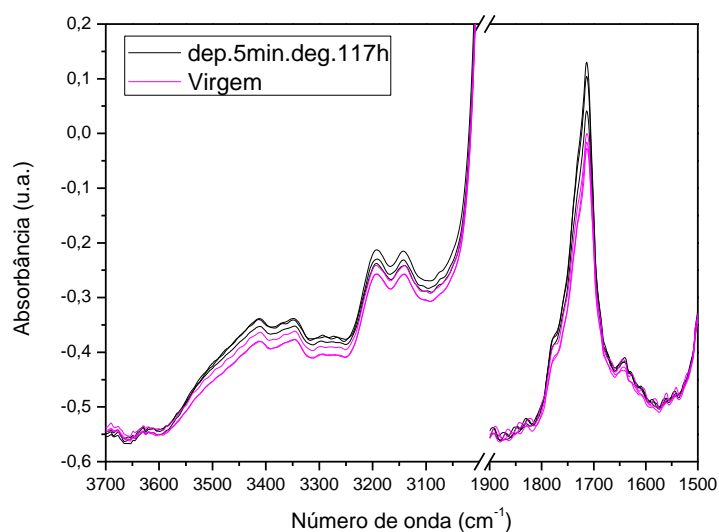


Figura 38: Espectro na região do infravermelho, na região da carbonila, para o filme depositado em 5 min.

De acordo com os resultados da Figura 38, nota-se visualmente pela diferença de

absorção, que o tratamento por 5 min não apresentou efeito de fotoproteção. Ao contrário, houve aumento na formação de carbonila em relação à amostra como-recebida durante a degradação. Devido ao reduzido tempo de deposição a incidência de espécies carregadas na superfície do PP nos instantes iniciais da deposição pode ter levado a quebra de ligações e formação de radicais no substrato, normalmente obtida em todas as condições de tratamento. Este fato, aliado à formação de uma camada muito fina, que não inibe de forma efetiva a permeação de oxigênio e não absorve a radiação UV, acelera a degradação do PP.

4.4.2 Deposição de 9 e 12 minutos

Uma vez determinado que o filme preparado por 5 min não promoveu proteção, foram realizadas novas deposições com tempos de 9 e 12 min.

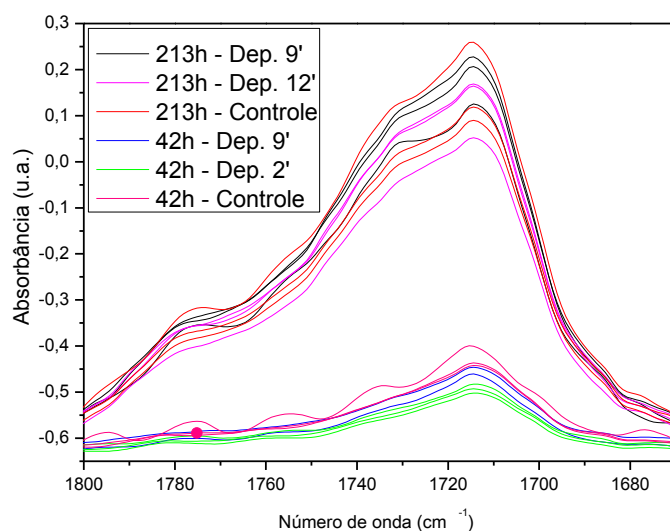


Figura 39: Espectro na região do infravermelho na região da carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 9 e 12 min e degradadas com 42h e 213h.

Para baixos tempos de irradiação com luz UV observou-se uma tendência de

redução na formação de grupos carbonila nas amostras tratadas em relação às não tratadas, como mostrado na Figura 39. Todavia, após 42 h de degradação esta tendência não se confirmou e em tempos maiores as amostras recobertas apresentaram resultados similares aos obtidos nas amostras como-recebidas (Figura 40).

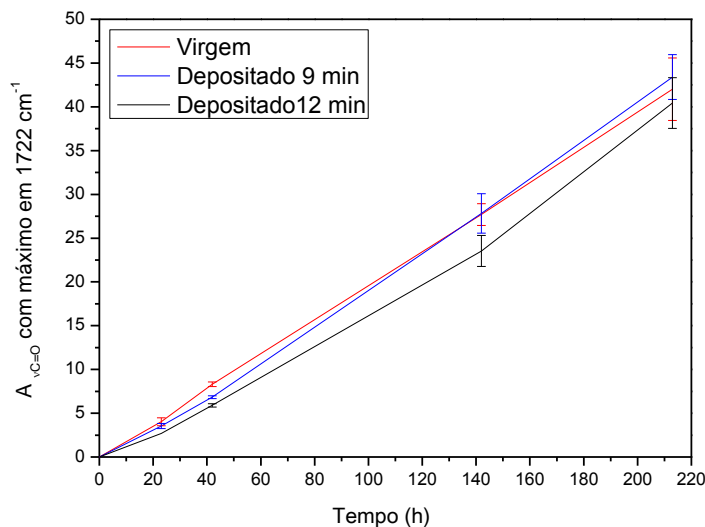


Figura 40: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 9 e 12 min.

