

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POLIPROPILENO RECICLADO PARA CONTATO COM  
ALIMENTO: *ETCHING* E DEPOSIÇÃO DE FILMES DE  
CARBONO AMORFO HIDROGENADO POR PLASMA**

Robert da Silva Paiva

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador(a): Sandra Andrea Cruz**

**\* bolsista CAPES**

**São Carlos-SP**

**2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Robert da Silva Paiva, realizada em 30/09/2020.

**Comissão Julgadora:**

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (UFSCar)

Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel (UNESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.  
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.



## Dedicatória

*Dedico este trabalho a três grandes mulheres da minha vida, a minha mãe, Maria Alves, por tudo que sou hoje como pessoa e por todas as vezes que me incentivou a sempre lutar e nunca desistir dos meus sonhos, a minha avó, Alzira Ferraz, por me abraçar e sempre estar ao meu lado, por me fazer chorar só de pensar no amor que sinto por você vó. Por fim, e não menos importante, a minha orientadora, Sandra Andrea Cruz, por contribuir com meu desenvolvimento profissional, pela incrível orientação, não tenho palavras para descrever o quão privilegiado sou pela orientadora que tive durante este ciclo. Agradeço por transcendermos o significado de orientador e orientando e, espero um dia ser um terço da pessoa que me ensinou tudo que sei. Obrigado, Prof. Doutora Sandra Andrea Cruz.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha família por me apoiarem até aqui e sempre me incentivarem a ir mais longe;

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, LabPol, por me abrirem as portas e me receberem com todo amor e carinho, obrigado, Priscila, Diane, Leticia, Iago, Isabelly, Vanessa, Lilian, Luiza e Maiza;

Aos meus amigos de longa data, Roger, Lorena, Carlos e Camila, vocês são minha família e eu nunca esquecerei vocês, amo vocês;

A Lorena, por ser essa mulher, pesquisadora, companheira de viagens e de perrengues, e acima de tudo, por ser a minha grande amiga, Obrigado Lorena por estar ao meu lado.

A Camila, por ser minha inspiração diária, por todos esses anos de amizade e por sempre me ajudar nos momentos de dificuldade, agradeço pelos momentos bons, pelo prazer de ter sua companhia em uma das viagens mais incríveis que já fiz. Obrigado minha amiga.

Aos amigos das reuniões de sexta, regadas a jogos e vinhos, Rafaela, Julia, Arthur, Ítalo e Igor;

Ao pessoal da famosa casinha, lugar aconchegante e cheio de histórias maravilhosas e pessoas incríveis que serão eternizados nesta dissertação e em meu coração, obrigado Ana Paula, Gabriel, Gabriel Y. e Karina;

Aos amigos de graduação e principalmente da Atom Jr., o primeiro amor da minha vida, obrigado Bruno, Julia V., Anna Laura, Caio Lobo e Caíque;

Agradeço a minha grande amiga, a pessoa que há anos nunca desistiu de mim e sempre esteve ao meu lado para tudo, nos momentos bons e ruins, não tenho palavras para agradecer a essa amizade incrível que temos, te amo muito Gabriela Walder, *my person*;

A minha amiga de longa data, a companheira do ensino médio e das lutas vencidas e dos choros de felicidades por cada conquista, agradeço por me apoiar e me fazer parte da sua família, obrigado Beatriz Domingos;

Agradeço a minha grande amiga, a minha companheira de casa, de viagens, de sofrimento da graduação, mas principalmente, companheira de vida Isabeli Cezarino, obrigado por tudo que você representa para mim, meu orgulho diário, estarei aqui para o que precisar;

Agradeço a pessoa que se tornou tão importante para mim, que já não vejo minha vida sem sua presença, já não tem sentido não pensar em nossa amizade a longo prazo, já não tem sentido eu não mandar mensagens ou não te ligar pelo menos uma vez na semana, meu porto seguro o Irmão que a vida me deu. Obrigado Patrick Conti, por me proporcionar o privilegio e honra da sua amizade;

Agradeço ao amigo que chegou recentemente em minha vida, e que parece que já estava nela há anos. Gustavo Ferreira, obrigado por fazer parte deste ciclo, e espero que fique para os próximos, obrigado por sempre me proporcionar momentos reflexivos e conversar maravilhosas;

A uma pessoa tão especial que me enche de orgulho todos os dias, Thaís Ferreira, obrigado por esses anos de amizade, por ser essa pessoa incrível e por sempre estar ao meu lado, te amo miga e espero sempre poder retribuir sua amizade com a mesma intensidade de recebo;

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos, por ser meu lar durante esses anos e por me proporcionar toda a vivencia incrível que tive durante a graduação e a pós-graduação;

Ao meus amigos de Zaragoza, Aléssia, Sr. Antônio, Débora e família, Lisangela e Magdalena e família, obrigado por me receberem de braços abertos e me proporcionarem os seis meses mais incríveis que pude viver;

A pessoa que me inspira felicidade, companheirismo e amizade, Luma Garcia, obrigado por essa linda amizade e por ser tão presente em minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 00

**Lista de Tabelas**

TABELA 4.2.1.1 Contaminantes estipulados pela FDA para o protocolo de contaminação forçada.....	23
TABELA 4.2.3.1 Condições de tratamento por plasma <i>etching</i> dos filmes de PP nos tempos de exposição de 2,5 e 5 minutos.....	27
TABELA 4.2.4.1 Condições do plasma para o processo PECVD de deposição de filmes a-C:H.....	27
TABELA 5.1 Simulantes de alimentos utilizados para os ensaios de migração.....	28
TABELA 5.5.1 Planejamento fatorial e ordem randômica gerado pelo software MODDE relacionado as variáveis, concentração de sal, tempo de adsorção e temperatura de adsorção para os ensaios de migração.....	32
TABELA 7.1.1 Parâmetros para as componentes polares e dispersivas, bem como a tensão superficial dos líquidos sonda.....	42
TABELA 7.1.2 Composição atômica dos elementos presentes na superfície das amostras de PP e proporção O/C para as amostras tratadas por plasma <i>etching</i> .....	50
TABELA 7.2.1 Comprimento de onda característico das bandas D e G e suas respectivas intensidades.....	56



## Lista de Figuras

FIGURA 3.3.1 Rotas de formação de radicais hidroxilas formadas no plasma de argônio. Fonte: (HIBERT et al., 1999) adaptado.....	15
FIGURA 3.4.1 Representação esquemática da estrutura de um flurpolímeros. Fonte: (AMORIM, 2018) adaptado.....	16
FIGURA 3.4.1.1 Representação das hibridizações $sp^3$ , $sp^2$ e $sp^1$ . Fonte:(ROBERTSON, 2002) adaptado.....	18
FIGURA 3.4.1.2 Diagrama de fase ternaria para as diferentes ligações de filmes de carbono amorfo hidrogenado. Fonte (MÖLLER, 1993; ROBERTSON, 2002) adaptado.....	19
FIGURA 3.4.1.3 Processos e mecanismos de formação dos filmes a-C:H. Fonte: (ROBERTSON, 2002).....	20
FIGURA 4.2.1.1 Fluxograma do processo de contaminação, lavem e reprocessamento dos pellets de PP.....	24
FIGURA 4.2.2.1 Processo de obtenção dos filmes de PP por termoprensagem.....	25
FIGURA 4.2.3.1 Sistema de reator a plasma para tratamento etching e deposição de filmes finos. Fonte:(CRUZ; ZANIN; DE MORAES, 2009) adaptado.....	26
FIGURA 5.1 Esquema geral dos ensaios de migração de contaminantes.....	29
FIGURA 5.4.1 Vista interna do amostrador de SPME expondo a fibra em (A); em (B) tem-se a vista com a fibra exposta e o êmbolo travado pelo pino no centro da fenda em forma de Z. Fonte: Adaptado de (VALENTE; AUGUSTO, 2000).....	31
FIGURA 7.1.1 Resultados de ângulo de contato para as amostras tratadas por plasma <i>etching</i> com gás oxigênio, argônio e ar atmosférico por (a) 2,5 min e (b) 5 min.....	38
FIGURA 7.1.2 Representação das forças em desequilíbrio das moléculas de um líquido. Fonte: (YUAN; LEE, 2013) adaptado.....	41

FIGURA 7.1.3 Tensão superficial (a) e componentes polares e dispersivas (b) das amostras de PP tratadas por plasma <i>etching</i> para o tempo de 1, 15 e 30 dias pós tratamento.....	43
FIGURA 7.1.4 Espectros de FTIR-ATR para as amostras tratadas por plasma: a) 2,5 min e b) 5min.....	46
FIGURA 7.1.5 Mecanismo de reação de formação de espécies hidroxiladas e carboniladas em plasma <i>etching</i> de oxigênio. Fonte: (AGUIAR; VIDOTTI; CRUZ, 2013).....	47
FIGURA 7.1.6 Mecanismo de reações de formação de espécies carregadas em plasma <i>etching</i> de ar atmosférico. Fonte: (DORAI; KUSHNER, 2003) adaptado.....	47
FIGURA 7.1.7 a) espectro de XPS para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio e 1s do nitrogênio e as deconvoluções do pico C1s para b) PP sem tratamento, c) PP-O <sub>2</sub> , d) PP-Atm e e) PP-Ar.....	49
FIGURA 7.1.8 deconvolução do espectro de XPS do nível 1s do oxigênio para as amostras de a) PP sem tratamento, b) PP-O <sub>2</sub> , c) PP-Atm e d) PP-Ar.....	50
FIGURA 7.1.9 Micrografias, para as amostras de PP a) não tratadas e tratadas com plasma <i>etching</i> de oxigênio b) por 2,5 min e c) 5 min, ar atmosférico d) por 2,5 min e e) 5min, argônio f) por 2,5 min e g) 5 min.....	53
FIGURA 7.1.10 Mecanismo de modificação de superfície de PP por espécies oxidantes a partir da cisão da ligação entre hidrogênio e carbono terciário. Fonte: (DORAI; KUSHNER, 2003) adaptado.....	54
FIGURA 7.2.1 Espectro Raman dos filmes de a-C:H e a deconvolução das bandas D e G características.....	56
FIGURA 7.2.2 Espessura (nm) dos filmes depositados em função do tempo de deposição do plasma (min).....	57
FIGURA 7.2.3 Mecanismo de reação para deposição de filmes a-C:H. Fonte: (CHENG et al., 2000) adaptado.....	58
FIGURA 7.3.1 Resumo das etapas de obtenção e caracterização dos filmes de PP modificados e a descrição das amostras utilizadas para os ensaios de migração.....	59

FIGURA 7.3.1.1 Cromatograma obtido da amostra contaminada de pellets de PP para análise de potencial de extração das fibras de microextração.....	60
FIGURA 7.3.1.2 Comparação de área total de extração de compostos por diferentes fibras pelo método HS-SPME.....	61
FIGURA 7.3.2.1 Superfície de resposta gerados pelo software MOOD para determinação de parâmetros de SPME-GC-MS.....	62
FIGURA 7.3.3.1 Representação esquemática dos ensaios de migração, seguido do processo de microextração por SPME e análise quantitativa por GC-MS. Fonte: autoria própria.....	63
FIGURA 7.3.3.2 Concentração de contaminantes que migrou para os simulantes a) ácido acético 3% e b) etanol 10% para 2 horas 70 °C, c) ácido acético 3% e d) etanol 10% para 10 dias 40 °C, e) ácido acético 3% e f) etanol 10% para 10 dias 60 °C.....	64
FIGURA 7.3.4.1 Microscopias eletrônica de varredura comparando a mudança na morfologia dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes dos ensaios de migração: a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm e após o ensaio de migração de 10 dias a 40 °C em ácido acético 3%, com seus respectivos aumentos de escala; b) e c) para 100 nm, e) e f) para 300 nm, h) e i) para 500 nm.....	69
FIGURA 7.3.4.2 Microscopias eletrônica de varredura (MEV) comparando a mudança na morfologia dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes dos ensaios de migração; a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm e após o ensaio de migração de 10 dias a 40 °C em etanol 10% com seus respectivos aumentos de escala; j) e k) para 100 nm, l) e m) para 300 nm, n) e o) para 500 nm.....	71

## RESUMO

### POLIPROPILENO RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTO: *ETCHING* E DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO POR PLASMA

As crescentes aplicações dos polímeros fazem desse material um dos mais consumidos no mercado mundial. Acompanhando este cenário está a geração de resíduos, e apesar do plástico ter conquistado aos poucos seu espaço como material de grande importância para a sociedade atual, seu descarte é ainda um problema para o mundo e principalmente para o Brasil, devido à falta de gerenciamento adequado dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Dentre as resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) é o que apresenta maior crescimento de consumo nos últimos anos, o que está relacionado a sua versatilidade e boa processabilidade, além do seu relativo baixo custo. Apesar destas características, o PP possui ainda propriedades limitadas, principalmente em aplicações que necessitem de elevada propriedade de barreira e transparência, como no caso das embalagens de alimentos. O uso de materiais reciclados para contato com alimentos possui algumas restrições regulamentadas pelas agências internacionais como a *Food and Drugs Administration* (FDA) nos EUA, as diretivas da União Europeia e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil. Muitos estudos tem sido realizados no sentido de verificar a ocorrência de migração de contaminantes destas embalagens recicladas destinadas a entrar em contato com alimentos. Uma das técnicas utilizadas para conseguir melhorar as propriedades de barreira, é o recobrimento superficial com filmes finos. Este tipo de deposição pode ser feito pela técnica denominada *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), obtendo-se filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados sobre o material reciclado. Neste trabalho, *pellets* de PP foram submetidos a um protocolo de contaminação forçada, simulando as piores condições de uso de embalagens de alimentos pelo consumidor. Em seguida, o PP contaminado passou por um processo de lavagem, secagem, reprocessamento e termoprensagem para obtenção de filmes de PP. Os filmes foram expostos ao tratamento superficial à plasma *etching* de gás oxigênio, argônio e ar atmosférico, nos tempos de 2,5 e 5,0 minutos, para aumentar a adesão superficial. Foram realizadas medidas de ângulo de contato e determinada a tensão superficial. Alterações morfológicas foram determinadas por microscopia de força atômica (AFM), e a modificação química foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por

Raio-X (XPS) e FTIR-ATR, comprovando a formação de grupos a base de oxigênio e nitrogênio. Ademais, os filmes de a-C:H foram caracterizados por Raman que comprovou a estrutura majoritária do tipo PLC e, a espessura dos filmes foram medidas por perfilometria, permitindo a produção de filmes de 100, 300 e 500 nm. As amostras foram submetidas ao contato com líquidos simulantes de alimentos e ensaios de migração de contaminantes, seguida de extração e análise por SPME-GC-MS, possibilitando a avaliação do potencial aumento da propriedade de barreira destes materiais. Além disso, imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas, antes e após os ensaios de migração com o intuito de analisar as microtrincas e defeitos causados pelo contato com os líquidos simulantes. Os resultados indicam que a migração de contaminantes está relacionada ao tipo de simulante, espessura do filme funcional, bem como a presença de microdefeitos. Porém, os filmes de a-C:H apresentam-se como uma boa alternativa no recobrimento de polímeros reciclados para aplicação na área de alimentos.

**Palavras-chave:** Polipropileno, PECVD, embalagens de alimento, migração de contaminantes, filmes de carbono amorfo hidrogenado.

## ABSTRACT

### POLIPROPILENO RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTO: *ETCHING* E DEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO POR PLASMA

The increasing applications of polymers make this material one of the most consumed in the world market. Accompanying this scenario is the generation of waste, and although plastic has gradually conquered its space as a material of great importance to current society, its disposal is still a problem for the world and especially for Brazil, due to the lack of proper management of solid urban waste (MSW). Among thermoplastic resins, polypropylene (PP) is the one that presents the greatest consumption growth in the last years, which is related to its versatility and good processability, besides its relative low cost. Despite these characteristics, PP still has limited properties, especially in applications that require high barrier properties and transparency, such as food packaging. The use of recycled materials for food contact has some restrictions regulated by international agencies such as the Food and Drugs Administration (FDA) in the USA, European Union directives and the National Health Surveillance Agency (ANVISA) in Brazil. Many studies have been conducted to verify the occurrence of migration of contaminants from these recycled packaging destined to come into contact with food. One of the techniques used to improve barrier properties is surface coating with thin films. This type of deposition can be done by the technique called Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), obtaining hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films deposited on the recycled material. In this work, PP pellets were submitted to a forced contamination protocol, simulating the worst conditions for consumer use of food packaging. Then, contaminated PP went through a process of washing, drying, reprocessing and thermopressing to obtain PP films. The films were exposed to etching plasma surface treatment of oxygen gas, argon and atmospheric air in 2.5 and 5 minutes to increase surface adhesion. Contact angle measurements were performed and surface tension was determined. Morphological changes were determined by atomic force microscopy (AFM), and the chemical modification was evaluated by X-ray (XPS) and FTIR-ATR photoelectron spectroscopy, proving the formation of oxygen and nitrogen based groups. In addition, the a-C:H films were characterized by Raman that proved the majority structure of the PLC type and, the thickness of the films were measured by profiling, allowing the production of films of 100, 300 and 500 nm. The samples were submitted to contact

with food simulant liquids and contaminant migration tests, followed by extraction and analysis by SPME-GC-MS, allowing the evaluation of the potential increase in barrier property of these materials. In addition, SEM were made of the films, before and after the migration tests in order to analyze the micro cracks and defects caused by the tests. The results indicate that the migration of contaminants is related to the type of simulant, functional film thickness, as well as the presence of micro effects. However, a-C:H films are a good alternative for the coating of recycled polymers for application in the food area.

**Keywords:** Polypropylene, PECVD, food packaging, contaminant migration, hydrogenated amorphous carbon films.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	xvi
1- Introdução .....	1
2- Objetivos .....	4
2.2- Objetivos Gerais .....	4
2.3- Objetivos Específicos.....	4
3- Revisão Bibliográfica.....	5
3.1- As embalagens plásticas e as agências reguladoras .....	5
3.1.1- Embalagens recicladas.....	6
3.2- Plasma.....	7
3.2.1 - Plasma Frio.....	7
3.2.2- Comportamento do Plasma .....	9
3.2.3- Plasma gerado por radiofrequência.....	12
3.3- Tratamento a plasma <i>etching</i> para aumento na adesão superficial.....	13
3.4- Deposição de filmes por plasma (PECVD) .....	15
3.4.1- Filmes a-C:H e o uso como barreira .....	17
4- Materiais e Métodos.....	22
4.1- Materiais.....	22
4.2- Metodologia.....	23
4.2.1- Etapa 1: Contaminação forçada e processo de Recuperação (lavagem e Reprocessamento).....	23
4.2.2- Etapa 2: Produção dos filmes de PP por termoprensagem .....	25
4.2.3- Etapa 3: Modificação por plasma ( <i>etching</i> ) de oxigênio, argônio e ar atmosférico da superfícies dos filmes de PP para aumento da adesão. ....	26



4.2.4- Etapa 4: Deposição dos filmes de a-C:H pelo método <i>Plasma Enhanced chemical vapor Deposition</i> (PECVD).....	27
5- Ensaio de migração de contaminantes .....	28
5.1- Preparo das soluções padrão .....	29
5.2- Preparo de padrões para curva de calibração .....	30
5.3-Preparo de amostras para os ensaios de migração.....	30
5.4- Metodologia de extração – SPME .....	30
5.5- Parâmetros e planejamento fatorial para determinação das condições de SPME-GC-MS.....	31
6- Caracterizações dos materiais.....	33
6.1- Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	33
6.2- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) .....	34
6.3- Microscopia de força atômica (AFM) .....	34
6.4- Ângulo de Contato .....	35
6.5- Microscopia Raman .....	35
6.6- Perfilometro (Determinação da espessura de filmes a-C:H).....	35
6.7- Cromatografo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC-MS). .....	36
7. Resultados e Discussão.....	36
7.1- Caracterizações químicas superficiais pós tratamento <i>etching</i> .....	37
7.2- Caracterização dos filmes de a-C:H depositados por plasma .....	55
7.3- Ensaio de Migração de Contaminantes .....	58
7.3.1- Fibra de microextração de fase sólida (SPME).....	59
7.3.2- Determinação de parâmetros para SPME-GC-MS .....	61
7.3.3- Quantificação e análise de migração.....	63
7.3.4- Análise superficial dos filmes a-C:H antes e após ensaios de migração .....	67
8. Conclusões .....	73
9. Referências.....	75



## 1- INTRODUÇÃO

A diversidade de aplicações dos polímeros tem sido impactante no cenário econômico, social e ambiental, tornando-o um dos materiais mais consumidos no mercado mundial. Situação que tende a se ampliar com o desenvolvimento de novos mercados mundiais e tecnologias capazes de introduzi-los em aplicações antes destinadas somente aos antigos materiais como metal, papel, vidro, etc. (ALAM; BILLAH; YAJIE, 2018). Acompanhando este cenário está a geração de resíduos, e apesar do plástico ter conquistado aos poucos seu espaço como material de grande importância para a sociedade atual, seu descarte é ainda um problema para o mundo, e principalmente para o Brasil, devido à falta de gerenciamento adequado dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Aliado a este fato, a baixa degradabilidade e o elevado volume fazem com que seus rejeitos ocupem vastos espaços por tempos muito longos, prejudicando a vida útil dos aterros sanitários e lixões. Sendo assim, pesquisas relacionadas à confecção de produtos que facilitem a reciclagem dos RSU, de seus componentes, da viabilidade técnica e econômica, são de fundamental importância no contexto da sociedade contemporânea (ALAM; BILLAH; YAJIE, 2018).

Dentre as resinas termoplásticas, o polipropileno (PP) é o que apresenta maior crescimento de consumo, principalmente na indústria de embalagens plásticas comerciais. A versatilidade desta resina aliada à boa processabilidade e relativo baixo custo faz com que a aplicação deste material tenha aumentado significativamente em âmbito nacional e mundial. No entanto, o PP possui ainda propriedades limitadas, principalmente no que concerne à sua utilização em aplicações que necessitem de elevada propriedade de barreira e transparência, como no caso das embalagens de alimentos. O uso de materiais reciclados para contato direto com alimentos possui algumas restrições regulamentadas pelas agências internacionais como a *Food and Drugs Administration* (US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA)) nos EUA, as diretivas da União Europeia (COMMISSION REGULATION (EU), 2011) e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010) no Brasil.

Segundo essas agências, a restrição está diretamente relacionada aos eventuais processos de migração de contaminantes do material reciclado para o

alimento, devido ao mau uso destas embalagens pelo consumidor como, por exemplo, o armazenamento de pesticidas, produtos de limpeza, solventes, dentre outros. Muitos estudos estão sendo realizados no sentido de verificar a ocorrência de migração de contaminantes voláteis e não-voláteis destas embalagens recicladas destinadas a entrar em contato com alimentos.

Uma das técnicas utilizadas para conseguir melhorar as propriedades de barreira e, diminuir a migração de contaminantes destas embalagens para os alimentos, é o recobrimento superficial do material com filmes finos. Este tipo de deposição pode ser feita pela técnica denominada *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) (CRUZ; ZANIN; DE MORAES, 2009; MAHESWARAN et al., 2011), obtendo-se filmes nanométricos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados sobre o material reciclado. Neste trabalho, pellets de polipropileno (PP) foram submetidos a uma contaminação forçada, como descrito na resolução da FDA, com o intuito de simular as piores condições de uso de embalagens de alimentos pelo consumidor. Em seguida, o PP contaminado passou por um processo de reciclagem (lavagem, secagem, extrusão e peletização) e por fim, foram termoprensados para obtenção de filmes de PP.

Os filmes de PP foram expostos ao tratamento superficial à plasma de oxigênio, argônio e ar atmosférico nos tempos médios de 2.5 e 5 minutos, para aumento da propriedade adesiva entre o substrato tratado e os filmes de a-C:H depositados posteriormente. Foram realizadas medidas de ângulo de contato e determinada a tensão superficial e contribuições das componentes polares e dispersivas. Alterações morfológicas foram determinadas por microscopia de força atômica (AFM). A modificação química foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por RAIO-X (XPS) para a quantificação da concentração de átomos de oxigênio e nitrogênio por átomo de carbono e, pela técnica de FTIR-ATR para constatar a formação de grupos carbonila e a formação de novas ligações na superfície das amostras de PP.

Os resultados indicaram que o tratamento com plasma de oxigênio foi mais efetivo na alteração da nanorugosidade superficial, além da possibilidade de inserção de novos grupos funcionais para o ancoramento do filme de a-C:H. Posteriormente, os filmes modificados foram recobertos por filmes de carbono amorfo hidrogenados (a-C:H) obtidos por plasma de acetileno/argônio e as características

estruturais foram analisadas por microscopia Raman, o que comprovou a formação estrutural de filmes a-C:H majoritariamente do tipo polimérico (PLC). Ademais, a espessura dos filmes a-C:H bem como a sua taxa de deposição, foram medidas por perfilometria, o qual permitiu a produção de filmes com espessuras de 100, 300 e 500 nm.

Substratos de PP modificados e recobertos por filmes de a-C:H foram submetidos ao contato com líquidos simulantes de alimentos (diretivas da União Europeia) e aos ensaios de migração dos contaminantes, e posterior extração pela técnica de microextração por fase sólida (SPME). A análise desses contaminantes extraídos, foram feitas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), o que possibilitou a avaliação do potencial aumento das propriedades de barreira destes materiais modificados. Ademais, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas antes e após os ensaios de migração para a verificação de microtrincas e defeitos que justificam a migração dos contaminantes para os simulantes de alimentos.

Os resultados indicaram que a migração de contaminantes está relacionada ao tipo de simulante e contaminante, espessura do filme funcional, bem como a presença de microdefeitos na superfície. Ademais. Os filmes de a-C:H apresentam-se como uma boa alternativa no recobrimento de polímeros reciclados para aplicação na área de alimentos.

## **2- OBJETIVOS**

### **2.2- Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da utilização de PP clarificado reciclado em embalagens alimentícias por meio do emprego de filmes de a-C:H, depositados por plasma, como barreira funcional.

### **2.3- Objetivos Específicos**

Realizar uma comparação entre os níveis de contaminação de um polipropileno reciclado comercial e o contaminado forçadamente segundo protocolo da FDA.

Avaliar a influência da modificação superficial por plasma de oxigênio, argônio e ar atmosférico nas amostras de PP e posterior cobertura com filmes de a-C:H.

Identificar como a espessura dos filmes de a-C:H interferem nas propriedades de barreira.

Estudar o comportamento de barreira a contaminantes dos filmes a-C:H depositados em substrato de PP e correlacionar com a presença de micro defeitos nas estruturas.

### 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1- As embalagens plásticas e as agências reguladoras

O consumo de resinas termoplásticas, cresceu 10,4% em 2018 (em toneladas), com relação ao ano anterior, no valor bruto da produção física de embalagens segundo dados da Associação Brasileira de Embalagens (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS- ABRE, 2018). Apesar dos índices de reciclagem de embalagens plásticas terem aumentado nos últimos anos, toneladas deste material ainda sofrem um destino inadequado, dificultando o processo de reciclagem devido a possibilidade de contaminação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS- ABRE, 2018). Em 2006 a *Food and Drugs Administration* (US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA)) lançou um guia para indústrias sobre o uso de embalagens plásticas recicladas para contato com alimentos. O objetivo deste documento é orientar os fabricantes de embalagens recicladas sobre a possibilidade de que contaminantes químicos em materiais plásticos destinados à reciclagem, possam permanecer no material, mesmo após o processo de reciclagem, e migrar para o alimento ao entrar em contato com o mesmo.

Neste contexto, dentre os pontos destacados pela FDA, as diretivas da União Europeia (COMMISSION REGULATION (EU), 2011) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010), no Brasil, a grande preocupação, na utilização das embalagens provenientes de material reciclado, é a possibilidade migração de contaminantes para o alimento. Isto é devido ao mau uso destas embalagens pelo consumidor como, por exemplo, o armazenamento de pesticidas (MUNOZ et al., 2018), produtos de limpeza (DUTRA et al., 2014), solventes (STURARO et al., 2006), dentre outros. Aspectos, como a contaminação microbiana e a integridade estrutural do plástico reciclado, também são fatores importantes a serem considerados. Por outro lado, estas mesmas agências indicam a possibilidade da utilização de material reciclado desde que a autoridade sanitária competente autorize.

### 3.1.1- Embalagens recicladas

Com o avanço de novas tecnologias, que comprovem a descontaminação e/ou redução de migração, é possível tornar viável o uso desse tipo de material para aplicações na indústria de embalagens alimentícias. Sendo assim, a ANVISA vem adotando normas, as quais empresas interessadas no emprego do PET reciclado para contato direto com alimento, devem cumprir (ANVISA, 2010). As diretivas e normas para a reciclagem de materiais como o vidro, aço e alumínio para aplicação em embalagens de produtos alimentícios já são bem consolidadas pelas agências reguladoras, o que garante o uso desses materiais sem a necessidade de avaliação ou registro perante a ANVISA (ANVISA, 2010; ANVISA; NACIONAL; SANITÁRIA, 2004). Porém, para os materiais plásticos, as condições de reciclagem podem não ser suficientes para eliminar possíveis contaminantes, adsorvidos pelo material após seu uso e descarte, ou formado pela degradação do polímero.

Segundo a ANVISA (ANVISA, 2010), o PET-PCR (PET pós-consumo reciclado de grau alimentício) pode ser usado como embalagem de contato direto com alimentos pois essa embalagem reciclada passa por um processo validado de descontaminação durante a reciclagem. Taylor et al. (TAYLOR; BAYER, 2010) avaliou um método de descontaminação de PET-PCR para a validação do método de descontaminação por técnicas cromatográficas, comprovando a eficiência do método. Neste sentido, com o intuito de aumentar a aderência dos materiais reciclados pelo mercado de produção de embalagens, a Portaria n. 987 de 8 de dezembro de 1998 descrita nas normas da ANVISA, regulamentou o uso do PET reciclado de grau não alimentício em camadas intermediárias de filmes multicamadas para embalagens de alimentos. Porém, a portaria restringe o uso deste tipo de embalagem para o acondicionamento de bebidas não alcoólicas carbonatadas. Ademais, o PET reciclado de grau não alimentício, não deve estar em contato direto com alimento, mas separado deste por uma camada de PET virgem. Esta camada funciona como uma barreira para a migração de possíveis contaminantes do PET reciclado para o alimento.

Uma das maneiras de se melhorar as propriedades de barreira a gases, principalmente no setor de embalagens, reside na confecção de embalagens multicamadas da ordem de micrometros, na qual se insere um material com elevada propriedade de barreira (OLIVEIRA et al., 2014). No entanto, tem-se a desvantagem



de que essas embalagens multicamadas são mais difíceis de serem recicladas, uma vez que torna-se complexa e mesmo impossível a separação desses polímeros e/ou materiais, acarretando em perda de valor do material reciclado. Este tema é demonstrado por Kaiser et al. (KAISER; SCHMID; SCHLUMMER, 2018) ao discutir o uso de embalagens multicamadas utilizadas na Europa para contato com alimentos, e os esforços empregados na separação e reciclagem dessas embalagens de pós-consumo.

### **3.2- Plasma**

A palavra Plasma, vem do grego *plásma* que significa “algo que é moldado ou formado” e em 1928 Irving Langmuir utilizou-a pela primeira vez para se referir à uma região que continha cargas balanceadas compostas de íons e elétrons em um gás ionizante (LANGMUIR, 1928). A ciência do plasma é antiga e a primeira descarga de gás foi criada por Francis Hauksbee em 1705, carregando e descarregando uma esfera evacuada, que continha uma quantidade baixa de mercúrio. No entanto, aproximadamente 100 anos depois, a indústria Siemens cria seu primeiro protótipo, um sistema de descarga silenciosa, hoje denominada de descarga de barreira dielétrica, que foi muito utilizada na produção de ozônio (MOTT-SMITH, 1971). Em 1979, o estado do gás ionizado foi identificado em laboratório pela primeira vez, pelo físico inglês Sir Wiliam Crookes a partir de um experimento com raios catódicos (FRIDMAN, 2008).

Presente em todo universo, o plasma é considerado o quarto estado da matéria e deste modo, pode ser definido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado, que é constituído de partículas leves e pesadas como por exemplo; átomos e moléculas excitadas, íons, radicais e elétrons, dando a característica de ser eletricamente condutor, devido as espécies carregadas que o constitui. Ademais, do ponto de vista macroscópico, o equilíbrio entre as cargas satisfaz a neutralidade elétrica da matéria (FRIDMAN, 2008).

#### **3.2.1 - Plasma Frio**

O plasma frio contém espécies como moléculas, fragmentos de moléculas e átomos ionizados, além dos elétrons livres e íons (BROGNOLI, 2017; PYKÖNEN, 2010). A energia potencial das partículas neste estado de plasma, em relação à vizinhança, é menor que sua energia cinética (NICHOLSON, 1984), como por exemplo, as moléculas de água no estado líquido que se movimentam mais do que no estado sólido, mesmo assim, não são completamente livres pois sua energia cinética ainda não é maior que sua potencial. Quanto mais energia térmica é fornecida, maior é a energia cinética, que ultrapassa a potencial e assim, a molécula pode deixar a superfície do líquido pelo processo de vaporização (NICHOLSON, 1984).

O plasma frio é gerado a partir de uma diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos, gerando um campo elétrico local que leva a ionização do gás, chamada de primeira ionização de Townsend. (FRIDMAN, 2008; LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993). Consequentemente, os elétrons ganham energia do campo elétrico e a redistribuem entre as espécies neutras. Ademais, em baixas pressões, a transferência de energia é baixa, devido ao menor número de colisões, mas principalmente devido a diferença entre as massas das espécies que constituem o plasma (moléculas e elétrons). Portanto, as espécies mais pesadas permanecem com temperaturas próximas a ambiente e, os elétrons continuam com temperaturas termodinâmicas na casa dos milhares em graus Celsius (FRIDMAN, 2008; UTRACKI, 1993). Assim, o plasma frio pode ser chamado de plasma de baixa pressão, plasma fora do equilíbrio ou descarga luminescente, devido a sua característica na diferença de temperatura e massa entre as espécies que o constitui (ZAINAL; REDZUAN; MISNAL, 2015).

Portanto, os elétrons são os principais responsáveis pelos processos de colisão e excitação no plasma, levando a sucessivas colisões entre átomos ativos e espécies metaestáveis, gerando energia suficiente para causar a quebra e formação de novas ligações (ZAINAL; REDZUAN; MISNAL, 2015).

Quando a descarga elétrica ocorre em meio aquoso ou em interfaces, formam-se espécies radicalares do tipo;  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}_2$  chamados de radicais primários e também, ocorre a formação de espécies neutras como por exemplo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que são capazes de dar início a reações em cadeia que levam ao fenômeno cinético conhecido como reações em cascata, devido a formação sucessiva de espécies ativas que vão se formando durante o processo. O surgimento dessas espécies ativas e

neutras depende do gás utilizado na formação do plasma, geometria do reator, energia aplicada, entre outros fatores (GRYMONPRÉ; FINNEY; LOCKE, 1999; PYKÖNEN, 2010).

Devido a formação dessas espécies ativas, o plasma frio tem sido aplicado em inúmeros processos, como por exemplo: modificação de superfícies, descontaminação e degradação de contaminantes, entre outros. Além disso, o plasma frio é empregado como um Processo Oxidativo Avançado (AOPs) do tipo combinado, produzindo sinergicamente efeitos radiativos e não radiativos, aumentando a formação de radicais o que leva o meio a ficar mais reativo (LIU et al., 2013).

### **3.2.2- Comportamento do Plasma**

Um plasma que se encontra em equilíbrio termodinâmico, a temperatura é a mesma em cada ponto do espaço, é chamado de plasma térmico. Já o plasma que está muito longe do equilíbrio é chamado de plasma não térmico, devido as espécies que o constituem terem diferentes temperaturas (FRIDMAN, 2008).

O processo de ionização em plasma é a chave que converte átomos ou moléculas neutras em elétrons e íons positivos, além de ser o primeiro processo, a partir das colisões, a ser considerado na formação do plasma. Geralmente, para um plasma térmico, as densidades de elétrons e íons positivos são iguais ou próximas, o que não ocorre em um plasma não térmico, devido ao processo de ionização química que gera outras espécies reativas que contribuem para o não-equilíbrio (FRIDMAN, 2008; LANGMUIR, 1928).