Este comportamento pode estar relacionado à ainda reduzida espessura da camada organossilicone formada nestas condições.

4.4.3 Deposição de 15 e 20 minutos

A Figura 41 mostra os espectros de infravermelho das amostras que foram expostas por 15 e 20 minutos ao plasma de deposição. Um maior tempo de deposição foi necessária para que se verificasse uma maior fotoproteção como demonstrado abaixo:

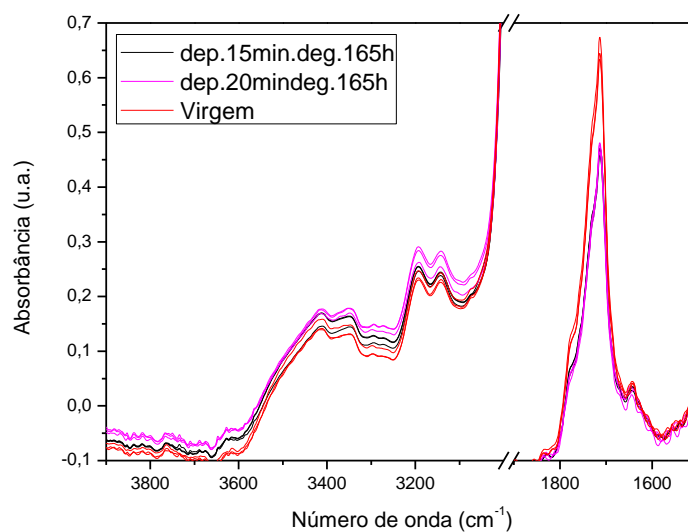


Figura 41: Espectro na região do infravermelho da região da carbonila e hidroxila das amostras depositadas 15 e 20 min e degradadas 165h.

A deposição de 15 min foi a que apresentou a melhor fotoproteção, como verificado pela menor formação de carbonila das amostras depositadas apresentadas na Figura 42.

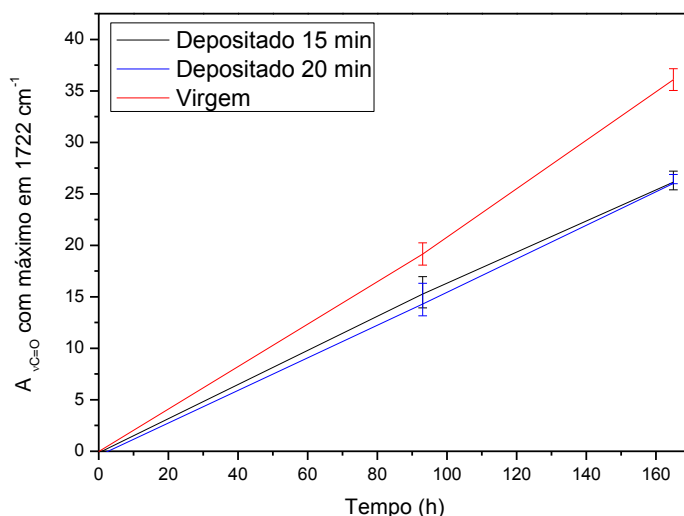


Figura 42: Evolução temporal na concentração de grupos carbonila para as amostras de PP como-recebidas e recobertas com filme depositado em plasmas de 15 e 20 min.

Embora as amostras preparadas por 20 min tenham apresentado fotoproteção semelhante às tratadas por 15 min, conforme resultados das Figura 41 e Figura 42, elas apresentaram descolamento parcial da camada depositada, o que não ocorreu com as amostras tratadas por 15 min, desta forma, a condição de deposição com tempo de 15 min foi considerada como ótima para esta configuração do sistema.

4.4.4 Deposição dois lados das amostras

Com o intuito de verificar se o recobrimento das duas faces da amostra de PP afetaria a sua fotodegradação, dois procedimentos de deposição foram conduzidos de forma subsequente, cada com duração de 15 min, em ambas as superfícies. Os resultados de fotodegradação foram similares aos anteriormente relatados indicando que tal procedimento não produziu melhorias. Isto pode ter ocorrido devido pela degradação da camada que foi depositada na primeira face, quando a mesma ficou em contato com o eletrodo, que se aquece durante a deposição.

4.5 Análise perfilométrica

Foram realizadas análises de perfilometria, tanto de espessura como de rugosidade, das amostras depositadas com a segunda configuração.

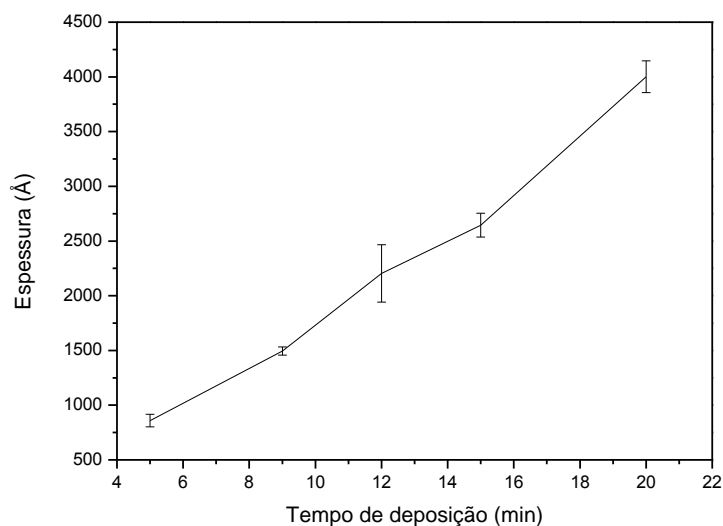


Figura 43: Evolução da espessura conforme o aumento do tempo de deposição na segunda configuração.

Conforme observado na Figura 43, percebe-se claramente que com o aumento do tempo de deposição aumenta-se proporcionalmente a espessura do filme formado, que interfere diretamente na sua atuação como foto protetor, devido à maior absorção de radiação UV e maior efeito de barreira para a difusão do oxigênio atmosférico. Quando a espessura do filme é maior, percebe-se que a fotoproteção é maior, mas a partir de 20 min o filme fica tensionado e acaba trincando formando rachaduras (Figura 37), que fazem com que deposições com tempos maiores sejam inviáveis.

A rugosidade também foi analisada, para verificar a variação com o aumento do tempo da deposição (Figura 44).

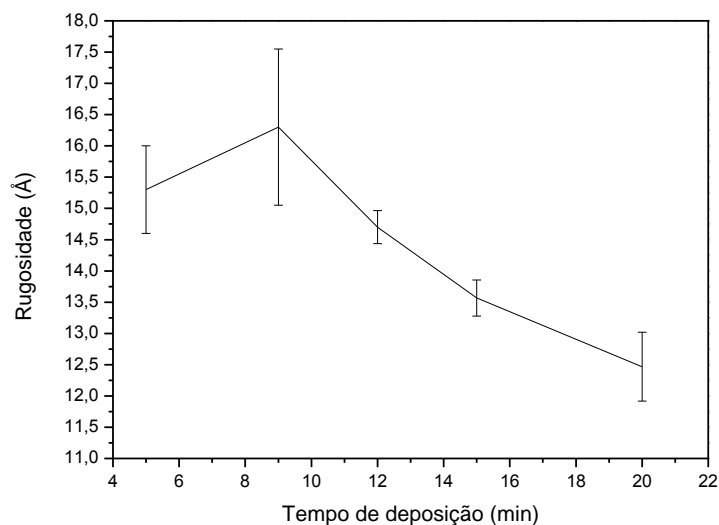


Figura 44: Rugosidade do filme depositado em vários tempos de deposição da segunda configuração.

Com relação à rugosidade, a superfície apresenta pouca rugosidade e a variação da mesma ao longo de toda a superfície do filme é praticamente constante, apresentando desvios padrões menores que 4% em relação ao valor médio, com exceção do tempo de deposição de 9 min. Percebe-se também que quanto maior o tempo de deposição menor a rugosidade.

4.6 Análise morfológica

Para verificar se houve variação morfológica dos filmes finos em função das condições de deposição ou da exposição à fotodegradação, micrografias das superfícies foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas em amostras depositadas por 9 e 5 minutos estão expostas na Figura 45. Em aumentos menores, de 500 e 5.000 vezes, é possível observar que com menores tempos de deposição, os filmes organossilicones apresentam boa uniformidade e baixa ocorrência de descontinuidades. Em maiores aumentos, de

30.000 e 200.000 vezes, observa-se que o filme é constituído por esferas de dimensão nanométrica, aglomeradas na formação de um filme. A monocamada aparenta forte adesão ao polipropileno, provavelmente de natureza covalente, conforme pode-se observar nos maiores aumentos da Figura 45.