Como dito anteriormente, os elétrons são os primeiros a receberem energia do campo elétrico, devido a sua baixa massa e alta mobilidade, transferindo-a para as outras espécies presentes no plasma que dão início aos processos de ionização, excitação, dissociação entre outros. Ademais, a taxa de ocorrência desses processos é dependente de quantos elétrons possuem energia suficiente para dar início as reações em plasma, podendo ser descrito por uma função de distribuição de energia eletrônica (EEDF),  $f(\epsilon)$ , que é a densidade de probabilidade de um elétron ter energia  $\epsilon$  (FRIDMAN, 2008).

A temperatura do elétron,  $T_e$ , é o fator principal na determinação da EEDF e, portanto, pode ser descrita pela função de distribuição quase-equilíbrio de Maxwell-Boltzmann:

$$f(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT_e)^3}} \exp^{-\varepsilon/kT_e} \quad \text{Eq. 3.2.2.1}$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $k = 1$  quando a temperatura for dada em unidade de energia. E a energia eletrônica média, neste caso é proporcional à temperatura na forma:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} T_e \quad \text{Eq. 3.2.2.2}$$

Em um plasma, as colisões são subdivididas em dois grupos: as colisões elásticas e as colisões inelásticas, e podem ocorrer entre átomo-átomo, átomo-elétron, íon-íon, íon-elétron e elétron-elétron, dependendo da diferença de energia cinética entre os sistemas. Quando duas espécies colidem elasticamente, não ocorre mudança na energia interna das mesmas, conservando a energia cinética total, resultando apenas na dispersão das espécies. Entretanto, quando ocorre a mudança na energia interna das espécies que colidiram, alterando a energia cinética total, é dito que as espécies colidiram inelasticamente (FRIDMAN, 2008). Este tipo de colisão pode levar à uma ionização ou excitação das espécies e a probabilidade de colisões,  $p$ , é proporcional à concentração das partículas,  $n$ , e ao deslocamento das partículas,  $\Delta x$ :

$$p = \sigma n \Delta x \quad \text{Eq. 3.2.2.3}$$

Onde  $\sigma$  é chamada de seção transversal de colisão, a qual é dependente do tipo e da velocidade das espécies que colidem (FRIDMAN, 2008; OS, 2000).

O que sustenta a formação do plasma são as colisões inelásticas, produzindo as partículas que o formam e moldam suas distintas características, além

da transferência de energia que pode variar de 0,1 a 10 eV. Essas partículas carregadas, sempre interagem eletrostaticamente com outras partículas e, estas colisões, são restringidas pela vizinhança que é limitada pelo comprimento de Debye (OS, 2000). Os elétrons, por serem leves, respondem mais rapidamente do que os íons para reduzir essa carga em excesso. Essa resposta para reduzir o efeito do campo elétrico local é chamada de Blindagem de Debye, dando a característica da quase neutralidade ao plasma formado (LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993; OS, 2000).

Assim, o potencial aplicado se desenvolve perto das superfícies, por uma distância  $\lambda_D$ , chamada de comprimento de Debye, que é definida por:

$$\lambda_D = \left( \frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n_e} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3.2.2.}$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $e$  é carga do elétron,  $k$  é constante de Boltzmann,  $n_e$  é a densidade do elétron no vácuo e  $T_e$  é a temperatura do elétron.

Com o aumento da pressão, o comprimento de Debye diminui. Além disso, um gás ionizado só pode ser considerado plasma quando a densidade das partículas carregadas é grande o suficiente para  $\lambda_D \ll L$ , onde  $L$  é a dimensão do sistema (OS, 2000). Quando essa condição é satisfeita, acúmulos de cargas serão blindados pelo efeito de Debye entre distâncias menores que o comprimento de Debye. Acima ou abaixo desse volume de concentração de cargas, o corpo do plasma tende a neutralidade (OS, 2000).

Como dito acima, os elétrons possuem velocidades térmicas muito mais altas que os íons e quando uma superfície sólida está em contato com o plasma, os elétrons atingem a superfície mais rapidamente e deixam o plasma com uma carga positiva nas vizinhanças da superfície. Cria-se um campo elétrico que retarda elétrons e acelera íons de maneira que a corrente líquida seja zero, obtendo-se como resultado um potencial negativo na superfície com relação ao plasma chamado de bainha do plasma (OS, 2000).

O potencial de bainha,  $V_s$ , é o potencial elétrico desenvolvido em volta da bainha do plasma e, apenas os elétrons que possuem energia térmica suficiente irão ultrapassar essa bainha e atingir a superfície, que por ser negativa em relação ao

plasma, tende a repelir esses elétrons. Este valor de potencial de bainha se auto ajusta, de maneira que o fluxo de elétrons seja igual ao de íons que atingem a superfície (OS, 2000).

### **3.2.3- Plasma gerado por radiofrequência**

Ao se aplicar um campo elétrico de baixa frequência ( $< 100\text{Hz}$ ) entre dois eletrodos, ocorre uma alternância nos papéis do cátodo e ânodo. Quando o potencial de ruptura é ultrapassado em cada meio ciclo, obtém-se uma descarga luminescente de corrente contínua temporária e, quando a voltagem cai abaixo do valor de ruptura durante o ciclo, a descarga é extinta. Para frequências muito baixas, o espaço carregado decai antes que a descarga seja reiniciada pela polaridade inversa (CHUNG, 2014; UTRACKI, 1993).

Conforme a frequência do campo elétrico aumenta, os íons positivos levam mais tempo para se mover entre os dois eletrodos em relação ao meio período de duração do campo elétrico. Os íons que são formados no anodo não conseguem atingir o catodo antes que o campo seja revertido e nessas frequências, o espaço carregado positivamente fica preso entre ciclos do campo elétrico alternante que facilitam o reinício da descarga. A frequência de colisões elásticas nas descargas luminescentes é muito maior que a frequência aplicada de RF, 13,6 MHz, e os elétrons podem sofrer muitas colisões a cada ciclo de campo (UTRACKI, 1993).

Um elétron atinge a energia de ionização do argônio (15,7 eV), em um plasma não-colisional, quando tem-se um campo maior que 10 V/cm. No entanto, as colisões com os átomos do gás causam um movimento aleatório dos elétrons, fazendo com que eles adquiram uma energia adicional do campo externo durante cada colisão com os átomos. Se um elétron faz uma colisão elástica com um átomo, revertendo seu movimento em que o campo muda de direção, ele continuará ganhando energia e velocidade. E por essas características, os elétrons em uma descarga RF podem acumular energia suficiente para causar ionização mesmo em campos elétricos baixos, o que torna a descarga RF mais eficiente do que a descarga de corrente contínua para promover ionização e sustentar o plasma (MAHESWARAN et al., 2011; OS, 2000; UTRACKI, 1993; YU et al., 2008).

### 3.3- Tratamento a plasma *etching* para aumento na adesão superficial

O plasma *etching* é uma técnica que consiste na corrosão da superfície do material pelas reações entre as espécies reativas presentes no plasma e a superfície da amostra. Esta corrosão causa perda de massa, pois as camadas superiores da superfície são removidas durante o processo (CHUNG, 2014).

A formação das espécies reativas é dada pela aplicação de um potencial gerado por rádio frequência na mistura de gases, quebrando suas moléculas em íons (LISTON; MARTINU; WERTHEIMER, 1993). Com isso, é possível alterar a superfície em regiões específicas da amostra, o que facilita o *designer* de padrões para serem utilizados na indústria de microeletrônicos, por exemplo. Ou seja, traduzindo, *etching* em inglês significa gravação, pois ao expor uma superfície ao plasma *etching*, ocorre a marcação decorrente deste fenômeno, como numa espécie de relevo. Ademais, pode ocorrer a incorporação superficial de grupos funcionais contendo espécies que variam de acordo com o gás utilizado (KODAIRA et al., 2012).

Polímeros que possuem em sua estrutura átomos de oxigênio, estão mais expostos a perda de massa, enquanto que as poliolefinas, sem substituintes, são menos suscetíveis. Ademais, quanto mais energético for o plasma, maior será a taxa de perda de massa (CHUNG, 2014; UTRACKI, 1993). Este processo, se limita apenas as modificações nas camadas mais superficiais (externas), dificultando qualquer tipo de modificação no *bulk* do material. E para observar os tratamentos superficiais a plasma *etching*, técnicas como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) e microscopia de força atômica (AFM) são de extrema importância, como mostrado em alguns trabalhos (CRUZ et al., 2006, 2010; OLIVEIRA et al., 2014). Dois efeitos interessantes que podem ocorrer no tratamento de superfície de polímeros via plasma *etching* são descritos como *sputtering* e reações de implantação.

O efeito *sputtering* ocorre quando um feixe de íons se choca com a superfície do material, penetrando algumas camadas em direção ao seu interior, fazendo com que ocorra a perda de energia nas colisões elásticas e inelásticas. Um átomo pode escapar da superfície do material quando a energia transferida do íon para o material é significativamente alta. Ainda, parâmetros como massa dos íons e

átomos, energia cinética do íon e energia de ligação superficial do átomo, determinam a quantidade de átomos que sofrem o efeito *sputtering* (UTRACKI, 1993).

Uma das preocupações com relação a este efeito, é que os átomos que foram ejetados da superfície podem ser novamente depositados na superfície, causando uma interferência não desejada nos tratamentos superficiais, e também, pode ocorrer o impedimento do efeito de *etching* nas regiões recobertas por esses átomos reinsertos (UTRACKI, 1993).

Em polímeros, normalmente as reações de implantação ocorrem com a formação de um radical no meio da cadeia polimérica, no lugar deixado por um hidrogênio que foi removido. A recombinação com outro radical presente no plasma, ocorre logo em seguida, gerando grupos funcionais na cadeia (UTRACKI, 1993). Esta técnica promove alterações significativas nas propriedades superficiais dos polímeros, como a molhabilidade e adesão, tornando esse efeito de implantação extremamente importante para o tratamento a plasma de materiais sólidos. Essas modificações superficiais são muito exploradas hoje em dia, devido a possibilidade de se preservar as propriedades no *bulk* do material (UTRACKI, 1993).

A energia dos íons presentes em um plasma frio, pode ser transferida para o sólido em contato com o plasma, o que provoca a movimentação da rede de átomos da superfície durante um curto período de tempo ( $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  s) chamado de efeito de colisões em cascata, promovendo a formação de ligações químicas que não ocorreriam em condições ambientes normais (UTRACKI, 1993).

Ao se analisar individualmente, a partir de uma configuração de eletrodos capaz de separar espécies carregadas, pode-se observar que as espécies neutras possuem um efeito similar nas energias de superfície dos polímeros tratados, quando comparados ao efeito da exposição do plasma que contém todas as espécies, demonstrando a importância dos radicais na alteração superficial e energia de superfície das superfícies tratadas por plasma (CHUNG, 2014).

Hibert et al. descreve em seu trabalho possíveis rotas de formação de radicais hidroxilas, como mostrado na Figura 3.3.1, as quais ocorrem por meio das colisões entre átomos de argônio excitados com moléculas de água, comprovando as características de alta energia e reações em cascata que ocorrem na formação do plasma (HIBERT et al., 1999).



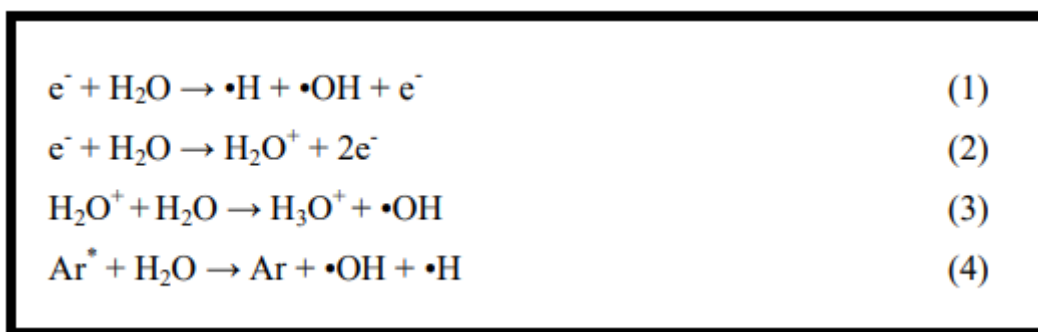


FIGURA 3.3.1 Rotas de formação de radicais hidroxilas formadas no plasma de argônio. Fonte: (HIBERT et al., 1999) adaptado.

### 3.4- Deposição de filmes por plasma (PECVD)

Muitas reações fora do equilíbrio podem ocorrer em plasmas frios, e a partir delas é possível obter-se os filmes finos. Dentre essas técnicas tem-se destacado a Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma, PECVD- *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PETERSEN et al., 2013; YU et al., 2008).

As principais características destes filmes estão relacionadas com o controle da microestrutura e composição, controle de processo por meio dos parâmetros do plasma e a flexibilidade para projetar reatores em maior escala afim de se obter processos mais homogêneos (AMORIM, 2018). Os filmes que são produzidos por PECVD são uma classe de materiais com poucas semelhanças quando comparado aos materiais convencionais. Um exemplo destas diferenças nos materiais é a estrutura de filmes finos de flurpolímeros, mostrado na Figura 3.4.1, onde pode-se observar que não há uma longa camada de mero  $CF_2$ , unidades básicas de repetição do politetrafluoretano, na estrutura polimérica. Ademais, estão presentes grupos como  $CF_3$ ,  $CF$ ,  $C-CF$ ,  $CH$ ,  $CF_2$  e possíveis radicais livres. A razão entre flúor e carbono podem ter diferenças, o que torna a estrutura não homogênea (AMORIM, 2018).

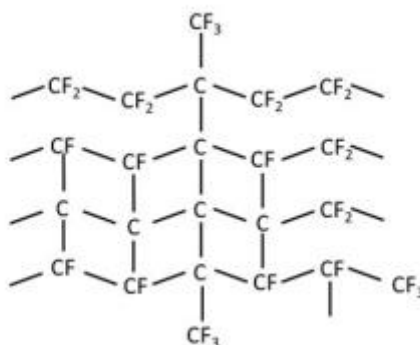


FIGURA 3.4.1 Representação esquemática da estrutura do flurpolímero. Fonte: (AMORIM, 2018) adaptado.

A formação dos filmes depositados por PECVD pode ser dividida em dois mecanismos de crescimento denominado de polimerização por crescimento de cadeia e a polimerização por crescimento em etapas (YASUDA; HSU, 1977).

Na polimerização por crescimento de cadeia, uma longa cadeia é formada de uma só vez, dificultando a formação de cadeias de tamanhos intermediários. Já na polimerização em etapas, o polímero é formado por repetitivas etapas da mesma reação química (YASUDA; HSU, 1977).

Ao se introduzir um monômero ao plasma, a taxa de deposição e a natureza físico-química do filme são dependentes de parâmetros como: potência, fluxo de monômeros, pressão do plasma, geometria do reator entre outros.

Quando ocorre um aumento na potência fornecida ao plasma, tem-se um aumento na densidade de elétrons energéticos que vão percorrer o sentido do campo elétrico formado, o que leva a uma maior quantidade de bombardeios do eletrodo por íons energéticos. Ademais, com o processo de reações em gases, pode ocorrer mudanças na pressão do sistema, essa mudança é um parâmetro importante que pode ser usado para elucidar o comportamento das reações em plasma gerados a gás (YASUDA; HSU, 1977).

As mudanças na pressão podem ser causadas pela produção de hidrogênio, decomposição do monômero que pode levar a produção de gás não ionizável e a polimerização do monômero. Em reações de polimerização de hidrocarbonetos em plasma, a maior parte do resíduo formado é hidrogênio, que desempenha um papel muito importante na formação de radicais livres. A mudança

de pressão (com fluxo em estado estável) antes e durante a descarga é expressa pelo parâmetro de mudança de pressão,  $\delta$ , a partir da equação 3.4.1:

$$\delta = \frac{p_g}{p_m} \quad \text{Eq. 3.4.1}$$

Onde  $p_m$  é a pressão do monômero antes da descarga inicial e  $p_g$  é a pressão do sistema com o fluxo em estado estável durante a descarga (OGINO; NAGATSU, 2007; YASUDA; HSU, 1977). Ademais, para a polimerização de hidrocarbonetos, o valor de  $\delta$  representa o número de moléculas de hidrogênio que são “liberadas” quando um monômero é incorporado a cadeia polimérica em formação e, quando  $\delta > 1$  indica que há um aumento na quantidade de hidrogênio livre, quando  $\delta < 1$  significa que há formação de produtos condensados em fase gasosa o que prejudica a reação do monômero, levando a interrupção da reação de polimerização (YASUDA; HSU, 1977).

### 3.4.1- Filmes a-C:H e o uso como barreira

Os filmes que podem ser obtidos pelo processo PECVD são filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que estão sendo pesquisados em embalagens de PET e podem atuar como barreira a contaminantes (CRUZ et al., 2006; KÖRNEZ, 2010; KUZMINOVA et al., 2013; POLONSKYI et al., 2013).

Os filmes de a-C:H apresentam estruturas que variam desde um polímero orgânico, conhecido como *Polymer like carbon* (PLC) até a de um material com propriedades similares as do diamante, conhecido como *Diamond like carbon* (DLC) o que depende do estado de hibridização e do teor de hidrogênio (OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012).

Então, os filmes tipo DLC apresentam propriedades semelhantes ao diamante, ou seja, possuem alta dureza, quimicamente inertes e alta resistência elétrica e hibridização, principalmente, do tipo  $sp^3$  (KEUDELL, 2002; ROBERTSON, 2002). Por outro lado, filmes do tipo PLC apresentam uma predominância de

hibridização do tipo  $sp^2$  e com alta concentração de hidrogênio em sua estrutura (CHU; LI, 2006; STAN et al., 2010). A relação quantitativa entre carbonos  $sp^2/sp^3$  e o teor de hidrogênio são as características mais importantes dos filmes DLC e PLC e influenciam nas propriedades físicas dos mesmos. Ademais, a síntese dessas estruturas é altamente dependente dos parâmetros de deposição empregados durante o processo (GOSWAMI; JANA; RAY, 2008; OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012).

O carbono pode formar uma grande variedade de estruturas cristalinas desordenadas devido a sua existência em três hibridizações;  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ . Em relação à configuração  $sp^3$ , os quatro elétrons de valência estão distribuídos cada um em um orbital tetraédrico, fazendo com que ocorra uma forte ligação com os átomos adjacentes. Já na configuração  $sp^2$ , três dos quatros elétrons entram em orbitais na conformação trigonal, formando ligações em um plano. O quarto elétron está em um orbital normal ao plano de ligação, o que dá uma característica de formação de ligações mais fracas com átomos vizinhos. A Figura 3.4.1.1 representa as possíveis hibridizações para o carbono (ROBERTSON, 2002).