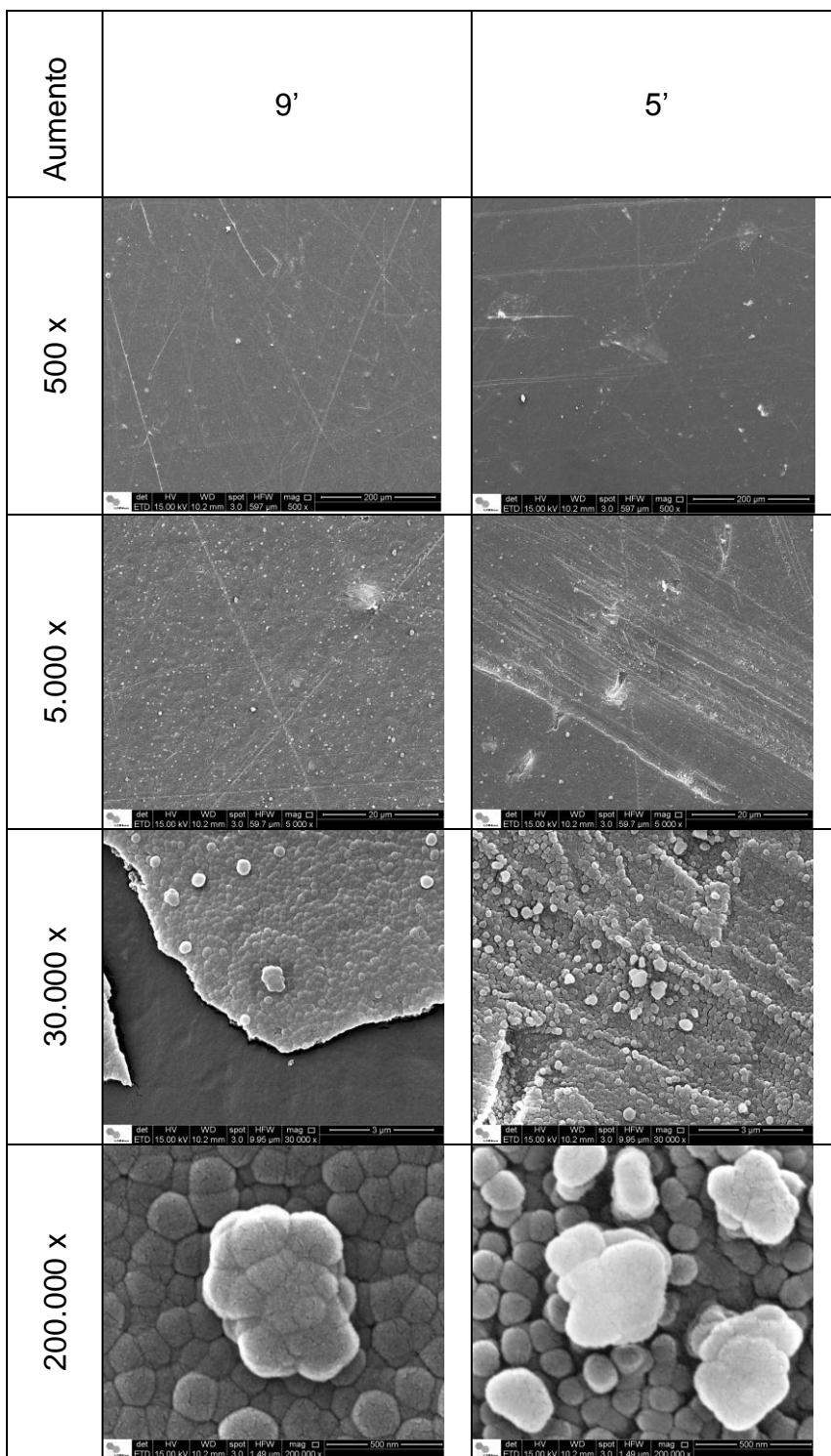


Figura 45: Micrografias em diferentes ampliações de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos de organossilicones, em diferentes tempos de deposição.

A micrografia da Figura 46 foi obtida a partir da lateral da amostra, que passou por corte à temperatura ambiente. Estas condições não podem ser usadas para avaliação de morfologia devido à deformação elástica ocasionada pelo corte, porém é possível obter a informação da forte adesão do filme *organosilicone* à superfície do polipropileno. A espessura observada para o filme depositado sobre o polipropileno, da Figura 46, está entre 100 e 150 nm.

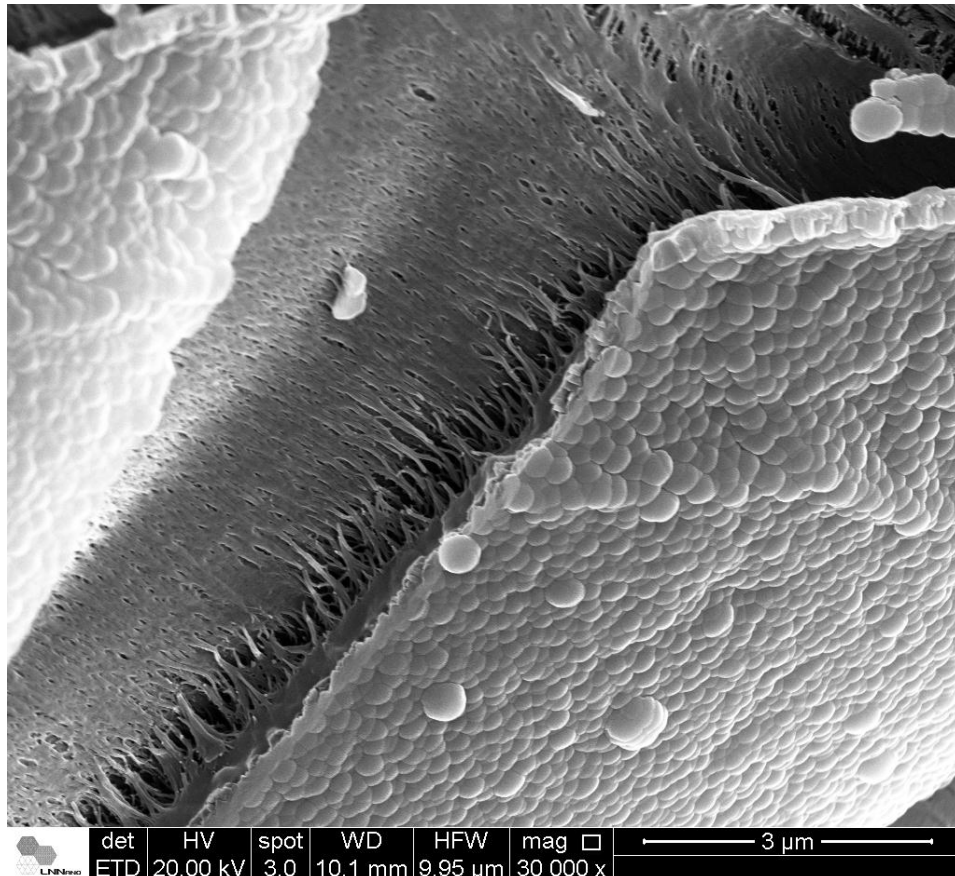


Figura 46: Micrografias de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos organosilicones, na região de deformação plástica causada pelo corte da amostra.

As micrografias obtidas a partir das amostras depositadas por 9, 12 e 15 minutos apresentaram maior ocorrência de discontinuidades, em relação aos menores tempos de deposição, provavelmente devido às tensões oriundas do aumento de espessura da amostra. Outra informação obtida da Figura 47 é que, apesar das

tensões que originaram as descontinuidades, a morfologia do filme organosilicone no aumento de 200.000 vezes é a mesma para 9 e 12 minutos de deposição, sendo que para os filmes com 15 minutos de deposição se observam fissuras nas partículas .