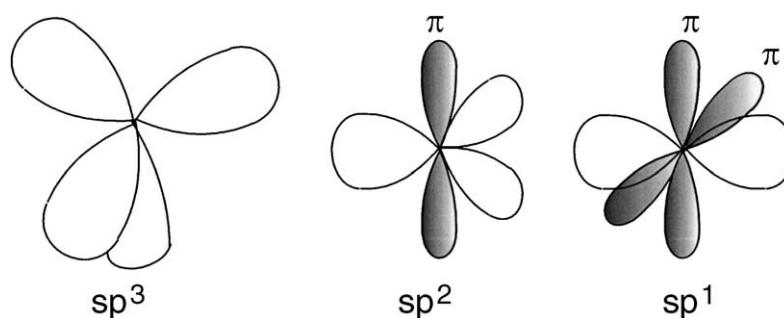


FIGURA 3.4.1.1 Representação das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ .  
Fonte:(ROBERTSON, 2002) adaptado.

Como citado anteriormente, as diferentes estruturas dos filmes a-C:H não são apenas dependentes da proporção de hibridização do carbono, mas também das ligações hidrogenadas. A Figura 3.4.1.2 mostra um digrama de fase ternária, exibindo as composições das várias formas de ligações amorfas de C-H, que foi usado pela primeira vez por Möller (MÖLLER, 1993) e adaptado por Robertson

(ROBERTSON, 2002) que associou a obtenção das diferentes estruturas com os diferentes parâmetros de deposição.

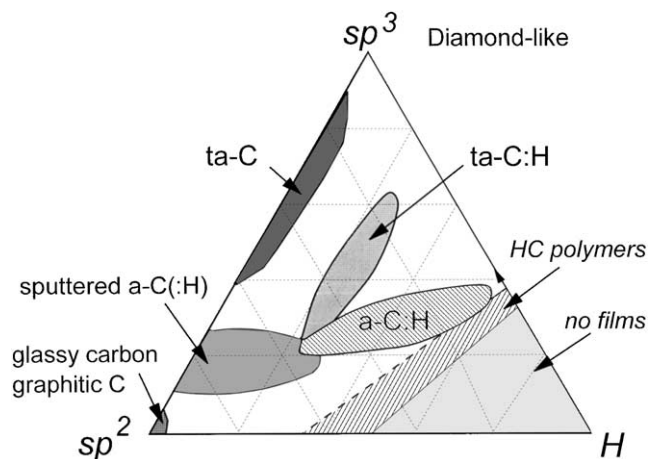


FIGURA 3.4.1.2 Diagrama de fase ternária para as diferentes ligações de filmes de carbono amorfo hidrogenado. Fonte (MÖLLER, 1993; ROBERTSON, 2002) adaptado.

Os vértices do diagrama de fase ternária são representados pelas hibridizações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e a hibridização do tipo  $sp^1$  é representada pelo hidrogênio, sugerindo uma semelhança entre o orbital atômico e a hibridização  $sp^1$ . As estruturas a-CHs mais desordenadas, como carbono vítreo, grafite e PLC, estão mais próximas do vértice indicado pela hibridização  $sp^2$ , devido a proporção de hibridizações na estrutura desses materiais terem a maior característica  $sp^2$ . No topo do diagrama, indicado pelo vértice  $sp^3$ , ficam as estruturas mais organizadas como a do diamante, devido a maior proporção de hibridizações do tipo  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002).

Os métodos de deposição de filmes, foram aprimorados para produzirem a-CHs com graus crescentes de ligações do tipo  $sp^3$  e, o método PECVD é capaz de produzir estruturas de alto grau de ligações  $sp^3$ . Ademais, como mostrado no diagrama, o método PECVD produz filmes com estruturas semelhantes ao do diamante, mas com alta taxa de ligações de hidrogênio, dando a características dos filmes a-C:H e se aproximando mais para a fase interna do diagrama (ROBERTSON, 2002).

A Figura 3.4.1.3 mostra os diferentes processos de deposição de filmes a-C:H. Os íons desempenham um papel importante na deposição dos filmes a-C:H, pois há uma forte dependência das propriedades do plasma, da tensão de polarização

que levam a uma relação direta com a energia dos íons presentes no plasma (MAHESWARAN et al., 2011; ROBERTSON, 2002).

Filmes a-C:H podem ser obtidos por plasma de diferentes gases, sendo eles fontes de C e H, como por exemplo; CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. A escala de tensão de polarização para cada gás fonte pode ser redefinida por uma escala de tensão de polarização por átomo de C na molécula, o que leva a uma análise da variação de densidade do filme depositado. A partir disso, os máximos em densidade estão em uma energia semelhante o que indica que a ação dos íons é via mecanismo de subplantação (ROBERTSON, 2002).

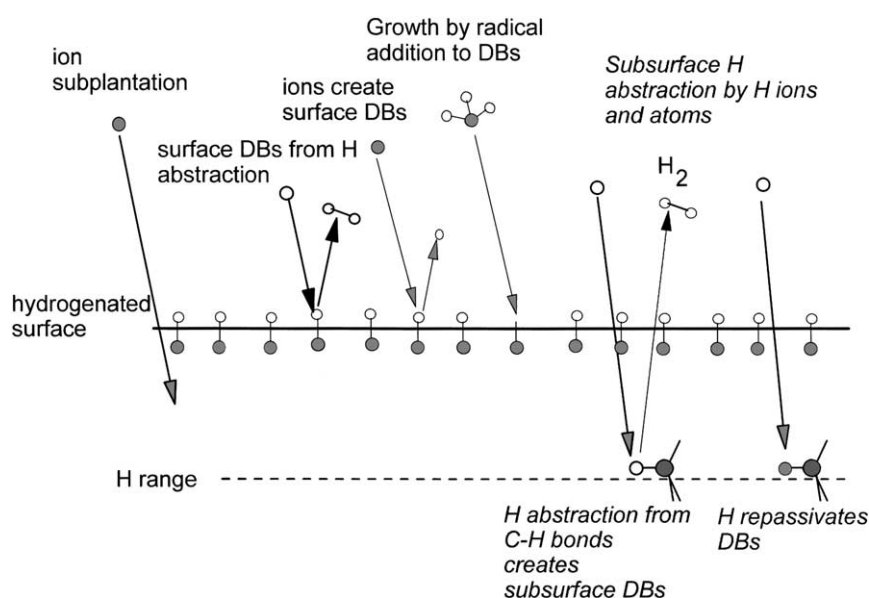


FIGURA 3.4.1.3 Processos e mecanismos de formação dos filmes a-C:H. Fonte: (ROBERTSON, 2002).

Duas vertentes existentes na literatura, com relação às propriedades de barreira de filmes de a-C:H, mostram que filmes do tipo DLC apresentam propriedades de barreira superior a filmes do tipo PLC (FURLAN; KLEIN; HOTZA, 2013; WU et al., 2003). Por outro lado, outros estudos reportam que filmes DLC, normalmente, são rígidos e apresentam elevada tensão residual o que pode levar ao aparecimento de microdefeitos na superfície, reduzindo dessa forma esta propriedade (DRAHANSKY et al., 2016). Como descrito, algumas aplicações dos filmes de a-C:H estão limitadas pela presença de microdefeitos e pela baixa aderência a substratos poliméricos o que

pode comprometer aplicações como camada protetora (CRUZ et al., 2006; CRUZ; ZANIN; DE MORAES, 2009; SOBRINHO et al., 1999).

Mesmo com a presença de microdefeitos, tem crescido o número de trabalhos envolvendo o uso de filmes a-C:H depositados por plasma em embalagens destinadas ao contato com alimentos, principalmente na indústria de bebidas, sendo utilizado como barreira a gases em garrafas de PET reciclado (ABBAS et al., 2005; BOUTROY et al., 2006; NAKAYA; UEDONO; HOTTA, 2015; POLONSKYI et al., 2013; SUZUKI; KODAMA, 2009).

Como citado anteriormente, dentro do mercado de resinas termoplásticas, o uso do polipropileno na indústria de embalagens de alimentos tem aumentado significativamente, sendo o Brasil um dos maiores consumidores como mostram os dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2018). Este aumento está associado as características físico-químicas do PP, inercia química e biológica, atóxico, bem como sua versatilidade e baixo custo (LANDIM et al., 2014). Além disso, o seus índices de reciclagem são os maiores, comparado ao PET e outras resinas termoplásticas, apresentando também uma baixa emissão de gases de efeito estufa na atmosfera durante a sua produção e transporte (ABIPLAST, 2018; LANDIM et al., 2014).

Entretanto, mesmo com muitos trabalhos reportados na literatura, o uso do PP em embalagens de alimento, seja como embalagens de contato direto (ALLAHVAISI, 2012) ou na produção de compósitos e nanocompósitos para embalagens (KHALAJ et al., 2016; LEE; SON; HONG, 2008; LEPOT et al., 2011), ainda possui algumas restrições devido a migração de substâncias intencionalmente adicionadas (IAS), como agentes estabilizantes (irganox) e catalisadores (benzofenona), bem como a migração de substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS), provenientes dos processos de degradação estrutural do polímero, como discute por Úbeda et al. (ÚBEDA et al., 2017). Palkopoulou e colaboradores (PALKOPOULOU et al., 2016) indicaram em um *review* sobre a descontaminação de poliolefinas intencionalmente contaminadas, que a temperatura de transição vítrea para o PP é de suma importância neste contexto. O PP apresenta-se, na temperatura de uso, em estado *rubbery* o que faz que o processo de contaminação e ou migração de IAS ou NIAS seja favorecido. Os autores comparam

este polímero ao PET, cuja Tg encontra-se na faixa de 69 °C estando portanto, no estado vítreo na temperatura de serviço.

Ademais, trabalhos reportados na literatura identificaram que alguns contaminantes presentes nas embalagens de PP, demonstraram características odoríferas que podem interferir nas propriedades organolépticas do alimento quando em contato com a embalagem (COULIER; ORBONS; RIJK, 2007; OLIVEIRA et al., 2020; VERA; CANELLAS; NERÍN, 2020). A presença de contaminantes no PP, além de dificultar a sua reciclagem, causa efeitos degradativos na estrutura do polímero, impactando diretamente nas suas propriedades, como a viscosidade, transparência e quimicamente inerte (GARCIA; SCURACCHIO; CRUZ, 2013; LAU; WONG, 2000; MAJUMDAR et al., 2004). Para minimizar os efeitos de migração de contaminantes e interferências nas propriedades dos alimentos, tem-se desenvolvido trabalhos que mostram a eficiência dos filmes a-C:H como barreira funcional em embalagens de polipropileno reciclado (AGUIAR; VIDOTTI; CRUZ, 2013; KÖRNEZ, 2010).

Mesmo não tendo portarias e legislações vigentes que assegurem o uso do PP reciclado com filmes a-C:H para contato com alimentos, estes poucos trabalhos mostram resultados relevantes que podem ser explorados de maneira a aperfeiçoar os métodos de deposição de filmes a-C:H por PECVD, além das melhorias nas propriedades adesivas do material por plasma *etching*. Ademais, a união do tratamento de superfícies por plasma e deposição de filmes finos, classificado como um processo verde, e os altos índices de reciclagem do polipropileno são fatores muito importantes a serem analisados para se conseguir minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto e o mau uso pelo consumidor, abrindo assim um vasto campo de pesquisa, desenvolvimento e inovação na área de embalagens recicladas para contato com alimentos.

## **4- MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1- Materiais**

O polipropileno comercial, PP, utilizado neste trabalho foi concedido pela Braskem S. A, Brasil em formas de *pellets* (Prisma 2400).



Para o *Challenge Test* proposto pela FDA, utilizou-se os seguintes reagentes para o *cocktail* de contaminação; benzofenona (Acros Organics, 99%, CAS No. 119619), tetracosano (Merck, 99%, CAS No. 646311), tolueno (Vetec, 99,5%, CAS No. 108883), clorofórmio (Vetec, 99,8%, CAS No. 67663) e heptano (Synth, 99,0%, CAS No. 142825).

Para os processos de tratamento (*etching*) e deposição (PECVD) por plasma, os gases de alta pureza; oxigênio (99,9%), argônio (99,9%) e acetileno (99,7%) foram obtidos pela White Martins S. A, Brasil.

Ácido acético (Sigma Aldrich, 99,8%, CAS No. 5408411), etanol grau HPLC (Scharlau Chemie S. A (Sentmenat, Spain), foram empregados para a formulação de simulantes de alimentos e ensaios de migração de contaminantes.

## 4.2- Metodologia

A metodologia deste trabalho foi dividida em 5 etapas descritas abaixo;

### 4.2.1-Etapa 1: Contaminação forçada e processo de Recuperação (lavagem e Reprocessamento)

As amostras de PP na forma de pellets foram mantidas em um banho termostático a 40 °C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) com agitação constante durante 14 dias em um *cocktail* de contaminantes, como descrito pela FDA e ANVISA. A Tabela 4.2.1.1 mostra os contaminantes utilizados, concentrações utilizadas no *cocktail* e propriedades físico-químicas.

Contaminantes	Concentração	Propriedades
Benzofenona	1% m/m <sup>a</sup>	Polar e Não Volátil
Tetracosano	1% m/m <sup>a</sup>	Não-Polar e Não-volátil
Tolueno	10% v/v <sup>b</sup>	Não-Polar e Volátil
Clorofórmio	10% v/v <sup>b</sup>	Polar e Volátil

Heptano	78% v/v <sup>b</sup>	Não-Polar e Volátil
---------	----------------------	---------------------

TABELA 4.2.1.1 Contaminantes estipulados pela FDA para o protocolo de contaminação forçada

m/m massa de contaminante por unidade de massa total do cocktail

v/v volume de contaminante/ solvente por unidade de volume do cocktail.

Após este processo, os *pellets* foram submetidos a um protocolo de lavagem desenvolvido por Garcia et al. (GARCIA; SCURACCHIO; CRUZ, 2013) que consiste em; a) 10 minutos em 1L de água destilada, b) 5 minutos em 1L de solução NaOH 1%, c) 5 minutos em 1L de água destilada seguido de processo de secagem ao ar.

As amostras de PP foram reprocessadas por uma extrusora de rosca simples (AX Plastic) com temperaturas de 180, 190 e 210 °C a velocidade de rosca de 30 rpm, seguida do processo de peletização. A Figura 4.2.1.1 abaixo mostra o fluxograma da primeira etapa metodológica.

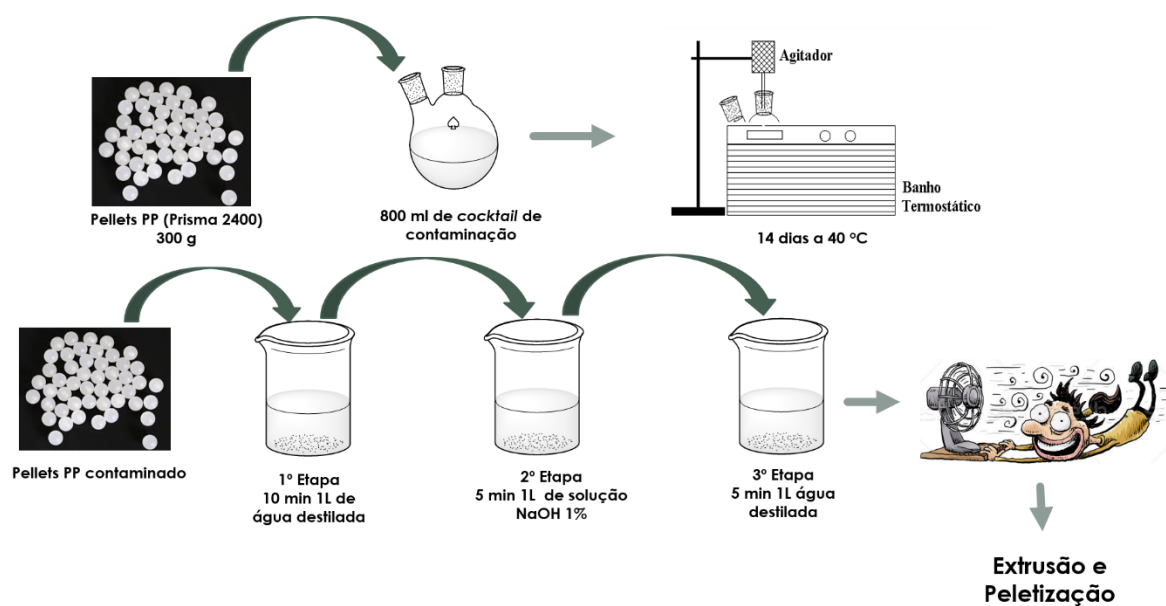


FIGURA 4.2.1.1 Fluxograma do processo de contaminação, lavagem e reprocessamento dos pellets de PP.

#### 4.2.2-Etapa 2: Produção dos filmes de PP por termoprensagem

Após a primeira etapa da metodologia, os pellets de PP foram submetidos a uma prensa térmica e, para a obtenção dos filmes de PP seguiu-se o seguinte protocolo;

- 3 minutos com as placas encostadas;
- 30 segundos a 0,5 torr de pressão;
- 30 segundos a 1,5 torr de pressão;
- 2 minutos a 2,5 torr de pressão.