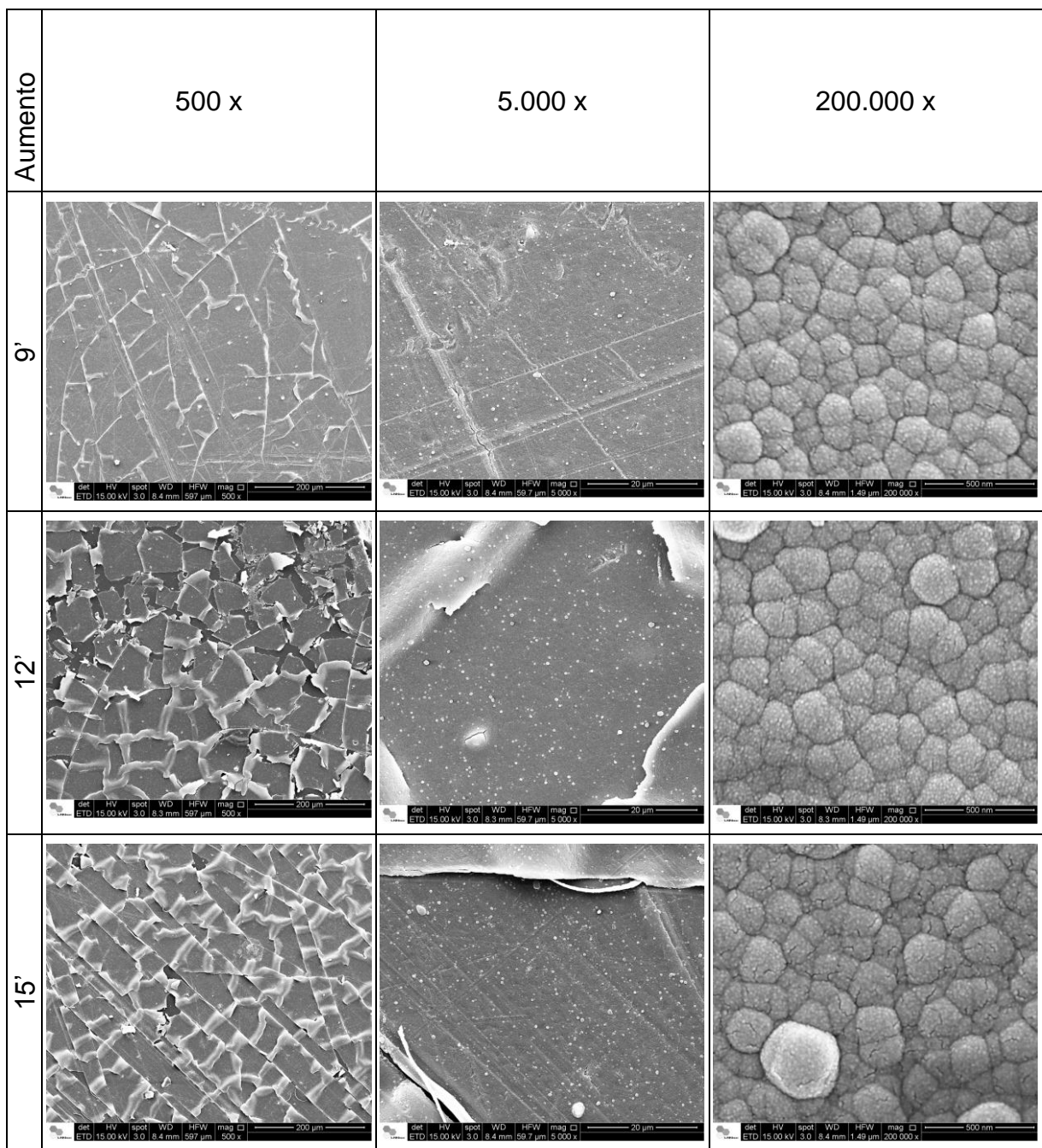


Figura 47: Micrografias em diferentes ampliações de amostras de polipropileno cobertas por filmes finos de organossilicone, em diferentes tempos de deposição.

5 SUGESTÃO DE ETAPAS POSTERIORES

Os esforços de pesquisa nesta dissertação apontaram uma série de possibilidades de pesquisa na área de cobertura de materiais poliméricos com filmes finos de organossilicone que não puderam ser continuadas. Esta seção tem a função de indicar e sugerir possibilidades de continuação desta pesquisa.

1. A morfologia dos filmes finos mostraram alguma variação em função das condições de deposição. Em algumas das condições de deposição observou-se descolamento dos filmes finos formados, enquanto em outras micrografias observou-se forte adesão dos filmes finos ao substrato de polipropileno. A proteção do substrato poderia ser mais eficiente se fosse encontrada a condição para deposição que favorecesse o crescimento do filme, sem a formação de descontinuidades. E algumas possibilidades são:

- ▶ Testar deposições com menores potências e tempos maiores;
- ▶ Conseguir condições que permitam deposições com tempos maiores sem deformar o substrato;
- ▶ Variar a pressão do oxigênio para obter melhores resultados;
- ▶ Variar a pressão de fundo para testar novas condições.

2. Outra vertente de pesquisa que poderia ser continuada seria a tentativa de deposição de filmes a pressão atmosférica, o que potencializaria a aplicação da técnica. Com a aplicação a pressão atmosférica, a proteção a substratos poliméricos poderia ser aplicada in-line com a extrusão de tubos, perfilados e quaisquer outros materiais processados de maneira contínua.

3. Uma vez estabelecida uma condição de deposição para proteger o substrato polimérico da fotodegradação, testes em condições de degradação ambiental poderiam ser feitos para avaliar o comportamento em condições mais brandas, porém mais aproximadas da aplicação tecnológica.

6 CONCLUSÕES

Variando-se somente a potência e o tempo de deposição, percebeu-se que a potência que melhor apresentou proteção contra a fotodegradação foi a 80 W e o melhor tempo de deposição seria de 1 h se não houvesse o inconveniente das amostras ficarem amareladas e se deformarem.

Com relação à deposição de filmes finos, observou-se que a deposição no eletrodo superior se mostrou ineficiente em relação à deposição, devido, principalmente, a fonte de radiofrequência estar ligada no eletrodo inferior que direciona o plasma no sentido do eletrodo inferior e ao fluxo dos gases de plasma que são forçados na direção oposta ao eletrodo por causa do vácuo gerado. Observou-se também que a posição das amostras no eletrodo inferior não afeta significativamente a eficiência da fotoproteção.

Com relação à caixa de fotodegradação, observou-se que o acompanhamento de amostras virgens, como controle, é um procedimento adequado para minimizar a falta de controle da temperatura ambiente.

Em nova configuração de deposição, conseguiu-se tempos menores de deposições com pressões menores, devido a aceleração de formação de espécies reativas e consequente maior densidade de deposição.