Esse procedimento de prensagem e obtenção dos filmes foi feito a uma temperatura constante de 200 °C, seguido de imersão em água destilada para resfriamento e formação dos filmes de PP como descrito na Figura 4.2.2.1;

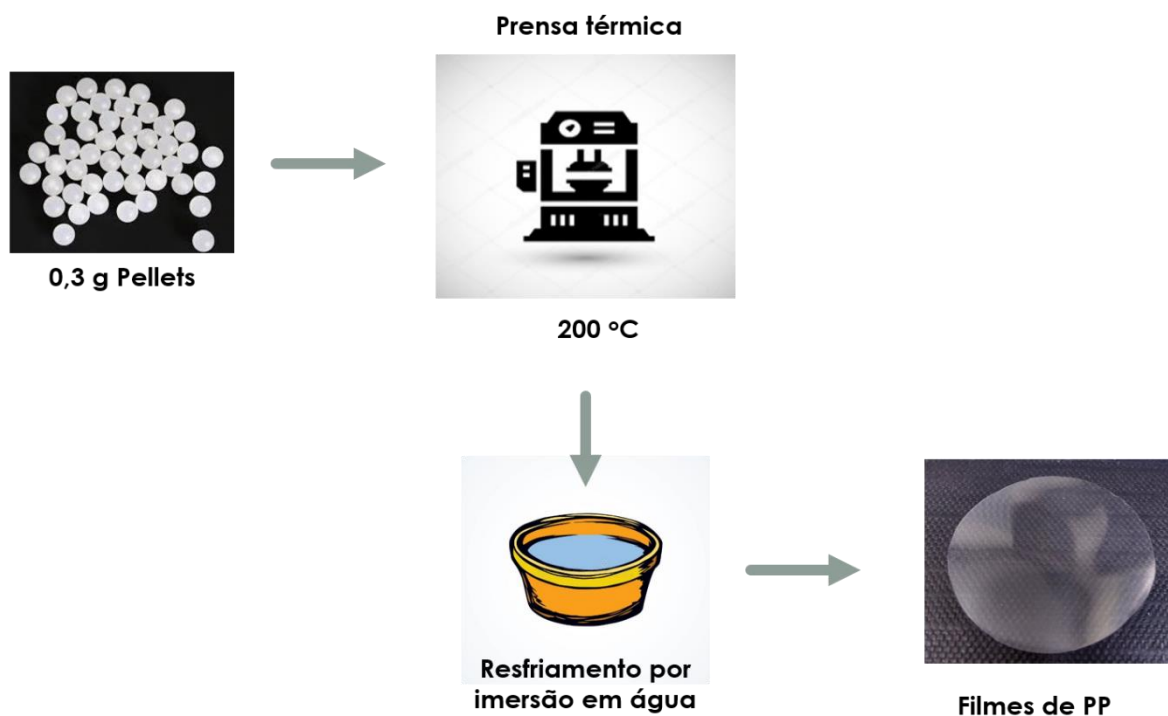


FIGURA 4.2.2.1 Processo de obtenção dos filmes de PP por termoprensagem.

### 4.2.3-Etapa 3: Modificação por plasma (*etching*) de oxigênio, argônio e ar atmosférico da superfícies dos filmes de PP para aumento da adesão.

No processo de modificação superficial dos filmes termoprensados de PP, foi utilizado um reator de plasma *etching* do Laboratório de Processos à Plasma da Unicamp como mostrado na Figura 4.2.3.1 adaptada de Cruz et al.(CRUZ; ZANIN; DE MORAES, 2009). O sistema possui uma câmara de vácuo de aço inox com dois eletrodos de placas circulares paralelas, com diâmetro aproximado de 30 cm cada e separados por uma distância de 4 cm. Durante a geração do plasma de descarga luminescente, uma bomba de vácuo fica permanentemente ligada. O sistema vem acoplado com regulador e medidor de pressão, potência e fluxômetros para introdução dos gases cuja unidade de medida é sccm e um gerador de radiofrequência que opera em 13,56 MHz.

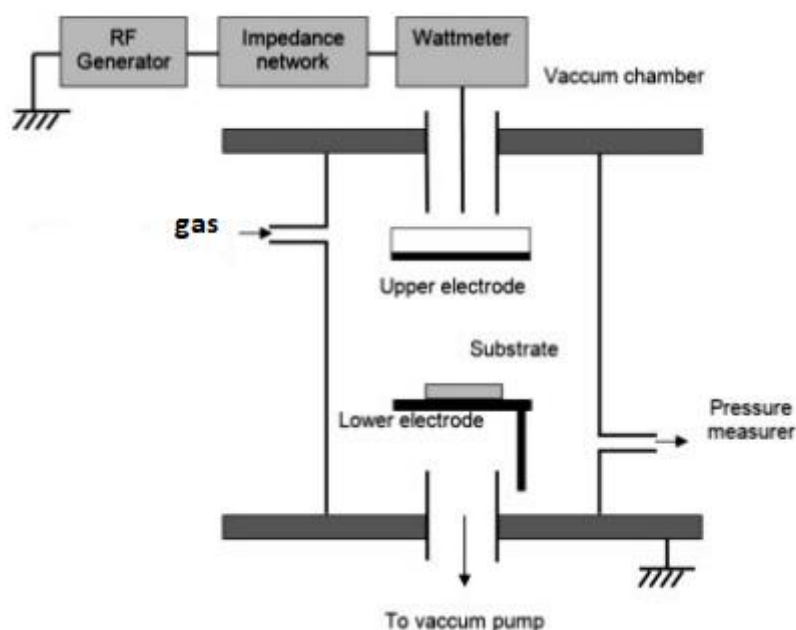


FIGURA 4.2.3.1 Sistema de reator a plasma para tratamento *etching* e deposição de filmes finos. Fonte:(CRUZ; ZANIN; DE MORAES, 2009) adaptado.

Para as modificações empregou-se uma potência de 70 W e tempo de exposição ao plasma de oxigênio, argônio e ar atmosférico de 2,5 e 5,0 minutos. A

Tabela 4.2.3.1 apresenta as amostras e as condições dos tratamentos superficiais empregados.

<b>Amostras</b>	<b>Tratamento (gás)</b>	<b><math>\Phi</math> (sccm)</b>
PP_0 min	Sem tratamento	-
PP-O <sub>2</sub> _2,5 min	Oxigênio	50
PP-O <sub>2</sub> _5,0 min		
PP-Ar_2,5 min	Argônio	65
PP-Ar_5,0 min		
PP-Atm_2,5 min	Ar atmosférico	50
PP-Atm_5,0 min		

TABELA 4.2.3.1 Condições de tratamento por plasma *etching* dos filmes de PP nos tempos de exposição de 2,5 e 5 minutos.

Após esta etapa de modificação superficial, os filmes foram caracterizados por XPS e FTIR-ATR afim de se verificar as alterações químicas causadas pela exposição ao plasma de diferentes gases. A hidrofobicidade, tensão superficial e análise das componentes polares e dispersiva foram observadas por ângulo de contato.

#### **4.2.4-Etapa 4: Deposição dos filmes de a-C:H pelo método *Plasma Enhanced chemical vapor Deposition (PECVD)*.**

Após a modificação superficial por plasma, e escolha do tratamento adequado para aumento na propriedade adesiva dos filmes de PP, as amostras foram submetidas ao processo de deposição de filmes de a-C:H por plasma de gás acetileno. Uma mistura de gás Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi utilizada para a geração do plasma para a deposição dos filmes a-C:H, feita no mesmo sistema utilizado para o tratamento *etching*, como mostrado na Tabela 4.2.4.1.

<b>Condições</b>	<b>Pressão (Torr)</b>	<b><math>\Phi</math>Ar (sccm)</b>	<b><math>\Phi</math>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	<b>Potência do Plasma (W)</b>
	0.07	65	55	70

TABELA 4.2.4.1 Condições do plasma para o processo PECVD de deposição de filmes a-C:H.

A partir da deposição dos filmes de a-C:H, foram feitas caracterizações por Raman para determinação das estruturas dos filmes e, por Perfilometria, obteve-se as espessuras dos filmes depositados para o estudo de influência da espessura na barreira a contaminantes presentes nas amostras.

## 5- ENSAIOS DE MIGRAÇÃO DE CONTAMINANTES

Os ensaios de migração de contaminantes foram feitos em parceria com o grupo de pesquisa em química analítica da Universidade de Zaragoza, Espanha, sobre a orientação da Prof. (a) Dr. (a) Cristina Nerín.

Atendendo as normativas e diretivas da União Europeia e FDA, bem como as normas da ANVISA, elegeu-se três simulantes alimentícios para os ensaios de migração de contaminantes. Estes simulantes e suas descrições estão listadas na Tabela 5.1.

<b>Simulantes</b>	<b>Descrição da solução</b>	<b>Tipos de alimentos</b>
B	Ácido acético 3% pH $\leq$ 4.5	Alimentos aquosos ácidos
C	Etanol 10%	Alimentos alcoólicos
D	Etanol 95%	Alimentos gordurosos

TABELA 5.1 Simulantes de alimentos utilizados para os ensaios de migração.

As diretivas da EU descrevem que os ensaios de migração são feitos com o contato entre a superfície do material e os simulantes de alimentos, que serão

submetidos a três condições, Figura 5.1, que simulam as piores condições que esses materiais podem ser submetidos ao serem usados como embalagens de alimentos.

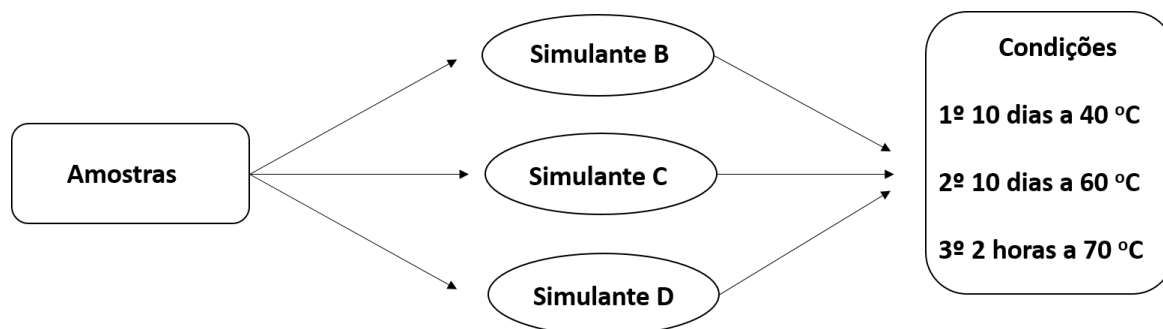


FIGURA 5.1 Esquema geral dos ensaios de migração de contaminantes.

Após os ensaios de migração, as amostras foram submetidas a uma microextração em fase sólida seguida de análise de concentração de contaminantes que migraram para os simulantes, por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (SPME-GC-MS).

### 5.1- Preparo das soluções padrão

Foram preparadas soluções padrão individuais de cada contaminante (benzofenona, tetracosano, tolueno, heptano e clorofórmio) em concentrações da ordem de 1000 mg/g, as soluções foram feitas em etanol grau HPLC, como soluções estoque. Destas soluções estoque, preparou-se padrões com concentrações de 5 mg/g em água ultrapura. Os padrões foram preparados individualmente e também, foram feitos padrões com mix (solução com todos os contaminantes) com concentrações de 5 mg/g.

A partir das soluções padrões mix, foram preparados soluções padrões mix nos simulantes (ácido acético 3%, etanol 10% e etanol 95%) em concentrações de 5 mg/g e com adição do sal NaCl nas proporções de 5 e 10% em massa, para o aumento na força iônica das soluções e melhorias na resolução dos cromatogramas. A determinação de parâmetros de extração, concentração e método analítico a ser

empregado no GC-MS foram determinadas pelo programa MOODE para análise de planejamento fatorial.

Todas as soluções padrão utilizadas neste trabalho, foram armazenadas a 4°C. As soluções de mistura de padrões foram utilizadas para o preparo de padrões de calibração.

## **5.2- Preparo de padrões para curva de calibração**

Os padrões de calibração foram preparados nos simulantes de alimentos empregados nos ensaios de migração, adicionando volumes das soluções de mistura de padrões estoque. Para os *viales* de vidro, com capacidade de 20 mL, de rosca com septo, adicionaram-se 5 e 10% em massa de NaCl para cada solução de calibração e, a faixa de concentração utilizada para obtenção da curva de calibração foi de 3-1 e de 0,1-0,00001 mg/g em diluição seriada para os simulantes B (ácido acético 3%) e C (etanol 10%).

Para o simulante D (etanol 95%), as concentrações das soluções padrão utilizadas na curva de calibração foi; 30-5 e de 2-0,01 mg/g também pelo método de diluição seriada.

## **5.3- Preparo de amostras para os ensaios de migração**

Como descrito pelas diretivas da União Europeia, os ensaios de migração devem ser feitos com o contato entre a superfície do material e o simulante de alimento. As amostras de PP foram cortas em discos de 2 cm de diâmetro e colocadas diretamente nas tampas dos viales de 20 mL, contendo 18 g de simulante de alimento. Os viales foram vertidos e as soluções ficaram em contato direto com a superfície das amostras, seguindo para os ensaios de migração nas condições de simulação descritas na figura 3 acima. Todos os ensaios foram feitos em triplicata de amostras.

## **5.4- METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO – SPME**



Para a extração pelo método de microextração de fase sólida SPME, utilizou-se um amostrador automático CombiPAL. Analisou-se a eficiência de extração de três tipos de fibras; Polidimetilsiloxano de 100  $\mu\text{m}$  de espessura (PDMS, 100  $\mu\text{m}$ ), DVB/CAR/PDMS de 50/30  $\mu\text{m}$  e a Poliacrilato 85  $\mu\text{m}$  (PA, 85  $\mu\text{m}$ ) e, a fibra escolhida para este trabalho foi a DVB/CAR/PDMS de 50/30  $\mu\text{m}$ . Os resultados relacionados à escolha do tipo de fibra encontram-se no capítulo de Resultados e discussão. O processo de extração ocorreu nos mesmos viales para os simulantes B e C, como o simulante D (etanol 95%) é muito agressivo para as fibras de SPME, a metodologia de análise foi por injeção direta com microseringa e as amostras pós ensaio de migração, foram transferidas para microviales âmbar, com capacidade de 2 mL com septo de pressão.

A Figura 5.4.1, é uma ilustração adaptada do trabalho de Valente et al. (VALENTE; AUGUSTO, 2000), mostrando o amostrador que protege e auxilia no manuseio da fibra.

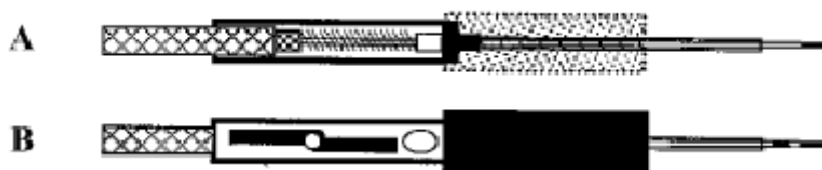


FIGURA 5.4.1 Vista interna do amostrador de SPME expondo a fibra em (A); em (B) tem-se a vista com a fibra exposta e o êmbolo travado pelo pino no centro da fenda em forma de Z. Fonte: Adaptado de (VALENTE; AUGUSTO, 2000).

## 5.5- Parâmetros e planejamento fatorial para determinação das condições de SPME-GC-MS

Para a análise e quantificação dos contaminantes, foram avaliados os parâmetros de temperatura de adsorção (60, 70 e 80  $^{\circ}\text{C}$ ), tempo de adsorção (15, 20 e 30 minutos) e a concentração do sal (5 e 10% em massa) adicionado para aumento na sensibilidade da análise.

Pelo software MODDE obteve-se o planejamento fatorial para esta etapa do trabalho, sendo um total de 18 experimentos com relação às variáveis estudadas

para os simulantes B e C, como mostrado na Tabela 5.5.1, relacionando as variáveis, o número de experimentos e a ordem randômica para aumento na confiabilidade dos dados.

<b>Nº de Experimentos</b>	<b>Ordem Randômica</b>	<b>Conc. NaCl (%)</b>	<b>Temp. de adsorção (°C)</b>	<b>Tempo de adsorção (min)</b>
1	6	10	60	15
2	1	5	60	15
3	8	0	60	20
4	9	0	60	30
5	15	10	60	30
6	11	5	60	30
7	12	0	70	15
8	18	5	70	20
9	2	10	70	30
10	3	0	80	15
11	13	5	80	15
12	10	10	80	20
13	17	0	80	30
14	5	5	80	30
15	14	5	80	30
16	4	5	80	30
17	16	5	80	30
18	7	5	80	30

TABELA 5.5.1 Planejamento fatorial e ordem randômica gerado pelo software MODDE relacionado as variáveis, concentração de sal, tempo de adsorção e temperatura de adsorção para os ensaios de migração.

Os resultados dos parâmetros analisados, foram utilizados para a análise quantitativa dos ensaios de migração e serão discutidas em Resultados e Discussão.

## 6- CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Vários métodos de caracterizações superfícies são utilizados na análise de superfícies poliméricas para determinar modificações nas propriedades do material bem como alterações na estrutura superficial dos mesmos. As técnicas utilizadas para as caracterizações químicas, foram divididas conforme as etapas metodológicas descritas. Para a **Etapa I-III**, foram utilizadas as técnicas; espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS), microscopia de força atômica (AFM) e Ângulo de contato. As caracterizações da **Etapa IV** foi utilizado a microscopia Raman e Perfilometro para as caracterizações estruturais dos filmes de a-C:H. A determinação e quantificação dos contaminantes (**Etapa V**) foram feitas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), utilizando-se da microextração em fase solida (SPME) para o processo de adsorção e dessorção de contaminantes.

A análise morfológica antes e após os ensaios de migração, dos filmes de a-C:H depositados sobre os filmes de PP, foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 6.1- Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho da Varian, modelo 640-IR. Para verificar a formação de grupos carbonilados e nitrogenados na superfície das amostras de PP tratadas por plasma *etching* de gás oxigênio, argônio e ar atmosférico. Utilizou-se o espectrofotômetro com acessório de refletância total atenuada (ATR) de seleneto de zinco (ZnS), colocando-se a amostra sobre o cristal e pressionando-a para maximizar o contato superficial.

Foram feitas varreduras na faixa 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , em um total de 32 varreduras.

Esta técnica, ATR, é muito utilizada para amostras que não podem ser caracterizadas nos métodos normais, como pastas, adesivos e filmes. O princípio deste tipo de espectroscopia é proveniente de um feixe de radiação que passa de um meio denso (cristal) para um meio menos denso (amostra), ocorrendo então a reflexão. Esta fração de feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme o ângulo de incidência, e quando o ângulo máximo é alcançado, a reflexão é dita completa.

## **6.2- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)**

Para as caracterizações das espécies químicas presentes na superfície das amostras, foram realizadas medidas do espectro de alta resolução dos elementos constituintes das amostras por XPS. A aquisição do espectro foi realizada em um equipamento da Scienta Omicron modelo ESCA+ equipado com um analisador hemisférico EA125 e uma fonte de raios-x monocromática Xm 1000A ( $kA= 1486,7 \text{ eV}$ ). A fonte de raios-X foi utilizada com uma potência de 280 W e um modo de energia de passagem constante de 50 eV. A medida do espectro survey foi realizada com passo em energia de 0.1 eV enquanto os espectros de alta resolução de 0.05 eV. A análise dos dados foram realizadas pelo software CasaXPS, onde o background em espectros de alta resolução é calculado pela função Shirley. Os efeitos de carga foram corrigidos usando o pico de carbono 1s em 2684,8 eV do carbono adventício presente na superfície das amostras.

## **6.3- Microscopia de força atômica (AFM)**

Para a análise topográfica das amostras tratadas por plasma *etching*, e avaliação da formação de nanorugosidade superficial, foi utilizado o microscópio de força atômica, AFM NX10 Park systems, Suwon, Coréia, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia-LNNANO (CNPEM). As micrografias obtidas foram analisadas e tratadas pelo software Gwyddion em duplicata de medidas.

## 6.4- Ângulo de Contato

A determinação do ângulo de contato foi realizada em um equipamento da marca Ramé-Hart, modelo 260-F com água deionizada e diiodometano como líquidos-sonda pelo método de gota séssil. A determinação do ângulo de contato foi empregada para avaliação da alteração nas características de superfície dos filmes de PP em função dos tratamentos realizados. Para cada amostra, foi medida 3 gostas em triplicata de medidas, dando um total de 9 medidas por amostra.

Assim, pela teoria de Young-Laplace (WU, 2007) foi determinado as características hidrofílicas/hidrofóbicas do material, bem como a tensão superficial e as características adesivas da superfície, empregando-se as equações e parâmetros estabelecidos por Souheng Wu (TERPILOWSKI et al., 2014). Para o cálculo desses parâmetros, utilizou-se o método harmônico empregado em superfícies poliméricas, também descrito por Wu (CHIBOWSKI; TERPILOWSKI, 2009).

## 6.5- Microscopia Raman

Os filmes de a-C:H foram depositados em substratos de silício (vidro) polido e esterilizados com isopropanol. Os espectros de Raman dos filmes de a-C:H foram obtidos com um micro espectrômetro Horina Jobin-Yvon Raman LabRAM à temperatura ambiente, usando a linha de 520 nm do laser He-Ne como fonte de excitação através de um microscópio Olympus TM BX41, no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF-LIEC).

## 6.6- Perfilometro (Determinação da espessura de filmes a-C:H)

Para a análise da rugosidade superficial, os filmes de a-C:H foram depositados em substratos de silício (vidro). A técnica utilizada foi a perfilometria por contato, com o equipamento Dekatak 150-Veeco, com medições superficiais de topografia, rugosidade e altura de degrau em escalas nanométricas. A determinação da rugosidade quadrática media superficial ( $R_a$ ), que é o desvio aritmético médio do

perfil com relação a linha de altura média da largura avaliada, foi determinada a partir da média de 3 medidas para cada amostra.

## **6.7- Cromatografo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC-MS).**

Para a quantificação dos contaminantes presentes nos simulantes de alimentos, após os ensaios de migração, foi utilizado um Cromatografo gasoso A6500 CTC (6890 N) conectado a um Espectrômetro de Massas 5975 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). A separação dos compostos foi realizada em uma coluna Agilent HP-5MS (30m x 0.25 mm com 0.25  $\mu\text{m}$  de espessura). O hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas da entrada frontal, fonte iônica e quadrupolar foram de 250, 230 e 150 °C, respectivamente. A detecção foi realizada em modo SIM (45-400 m/z). A programação de temperatura do forno foi de 40 °C durante 5 min, aumentando para 300 °C à taxa de 10 °C/min e mantida por 10 min. A temperatura de incubação das amostras variou conforme o planejamento fatorial realizado para estabelecer os parâmetros de extração, o tempo de dessorção no injetor foi de 2 minutos.

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Esta seção será dividida em (i) Caracterizações química e morfológica dos filmes de PP pós tratamento *etching*, (ii) Caracterizações dos filmes a-C:H depositados por PECVD e (iv) Ensaios de migração de contaminantes e avaliação estrutural dos filmes a-C:H pós ensaios de migração. Na primeira etapa serão discutidas as modificações químicas superficiais dos filmes de polipropileno, submetidos ao plasma *etching* de oxigênio, argônio e ar atmosférico a partir das técnicas de caracterizações superficiais como ângulo de contato, tensão superficial, FTIR-ATR e XPS, bem como a influência no tempo de exposição ao plasma *etching*.

A modificação morfológica será discutida a partir dos dados de AFM e, ao término dessa seção, será escolhido o tratamento que melhor apresentar as características necessárias para um possível aumento na propriedade adesiva

superficial. Na segunda etapa, serão discutidos o tipo de estrutura dos filmes a-C:H obtidos, a partir da espectroscopia Raman, e a espessura dos filmes, por perfilometria, bem como a relação entre a taxa de deposição e o aumento na tensão interna dos filmes a-C:H.

Por fim, na última etapa, será discutido os resultados dos ensaios de migração, a partir dos dados obtidos por SPME-GC-MS, relacionando a espessura do filme, afinidade química entre os contaminantes e os simulantes, com a concentração de contaminantes que migrou das amostras para os simulantes de alimentos. Além disso, pela MEV será discutido a formação de microtrincas e defeitos causados nos filmes a-C:H e que podem impactar nas propriedades de transporte.

## **7.1- Caracterizações químicas superficiais pós tratamento *etching***

Em um sistema de modificação a plasma, diversos parâmetros podem influenciar na característica da modificação, dentre os quais pode-se citar a geometria e a distância entre os eletrodos do reator, além do fluxo de gás, tipo de gás precursor e tempo de tratamento. Alterações nesses parâmetros podem conduzir a diferentes resultados na modificação da superfície do polímero, como mostrado por Louzi ao estudar o efeito do tratamento corona aplicado a monofilamentos de polímeros sintéticos (LOUZI, 2015). Sendo assim, a otimização dos parâmetros empregados no presente projeto teve como embasamento os trabalhos realizados no mesmo reator (CRUZ et al., 2010; DURRANT; MOTA; DE MORAES, 1992), fixando os parâmetros estudados e descritos no tópico 4.2.3 na sessão de materiais e métodos.

A Figura 7.1.1 apresenta os valores de ângulo de contato para as amostras de filmes de PP sem tratamento e tratadas por 2,5 e 5,0 minutos de exposição ao plasma *etching* com gás oxigênio (PP-O<sub>2</sub>), argônio (PP-Ar) e ar atmosférico (PP-Atm), utilizando água deionizada como líquido sonda. Alterações da modificação da superfície foram monitoradas para verificar a reatividade dessas superfícies mesmo após longos períodos de tratamento. Portanto, as medidas foram realizadas em 1, 15 e 30 dias após o tratamento com os diferentes gases.

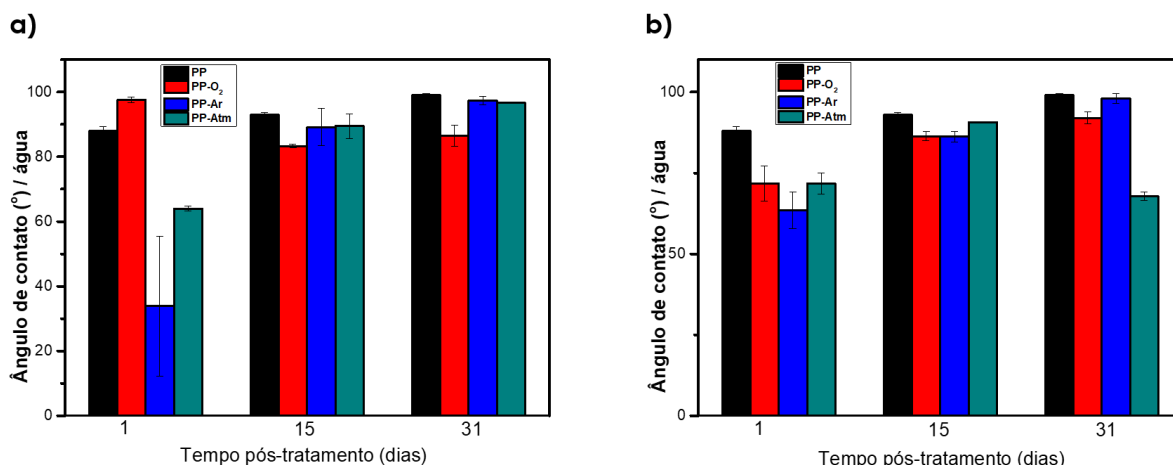


FIGURA 7.1.1 Ângulo de contato para as amostras tratadas por plasma *etching* com gás oxigênio, argônio e ar atmosférico por (a) 2,5 min e (b) 5,0 min.

Alguns trabalhos na literatura reportam que há uma tendência de aumento na molhabilidade superficial do substrato hidrofóbico, quando exposto a maiores tempos de tratamento a plasma *etching* de gases como oxigênio e ar atmosférico. Isto porque, quanto maior o tempo de exposição ao plasma, maior será o número de radicais e espécies ativas na superfície do mesmo, provocando um aumento nas recombinações e incorporação de grupos funcionais tais como: C-OH, C-O-O-H, H-C=O, C=O e outros grupos à base de oxigênio (CHUNG, 2014; UTRACKI, 1993). Além disso, quando tratados com gases que possuem nitrogênio na composição, pode ocorrer a incorporação de NH<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, como no caso das amostras tratadas por plasma de ar atmosférico.

Comparando-se os dados de 2,5 min e 5,0 min de tratamento *etching* de oxigênio, argônio e ar atmosférico, observa-se que há um aumento na molhabilidade da superfície das amostras tratadas em comparação a não tratada.

Fridman relata que é possível distinguir quatro tipos de processos *etching* para tratamento de superfícies, que são: *sputtering*, *etching* puramente químico, *etching* por energia de íons e *etching* por inibição de íons (FRIDMAN, 2008).

Como citato anteriormente, o processo de *sputtering* envolve a remoção de átomos da superfície devido ao bombardeamento de íons energéticos, provocando a formação de defeitos e transferência de energia do íon para um grupo de átomos da



superfície do substrato, deixando a superfície mais reativa (FRIDMAN, 2008). Um dos gases utilizados para o processo *sputtering* é o argônio, que dependendo das condições do plasma e geometria do reator, os íons formados podem ter energia entre 500-1000 eV. Como observado na Figura 7.1.1, as amostras PP-Ar são as que tiveram um maior aumento na molhabilidade superficial no tempo de 1 dia pós tratamento, mas quando analisado os períodos de pós tratamentos mais longos, 15 e 30 dias, a molhabilidade superficial diminui, chegando a valores de ângulo de contato similares ao da amostra de PP não tratada. Este fato pode ser justificado pelo intenso efeito de *sputtering* e redistribuição da energia superficial a longo prazo, causando recombinações e possíveis ligações intermoleculares de caráter hidrofóbico (FRANCE; SHORT, 1998; FRIDMAN, 2008).

O processo de *etching* puramente químico envolve uma descarga de plasma contendo átomos ou moléculas em fase gasosa capazes de reagir com a superfície, incorporando espécies reativas ou removendo átomos da superfície, que irão reagir com outras espécies e moléculas presentes no plasma, ocasionando a formação de novas ligações químicas entre a superfície e as novas espécies presentes no plasma (FRIDMAN, 2008). O plasma de oxigênio é o que melhor representa o processo *etching* puramente químico, pois é possível gerar átomos de oxigênio reativos que se chocam a superfície, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em fase gasosa e que novamente entrarão em contato com a superfície reativa, dando origem a grupos à base de oxigênio, que por sua vez, aumentam o caráter hidrofílico da superfície tratada (FRIDMAN, 2008; UTRACKI, 1993).

O aumento do caráter hidrofóbico, é observado nas amostras PP- $\text{O}_2$  no tempo de 1 dia de pós tratamento, devido instabilidade reativa da superfície. No entanto, independentemente do tempo de exposição ao plasma, após longos períodos de pós tratamento o ângulo de contato diminui, o que está relacionado a estabilidade superficial e reordenação estrutural da superfície reativa, levando a um aumento da hidrofilicidade, quando comparado a superfície não tratada em períodos longos de pós tratamento. Ademais, embora o processo de *etching* puramente químico não seja anisotrópico, sua característica principal é a predominância do maior fluxo de espécies ativas geradas no plasma quando comparado a concentração de íons no mesmo plasma, o que auxilia na redistribuição da energia de superfície mantendo uma distribuição energética quase uniforme (FRIDMAN, 2008).

Assim como o argônio, o gás  $N_2$  é classificado como um gás não reativo (inerte) e que ao ser utilizado na formação do plasma para *etching*, há uma grande quantidade de íons formado na descarga de plasma e, assim como no plasma de argônio, o efeito *sputtering* também pode ser visto (FRIDMAN, 2008). Quando se utiliza o ar atmosférico, composto por aproximadamente 78% de  $N_2$  e 22% de  $O_2$ , como fonte de plasma *etching*, tem-se a contribuição do processo de *sputtering* e do processo de *etching* puramente químico, devido as espécies presentes no gás. Ademais, como citado por Utracki et al. e Chung et al. (CHUNG, 2014; UTRACKI, 1993) ocorre a formação de espécies à base de nitrogênio e oxigênio no plasma que vão interagir com a superfície, o que auxilia no aumento do caráter hidrofílico superficial. No entanto, devido ao efeito *sputtering*, ocorre também um aumento na instabilidade reativa da superfície, o que é observado nas amostras de PP-Atm, conforme o tempo de exposição ao plasma e tempo pós tratamento, pois há o aumento na molhabilidade, acompanhado de uma instabilidade superficial a longo prazo.

De maneira geral, pode-se constatar um leve aumento na molhabilidade, diminuição no ângulo de contato, das superfície dos filmes de PP tratados por plasma *etching*, comprovando um aumento na reatividade superficial e possível incorporação de grupos funcionais hidrofílicos que auxiliam no aumento das propriedades adesivas superficiais do material modificado, como reportado em trabalhos na literatura (KRÁSNÝ; KUPSKÁ; LAPČÍK, 2012; SARAPIROM et al., 2014).

Para o cálculo da tensão superficial e determinação componentes polares e dispersivas, foram utilizados água deionizada e diiodometano como líquidos sonda.

A tensão superficial pode ser definida como sendo a relação de forças que agem diferentemente na parte mais superficial de um líquido quando comparado com as forças que agem internamente e, quando duas superfícies estão em contato formando duas fases, sólido e líquido, pode-se calcular a tensão superficial aparente formada na interface (YUAN; LEE, 2013; ZETTLEMOYER, 1974).

Partindo-se do princípio da mínima energia, a natureza sempre busca um estado de energia mais baixo. A Figura 7.1.2 é uma representação adaptada das forças em desequilíbrio das moléculas de um líquido quando em contato com uma superfície sólida, orientando-se de forma a buscar uma região onde haja equilíbrio entre forças de atração e repulsão (YUAN; LEE, 2013).



FIGURA 7.1.2 Representação das forças em desequilíbrio das moléculas de um líquido. Fonte: (YUAN; LEE, 2013) adaptado.

A partir do ângulo de contato ( $\theta$ ), pode-se obter uma expressão bem conhecida na literatura que prediz a tensão superficial para amostras solidadas, conhecida como Equação de Young-Dupré (ZETTLEMOYER, 1974);

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^p \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 7.1.1}$$

Onde:  $\gamma_L$  é a tensão superficial do líquido e,  $\gamma_L^p$  e  $\gamma_L^d$  são as componentes polar e dispersiva do líquido, respectivamente.

Owens e Wendt (ANNAMALAI et al., 2016) estenderam a equação de Young-Dupré obtendo-se uma expressão geral, que leva em consideração as componentes polares ( $\gamma_S^p$ ) e dispersivas ( $\gamma_S^d$ ) do sólido como mostrado na Equação 7.1.2.2 :

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 7.1.2}$$

Para este trabalho, utilizou-se a equação aproximada proposta por Souheng Wu (WU, 2007) a qual descreve o cálculo da tensão superficial para superfícies poliméricas a partir da média harmônica proposta por Fowkes, obtendo-se a tensão superficial para sólidos de baixa energia, como mostrado na Equação 7.1.2.3:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad \text{Eq. 7.1.3}$$

Onde:

$\theta$  é o ângulo de contato em graus;

$\gamma_L$  é a energia de interface entre o líquido e o vapor (mN/m);

$\gamma_L^d$  é a componente dispersiva do líquido (mN/m);

$\gamma_L^p$  é a componente polar do líquido (mN/m);

$\gamma_S^d$  é a componente dispersiva do sólido (mN/m) e

$\gamma_S^p$  é a componente polar do sólido (mN/m).

A Tabela 7.1.1 mostra os valores das componentes polares e dispersivas dos líquidos sondas, bem como sua energia de interface que são bem descritas na literatura (ZETTLEMOYER, 1974) e, foram utilizadas para o cálculo da tensão superficial dos filmes de PP.

Líquido Sonda	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
Água	72,8	21,8	50,0
Diiodometano	50,8	50,8	0

TABELA 7.1.1 Parâmetros para as componentes polares e dispersivas, bem como a tensão superficial dos líquidos sonda.

A partir das medidas de ângulo de contato e das componentes tabeladas dos líquidos sonda utilizados, pode-se calcular a tensão superficial das amostras de PP tratadas por plasma *etching*, bem como observar as mudanças na contribuição das componentes durante o período de 1, 15 e 30 dias pós tratamento como mostrado na Figura 7.1.3 (a) para o tempo de 2,5 minutos e b) para o tempo 5,0 minutos de exposição ao plasma *etching*).