Foi observado que filmes depositados a partir de plasmas de HMDSO e O₂ resultam em proteção contra a degradação do PP mediante radiação com UV. A efetividade da proteção foi observada depender das condições de deposição do filme. De uma forma geral, o aumento na potência não produz, além de 80 W, melhora significativa nas propriedades fotoprotetivas dos filmes. Como a ação como uma barreira contra a radiação UV depende da espessura filmes mais espessos deveriam ter produzidos os melhores resultados, todavia, o aumento no tempo de deposição promoveu descolamento das amostras. Assim, a condição de deposição com 15 minutos foi a

que demonstrou os melhores resultados. Bons resultados também foram obtidos para os filmes depositados com 80 W e 1h na condição de maior pressão de base. Todavia, as superfícies ficaram amareladas e encurvadas, fatores que representam problemas para a aplicação visada aqui.

É interessante ressaltar que muito embora haja trincamento dos filmes em todas as condições observadas, ainda assim foi produzida a proteção. Isto significa que se as condições de deposição forem ajustadas para produzir filmes sem trincas, resultados ainda melhores podem ser obtidos.

Outro fator que deve ser considerado sobre as rachaduras nos filmes é se estas ocorrem devido à tensão interna gerada nestas camadas ou se este fato é resultado da deposição de um filme relativamente rígido sobre um substrato flexível. Mediante deformações produzidas no substrato flexível, o filme poderia ser fragmentado.

Finalmente deve-se considerar aqui que a limpeza produza nas amostras em plasmas de oxigênio antes das deposições por si pode gerar defeitos na superfície do PP que podem induzir a fotodegradação. Em estudos futuros deve-se investigar o efeito deste tratamento a adesão do filme aos substratos como também no efeito de degradação mediante radiação UV.

REFERÊNCIAS

- 1 SENA NETO, A. R. **Resistência de linha de solda em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com talcos e fibra de vidro**. 2003. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 2 PETRY, A. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 3 MENDOZA, B. Total solar irradiance and climate. **Advances in Space Research**, México DF, v. 35, n. 5, p. 882-890, Out. 2004.
- 4 FRÖHLICH, C. Total solar irradiance variations since 1978. **Advances in Space Research**, Switzerland, v. 29, n.10, p. 1409-1416, 2002.
- 5 DE PAOLI, M. A. A foto-oxidação da borracha de butadieno. **Química Nova**, São Paulo, p. 140, out. 1983.
- 6 ECHER, M. P. S.; MARTINS, F.R.; PEREIRA, E.B. A importância dos dados de cobertura de nuvens e de sua variabilidade: metodologias para aquisição de dados. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 341-352, 2006.
- 7 PEDUZZI, L. O. Q. **Evolução dos conceitos da física**: do átomo grego ao átomo de Bohr. Santa Catarina: [s.n.], 2008. p. 178-192. Disponível em: <http://www.lantec.ufsc.br/fisica/textos_hipermedia/tex3-evol%20jul15.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- 8 CARLSSON, D. J. et al. The photodegradation of polypropylene. IV. UV stabilizer decomposition. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 22, n. 8, p. 2217-2228, Aug. 1978.
- 9 AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. **Polímeros**, São Carlos v. 2, n. 3, jul./set. 1992.
- 10 DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2009. p. 57.

-
- 11 DEFINITIONS of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials: IUPAC Recommendations 2003. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 76, n. 4, p. 889-906, 2004.
- 12 WALDMAN, W. R. **Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS**. 2006. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
- 13 OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. 2008. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Faculdade de Agronomia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 14 DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2009. p. 55.
- 15 LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, Guarapuava, v. 4, n. 2, p. 17, maio/ago. 2008.
- 16 WALDMAN, W. R. **Interação entre processos degradativos na blenda de polipropileno e poliestireno compatibilizada com SBS**. 2006. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
- 17 JAKUBOWICZ, I.; ENEBRO, J. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. **Polymer Degradation and Stability**, Barking, v. 97, n. 3, p. 316-321, Mar. 2012.
- 18 RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do polipropileno: um processo essencialmente heterogêneo. **Polímeros**, São Carlos, v. 7, n. 2, abr./jun. 1997.
- 19 NECHWATAL, A.; NICOLAI, M. Interactions between polypropylene and photochromic dyestuffs. **Polymer Degradation and Stability**, Barking, v. 96, p. 1648-1652, June 2011.
- 20 FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 674-680, mar. 2006.
- 21 DEFINITIONS of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials: IUPAC Recommendations 2003. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 76, n. 4, p. 889-906, 2004.