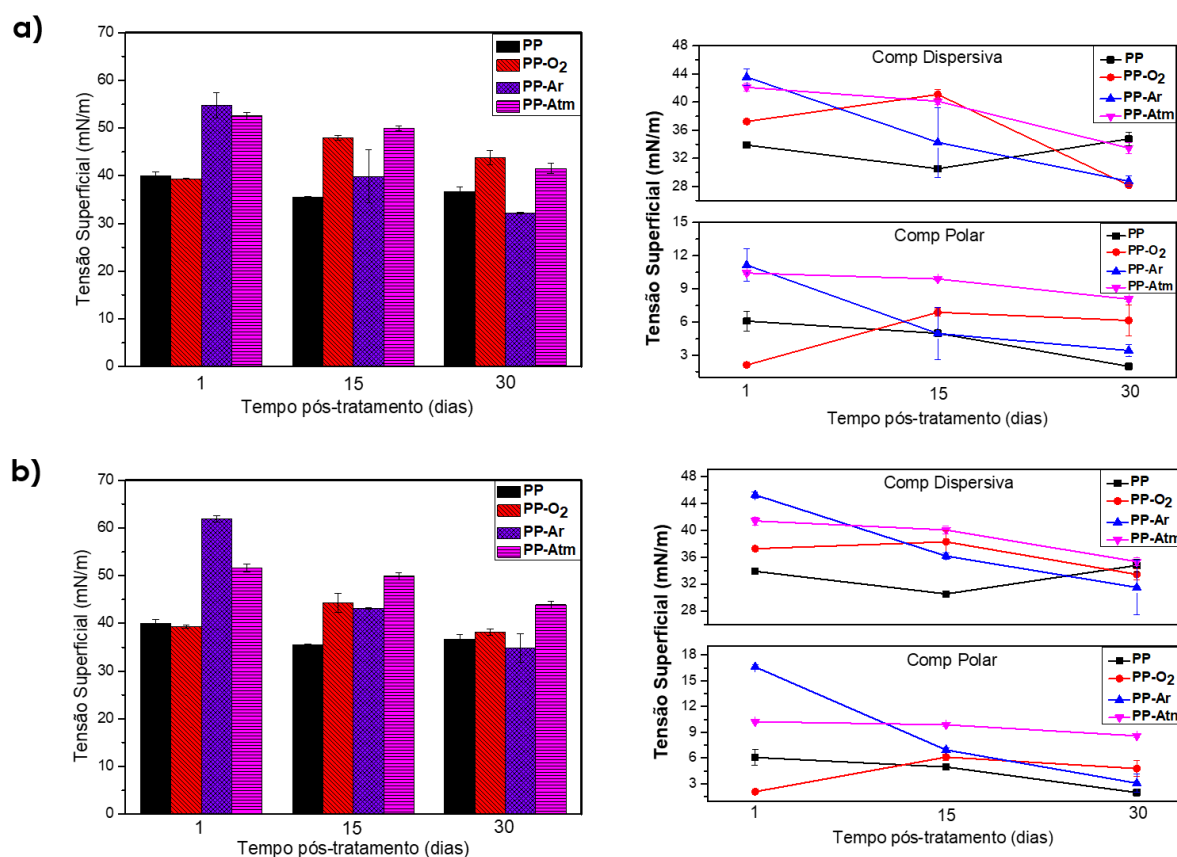


FIGURA 7.1.3 Tensão superficial (a) e componentes polares e dispersivas (b) das amostras de PP tratadas por plasma *etching* para o tempo de 1, 15 e 30 dias pós tratamento.

Observa-se que a tensão superficial para as amostras tratadas com plasma de argônio e ar atmosférico aumenta tanto para o tempo de 2,5 minutos (Figura 7.1.3 a), quanto para o tempo de 5 minutos (Figura 7.1.3 b) considerando 1 dia pós-tratamento, quando comparado ao PP sem tratamento. Este aumento pode estar relacionado a maior cisão das ligações dos átomos de hidrogênio dos carbonos terciários da superfície dos filmes de PP quando em contato com plasma *etching* de gases muito energéticos, como reportado por France (FRANCE; SHORT, 1998) ao tratar superfícies de polipropileno e poliestireno por plasma de argônio. Ademais, o mesmo efeito no aumento da tensão superficial pode ser observado para as amostras tratadas por plasma de ar atmosférico, devido a contribuição do processo de *sputtering* que leva ao aumento na instabilidade superficial da amostra tratada, e a presença de nitrogênio na composição do plasma que, ao se chocar com a superfície do PP ocorre

a formação de espécies como  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}_3$ , a partir da remoção do hidrogênio, causando uma instabilidade energética na interface líquido-sólido que também foi observado por Bhat et al. (BHAT; UPADHYAY, 2002).

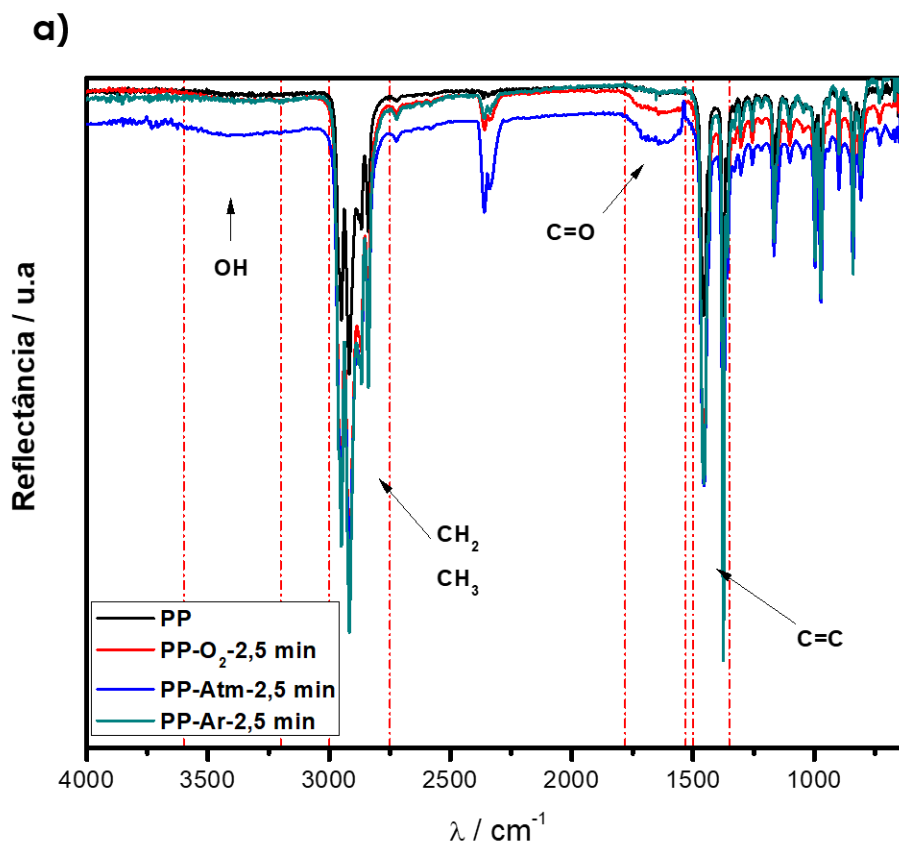
Comparando-se o tratamento a plasma de oxigênio com os demais, tem-se uma baixa alteração na tensão superficial e mesmo após um longo período de pós tratamento, a superfície continua mantendo um equilíbrio entre a contribuição das componentes, mantendo o caráter hidrofílico com baixa tensão superficial. Estas alterações da superfície estão relacionadas a quebra de ligações químicas e incorporação de grupos funcionais polares contendo oxigênio, além do aumento da nanorugosidade da superfície, que resultam na melhoria da propriedade adesiva e estabilidade na tensão superficial interfacial, como relatado por Salmoira (SALMORIA et al., 2013). Porém, outros trabalhos indicam um aumento da tensão superficial interfacial de superfícies poliméricas tratadas por plasma de oxigênio (CHUNG, 2014; UTRACKI, 1993).

A Figura 7.1.4 mostra os espectros de transmitância na região do infravermelho em modo refletância total atenuada (FTIR-ATR), na região de  $4000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras de PP não tratados e com tratamentos a plasma. Esta região foi escolhida pois alguns trabalhos na literatura reportam o aparecimento de grupos funcionais polares após o tratamento a plasma nas superfícies das amostras de PP (AMORIM, 2018; BHAT; UPADHYAY, 2002; DORAI; KUSHNER, 2003).

Para os três tratamentos é possível identificar as seguintes regiões de transmitância: bandas de baixa intensidade na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que são características de grupos OH, estiramentos em  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  associados ao modo de vibração simétricos e assimétricos de estiramentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , bandas entre  $1680\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$  característica de grupos C=O e em  $1500\text{ cm}^{-1}$  bandas de absorção de grupos C=C (BHAT; UPADHYAY, 2002; OLIVEIRA et al., 2014). Estas bandas comprovam a, incorporação de grupos polares e a formação de duplas ligações nas amostras tratadas.

Além disso, comparando-se os espectros de FIR-ATR, observa-se a intensificação das bandas relacionadas aos novos grupos funcionais incorporados a superfície do PP, e para a amostra PP-Ar há o surgimento de uma banda de baixa

intensidade entre  $1680\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ , tanto para o tempo de 2,5 min quanto para o de 5, o min de tratamento como mostrado nos espectros, característico do grupo carbonila.



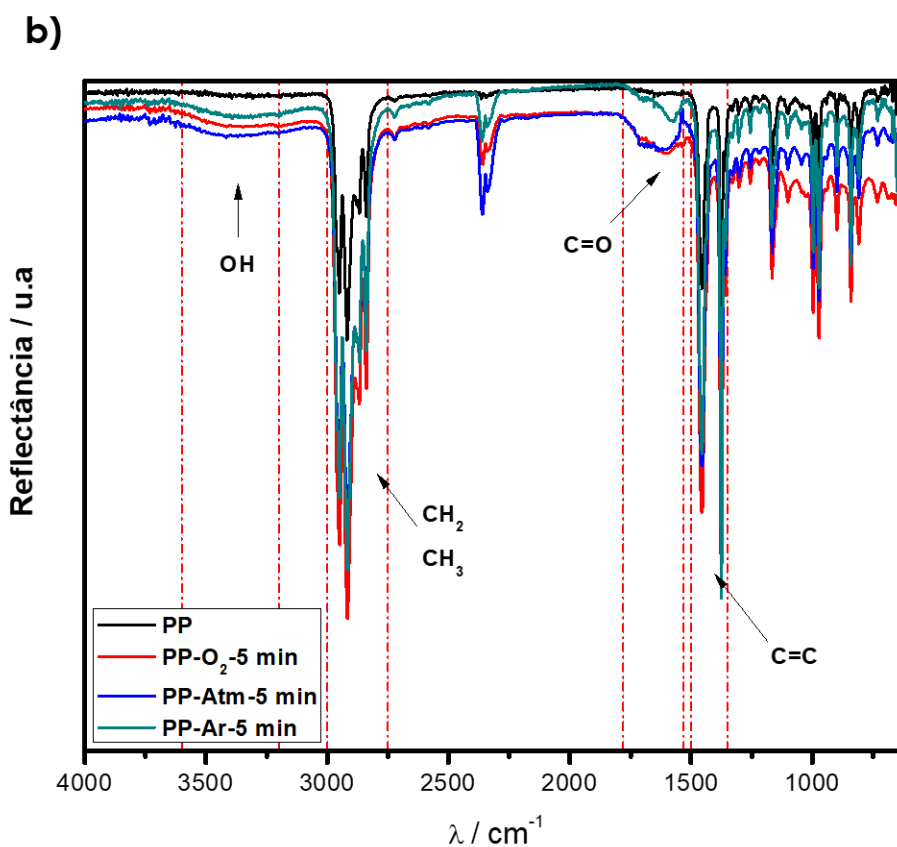


FIGURA 7.1.4 Espectros de FTIR-ATR para as amostras tratadas por plasma: a) 2,5 min e b) 5,0 min.

Aguiar et al. também descrevem a incorporação de grupos funcionais na superfície do PP clarificado tratado por plasma de oxigênio, corroborando os dados de FTIR-ATR com o mecanismo de formação das espécies à base de oxigênio como mostrado na Figura 7.1.5. Ademais, este mecanismo pode ser atribuído tanto para as amostras tratadas por plasma de oxigênio (PP-O<sub>2</sub>) quanto para os tratamentos por argônio (PP-Ar) e ar atmosférico (PP-Atm).



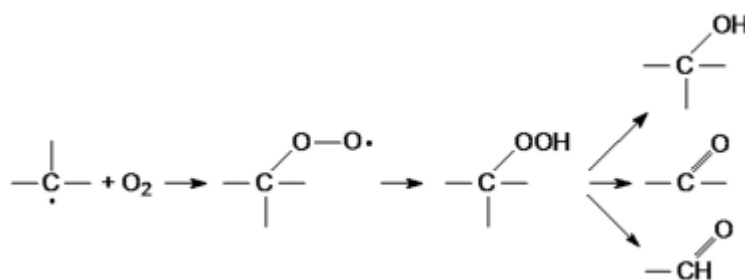


FIGURA 7.1.5 Mecanismo de reação de formação de espécies hidroxiladas e carboniladas em plasma *etching* de oxigênio. Fonte: (AGUIAR; VIDOTTI; CRUZ, 2013).

Dorai e Kushner estudaram a cinética de plasma *etching* de ar atmosférico para aumento na adesão de superfícies de polipropileno (DORAI; KUSHNER, 2003). Neste estudo, Dorai relata a dificuldade de elucidar uma via única nas reações em plasma de ar atmosférico, pois são formadas muitas espécies ativas à base de nitrogênio e oxigênio, além de radicais provenientes de moléculas de água presentes no ar atmosférico, chegando à conclusão de que quanto maior o tempo de tratamento, maior será a quantidade de espécies ativas presentes no plasma que irão difundir do *bulk* do plasma até a superfície do substrato (DORAI; KUSHNER, 2003). A Figura 7.1.6 representa o mecanismo proposto por Dorai e Kushner para as reações de formação de espécies carregadas em plasma de ar atmosférico.

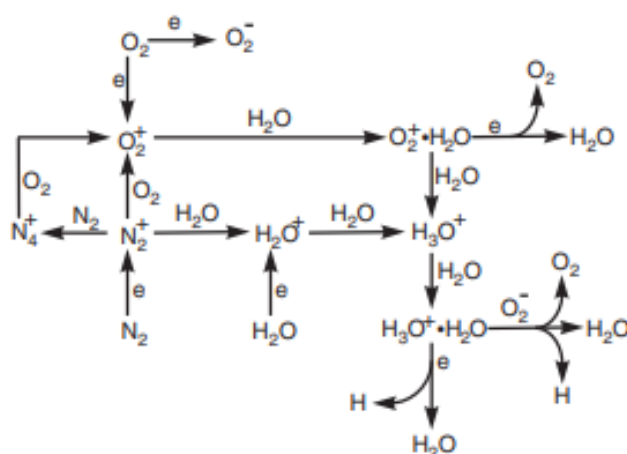
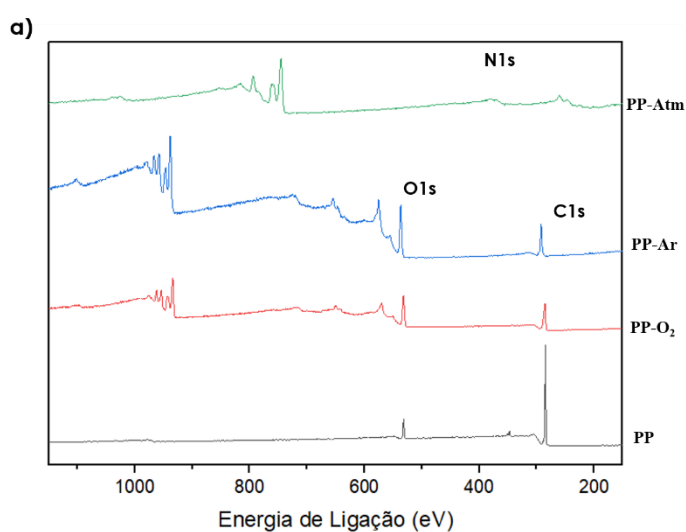


FIGURA 7.1.6 Mecanismo de reações de formação de espécies carregadas em plasma *etching* de ar atmosférico. Fonte: (DORAI; KUSHNER, 2003) adaptado.

As análises por XPS foram realizadas para as amostras não tratadas e tratadas por plasma durante 5 minutos.

Os espectros de XPS para o nível 1s do carbono (C 1s) e nível 1s do oxigênio (O 1s) para as amostras tratadas e não tratadas de PP estão apresentadas nas Figuras 7.1.7 e 7.1.8. Cada um dos picos foi ajustado por quatro ou três funções Gaussianas correspondendo aos diferentes estados de ligação do carbono e do oxigênio.

O pico de C1s do espectro de polipropileno sem tratamento, ao ser deconvoluído, apresenta energias de ligação em 284 eV, que corresponde aos grupos C-C e C-H, e em 286 eV, que estão associados as ligações do tipo C-O (FRANCE; SHORT, 1998). Estas são bandas características do polipropileno. As amostras tratadas com oxigênio e ar atmosférico apresentam, além desses picos, picos em 288 eV, 288,5 eV correspondentes a grupos C=O e NH<sub>3</sub> respectivamente (FRANCE; SHORT, 1998; OS, 2000). Já as amostras tratadas com argônio, apresentam também os picos relacionados as ligações C-O e C=O, mas com uma diferença na deconvolução, relacionada ao grau de espécies incorporadas na superfície tratada, como mostrado nos espectros da Figura 7.1.7 a) espectro para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio e 1s do nitrogênio e as deconvoluções do pico C1s para b) PP sem tratamento, c) PP-O<sub>2</sub>, d) PP-Atm e e) PP-Ar.