-
- 31 GARCIA, T.; BITTENCOURT, E. Plasma: tecnologia limpa. In: AMAZONIC GREEN MATERIALS MEETING, 3., 2010, Manaus. **Anais...** Manaus: UFAM, 2010. 10 f.
- 32 RANGEL, R. C. C. et al. Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films. In: RAZAVI, R. S. (Ed.). **Recent researches in corrosion evaluation and protection**. Rijeka: InTech, 2012. p. 91-116.
- 33 MORTAZAVI, S. H.; GHORANNEVISS, M.; SARI, A. H. Argon/hexamethyldisiloxane plasma effects on polypropylene film surface properties. **Journal of Fusion Energy**, New York, v. 29, n. 5, p. 499-502, 2010.
- 34 MAHLBERG, R. et al. Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Madison, v. 18, p. 283-297, Dec. 1997.
- 35 NECHWATAL, A.; NICOLAI, M. Interactions between polypropylene and photochromic dyestuffs. **Polymer Degradation and Stability**, Barking, v. 96, p. 1648-1652, June 2011.
- 36 HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Stuttgart, v. 208, p. 281-286, Aug. 2003.
- 37 BORER, B.; SONNENFELD, A.; ROHR, R. V. Influence of substrate temperature on morphology of SiO_x films deposited on particles by PECVD. **Surface & Coatings Technology**, Zurich, v. 201, p. 1757-1762, Mar. 2006.
- 38 KÖRNER, L.; SONNENFELD, A.; ROHR, R. V. Silicon oxide diffusion barrier coatings on polypropylene. **Thin solid films**, Zurich, v. 518, n. 17, p. 4840-4846, June 2010.
- 39 KIM, S. R. et al. Effects of argon and oxygen flow rate on water vapor barrier properties of silicon oxide coatings deposited on polyethylene terephthalate by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Seoul, v. 518, p. 1929-1934, July 2009.
- 40 LIN, T. Y. ; LEE, C. T. Organosilicon function of gas barrier films purely deposited by inductively coupled plasma chemical vapor deposition system. **Journal of Alloys and Compounds**, Taiwan, v. 542, p. 11-16, Nov. 2012.

-
- 41 SARMADI, A. M.; YING, T. H.; DENES, F. HMDSO-plasma modification of polypropylene fabrics. **European Polymer Journal**, Madison, v. 31, n. 9, p. 847-857, Sept. 1995.
- 42 PÉREZ, T. G. **Ativação de filme de hexametildisiloxano com o uso de plasma de baixa pressão e radiação UV**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- 43 FARAG, Z. R. et al. Deposition of thick polymer or inorganic layers with flame-retardant properties by combination of plasma and spray processes. **Surface & Coatings Technology**, Berlin, v. 228, p. 266-274, Apr. 2013.
- 44 PUROHIT, V. et al. Evidence of coexistence of micro and nanoporosity of organosilica polymeric films deposited on silicon by plasma deposition. **Materials Chemistry and Physics**, Vandoeuvre-les-Nancy, v. 141, p. 602-612, Sept. 2013.
- 45 THEELEN, M. et al. Localised plasma deposition of organosilicon layers on polymer substrates. **Surface & Coatings Technology**, Eindhoven, v. 211, p. 9-13, Oct. 2012.
- 46 Lopes, B. B.; Rangel, R. C. C.; Antonio, C. A.; Durrant, S. F.; Cruz, N. C.; Rangel, E. C. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: NEMECEK, J. (Ed.). **Nanoindentation in Materials Science**. [S.l.]: InTech, 2012. p. 179-202. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/nanoindentation-in-materials-science/mechanical-and-tribological-properties-of-plasma-deposited-a-c-h-si-o-films>>. Acesso em: 10 jun. 2013.
- 47 RANGEL, R. C. C.; Souza, M.E.P.; Schreiner, W.H. ; Freire, C.M.A.; Rangel, E.C; Cruz, N.C. Effect of the fluorination of DLC film on the corrosion protection of aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 204, n. 18-19, p. 3022-3028, Jun. 2010.
- 48 MARINS, N. M. et al. Degradação de polipropileno coberto com filmes finos depositados por plasma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, SP: ABPol, 2011.
- 49 RANGEL, R. C. C. et al. Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films. In: RAZAVI, R. S. (Ed.). **Recent researches in corrosion evaluation and protection**. Rijeka: InTech, 2012. p. 91-116.

-
- 50 BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Processos a plasma**: processos a plasma noutros laboratórios. Disponível em:
<http://www.plasma.inpe.br/LAP_Portal/LAP_Sítio/Texto/Processos_a_Plasma.htm>. Acesso em: 06 jun. 2013.
- 51 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

APÊNDICE A

Custos dos materiais para confecção da caixa de degradação

Tabela Erro! Apenas o documento principal.: Custos dos materiais obtidos por pesquisa em sites de venda de produtos.

| Quantidade de material | Custo (R\$) |
|--|---------------|
| 3 lâmpadas fluorescentes germicida 15W | 90,00 |
| 3 Reatores eletrônico 15/16W | 30,00 |
| 5 metros fio elétrico 4mm | 7,50 |
| 4 Plug macho | 14,00 |
| Extensão 3 tomadas | 16,50 |
| Ventoinha computador | 8,00 |
| Madeira compensado 15 mm | 77,00 |
| Total | 243,00 |