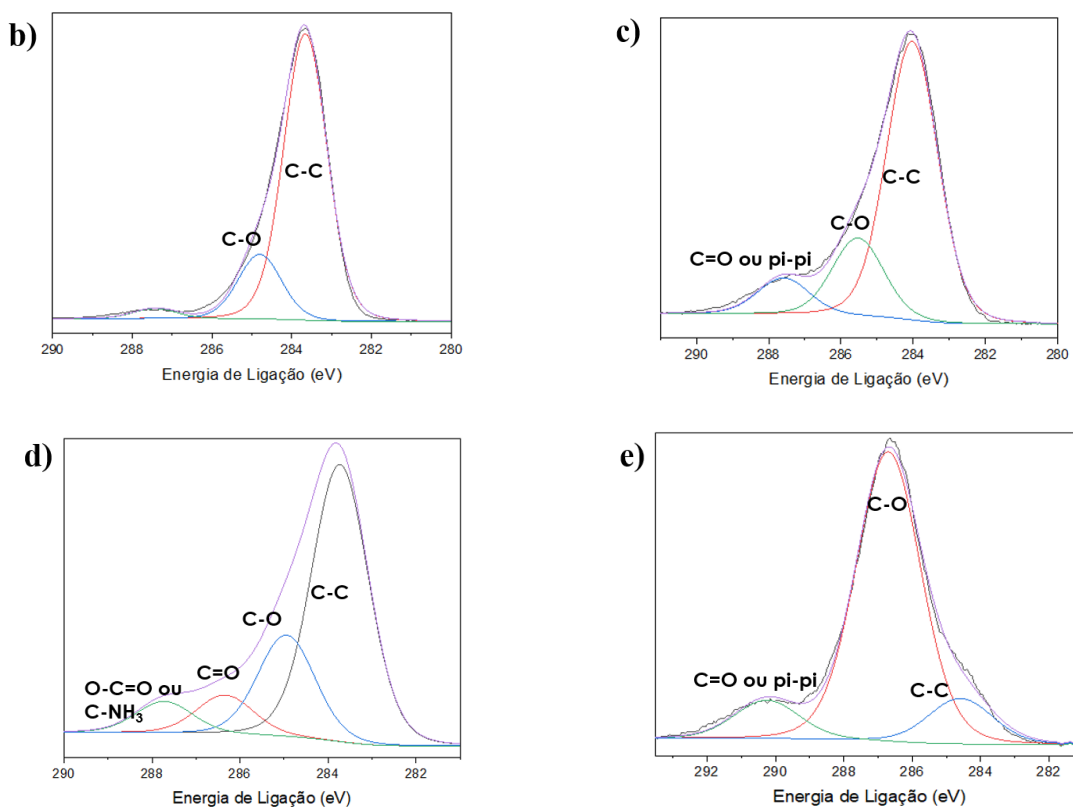


FIGURA 7.1.7 a) espectro de XPS para os níveis 1s do carbono, 1s do oxigênio e 1s do nitrogênio e as deconvoluções do pico C1s para b) PP sem tratamento, c) PP-O<sub>2</sub>, d) PP-Atm e e) PP-Ar.

Para o espectro do nível 1s do oxigênio, Figura 7.1.8, a) PP sem tratamento, b) PP-O<sub>2</sub>, c) PP-Atm e d) PP-Ar. Os picos em 532 eV são referentes aos átomos de oxigênio do grupo H-C-O. Ademais, para os tratamentos com oxigênio e ar atmosférico observa-se em 533,8 eV picos relacionados a ligações C=O, e em 528 eV o pico referente a ligações do grupo O-OH (ROSSIRICHARD et al., 2017). As amostras tratadas com plasma de argônio, seguem a mesma linha de tendência de ligações das demais, porém com diferença na deconvolução dos picos.

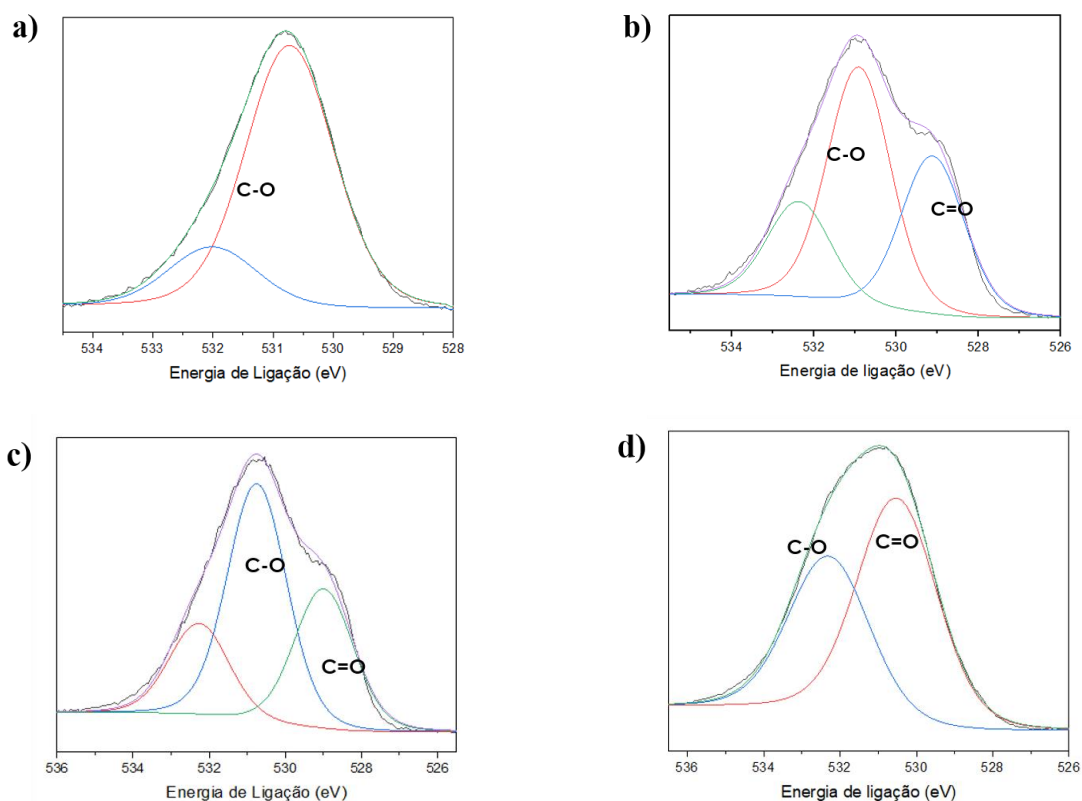


FIGURA 7.1.8 deconvolução do espectro de XPS do nível 1s do oxigênio para as amostras de a) PP sem tratamento, b) PP-O<sub>2</sub>, c) PP-Atm e d) PP-Ar.

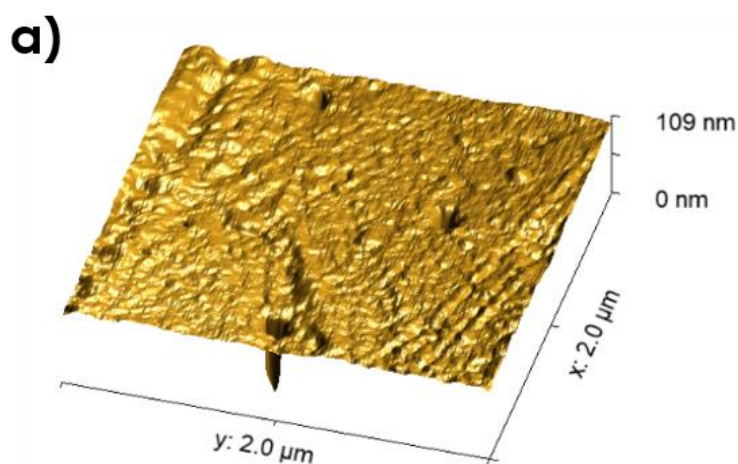
Composição atômica (%)					
Amostra	C	O	N	Cu	O/C
PP	92,3	7,0	-	-	0,045
PP-O <sub>2</sub>	67,9	24,2	-	7,9	0,320
PP-Ar	52,9	34,4	-	12,7	0,514
PP-Atm	65,7	24,8	1,3	7,8	0,303

TABELA 7.1.2 Composição atômica dos elementos presentes na superfície das amostras de PP e proporção O/C para as amostras tratadas por plasma *etching*.

Observa-se (Tabela 7.1.2) a presença de óxido de cobre devido a oxidação do eletrodo na câmara de plasma durante o tratamento. Portanto, para a determinação da proporção O/C real, descontou-se a formação de óxido de cobre. Para as amostras tratadas com plasma de argônio, ocorreu uma maior deposição de óxido de cobre na superfície, durante o processo de plasma *etching*. Lupina et al.

estudaram a contaminação residual metálica, ferro e cobre, pela técnica de deposição por vapor químico em folhas de grafeno comprovando que ao se gerar o plasma *etching* em câmaras de baixa pressão, tem-se um efeito paralelo de *sputtering* que ocorre nos eletrodos, levando à formação de espécies metálicas ativas que interagem tanto com outras espécies no plasma, quanto com a superfície do substrato (LUPINA et al., 2015). Ademais, entre as amostras tratadas, PP-Ar seria a amostra com a maior proporção O/C, mas ao se levar em consideração a interferência de contaminantes e impurezas, as amostras com maior proporção de O/C são as que foram submetidas ao plasma *etching* de oxigênio.

As medidas de microscopia de força atômica, AFM, foram realizadas com intuito de verificar as alterações químicas morfológicas das superfícies das amostras tratadas por plasma. Os resultados apresentados na literatura (OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012; STAN et al., 2010) indicam que, ao se expor as superfícies de filmes polímeros ao plasma *etching*, observa-se uma modificação no sentido de aumento na nanorugosidade superficial. A Figura 7.1.9 apresenta as micrografias, para as amostras de PP a) não tratadas e tratadas com plasma *etching* de oxigênio b) por 2,5 min e c) 5,0 min, ar atmosférico d) por 2,5 min e e) 5,0 min, argônio f) por 2,5 min e g) 5,0 min.



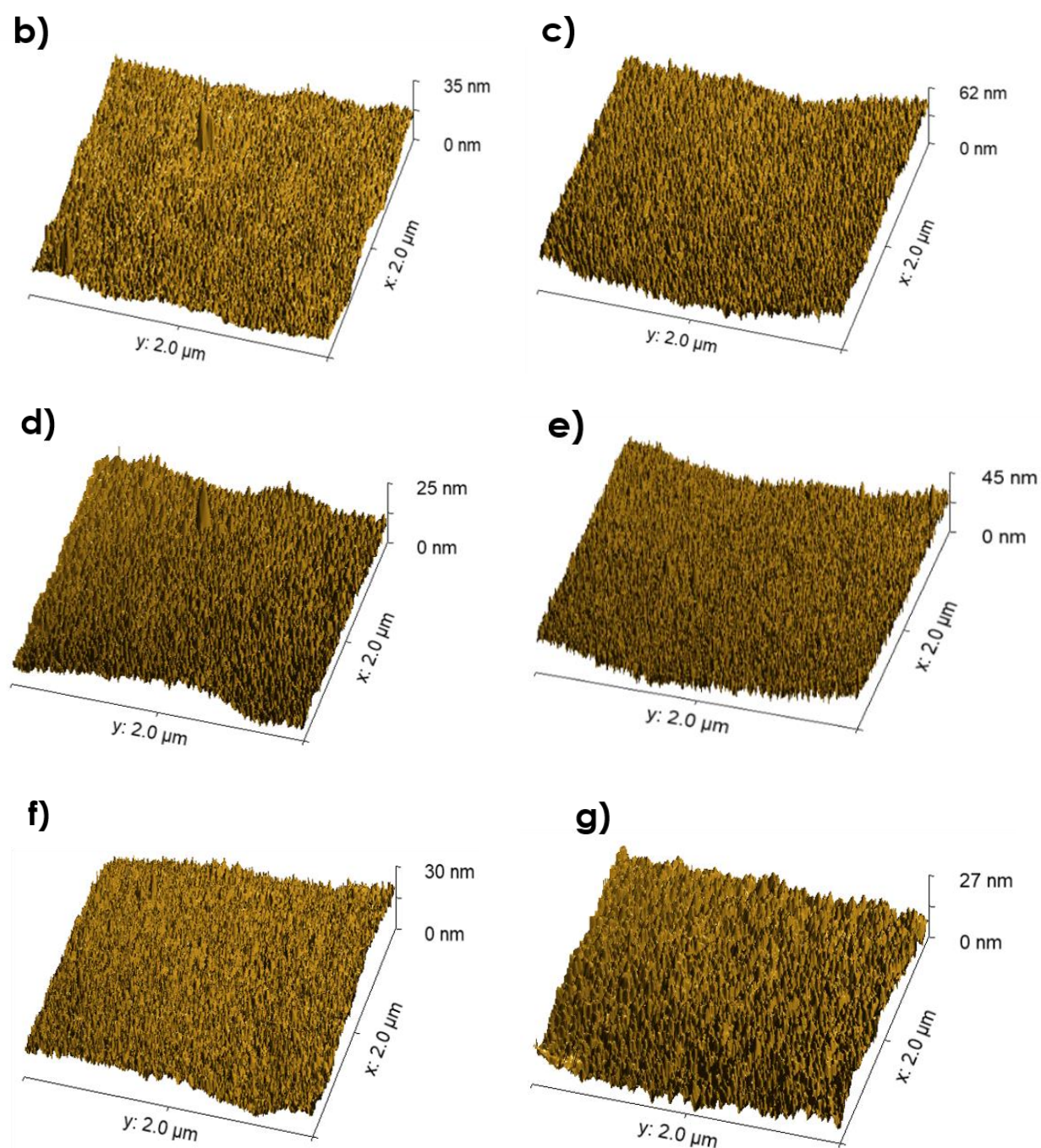


FIGURA 7.1.9 Micrografias, para as amostras de PP a) não tratadas e tratadas com plasma *etching* de oxigênio b) por 2,5 min e c) 5,0 min, ar atmosférico d) por 2,5 min e e) 5,0 min, argônio f) por 2,5 min e g) 5,0 min.

Observa-se na amostra de PP não tratada, FIGURA 7.1.9 (a), a presença de um artefato (defeito), o que impossibilitou a determinação da rugosidade quadrática média. Sendo assim, a análise da morfologia será inteiramente visual com respaldos

da literatura (LIU et al., 2013; OGINO; NAGATSU, 2007; OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012).

O tratamento a plasma produz um aumento nítido da nanorugosidade superficial, tanto para as amostras submetidas ao tempo de 2,5 min, Figura 7.1.9 (b), d) e f)), quanto para as amostras tratadas no tempo de 5 min, Figura 7.1.9 (c), e) e g)). Como citado por Dorai et al.. (DORAI; KUSHNER, 2003), quanto maior o tempo de tratamento, maior será a formação de espécies ativas no plasma que entrarão em contato com a superfície do substrato e, essas espécies vão promover o aumento da nanorugosidade, como observado nas micrografias para os três tratamentos, bem como o aumento na modificação conforme o aumento no tempo de exposição ao plasma.

Como citado anteriormente, cada gás utilizado no processo de formação do plasma *etching* possuem distintas características. O plasma de oxigênio é conhecido como *etching* puramente químico, o de argônio como tendo um efeito de *sputtering* mais acentuado, quando comparado aos demais, e o de ar atmosférico possui as duas características, devido a sua composição química (FRIDMAN, 2008). Ou seja, por diferentes vias de processos *etching* pode-se obter um aumento da nanorugosidade superficial, como observado nos resultados de AFM.

Porém, Dorai e Kushner observaram que a modificação da superfície de PP por plasma *etching* ocorre principalmente pelas espécies oxidantes formadas no plasma por reações com radicais livres na fase gasosa e, as reações com íons da fase gasosa podem ser negligenciadas pois estes íons são preferivelmente consumidos nas reações em fase gás, no *bulk* do plasma (LUPINA et al., 2015). A Figura 7.1.10 mostra o mecanismo proposto para a modificação de superfície do PP por espécies oxidantes, ocorrendo a cisão de ligações entre o hidrogênio e o carbono terciário, além da formação e eliminação de água e hidroxilas no processo *etching*.

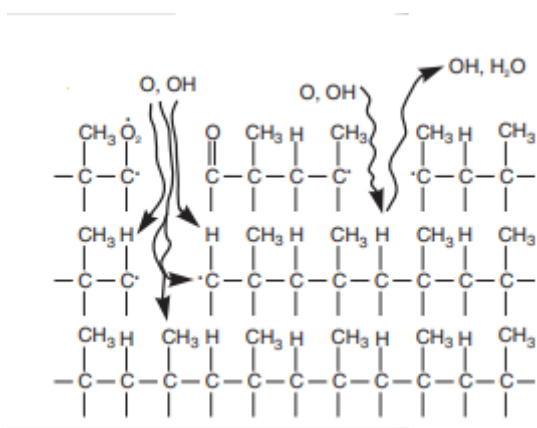


FIGURA 7.1.10 Mecanismo de modificação de superfície de PP por espécies oxidantes a partir da cisão da ligação entre hidrogênio e carbono terciário. Fonte: (DORAI; KUSHNER, 2003) adaptado.

A partir da análise dos resultados obtidos pelas caracterizações químicas e morfológicas dos filmes de PP tratados por plasma *etching* de oxigênio, argônio e ar atmosférico, pode-se constatar que o tratamento que apresentou as melhores características para aumento da adesão superficial dos filmes de PP, foi o tratamento a plasma *etching* de oxigênio.

Os dados de ângulo de contato comprovaram que a superfície tratada permanece com características hidrofílicas mesmo após longos períodos de pós tratamento e, a tensão superficial dos filmes não sofre alterações e oscilações conforme o tempo de tratamento e pós tratamento, sendo escolhido o tempo de 2,5 min de exposição ao plasma para a modificação superficial. Ademais, pelos resultados de FTIR-ATR e XPS pode-se concluir que houve a formação de grupos carbonilados, hidroxilados e nitrogenados nas superfícies dos filmes de PP tratados por plasma *etching* de oxigênio, argônio e ar atmosférico, mas pelo cálculo de proporção O/C os filmes de PP-O<sub>2</sub> possuem uma concentração maior de espécies a base de oxigênio na superfície, o que pode auxiliar no aumento da propriedade adesiva.

Os resultados de AFM indicaram que ocorreu a modificação química superficial e aumento da nanorugosidade para todos os tratamentos a plasma.



## 7.2- Caracterização dos filmes de a-C:H depositados por plasma

O tratamento a plasma foi realizado com o intuito de aumentar a adesão entre o substrato de PP e os filmes de a-C:H. Como descrito anteriormente as modificações químicas e morfológicas indicaram que as amostras tratadas à plasma com oxigênio apresentaram uma relativa estabilidade na tensão superficial, aumento na nanorugosidade e aumento na incorporação de grupos funcionais, indicando uma possível melhora na propriedade adesiva. Ademais, por não haver diferenças significativas nos tempos de tratamento, optou-se pelo tempo de 2,5 minutos de exposição ao plasma *etching*. Assim, os filmes de a-C:H foram depositados em substratos previamente tratados com plasma de oxigênio por 2,5 minutos e caracterizados por microscopia Raman, e a determinação da espessura dos filmes foi feita por perfilometria.

Para a caracterização química por microscopia Raman, realizou-se a deposição dos filmes de a-C:H em substratos de vidro. A Figura 7.2.1 apresenta o espectro obtido para as amostras com tempo de deposição de 2,5 min até 30 min e proporção de fluxo de gás Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> fixada em 65/55 sccm. Observa-se a formação de um pico característico de filmes a-C:H, cuja deconvolução resulta na banda G (1480 cm<sup>-1</sup>) e a banda D (1200 cm<sup>-1</sup>). A banda G é proveniente de estiramentos do tipo sp<sup>2</sup> e a banda D do tipo sp<sup>3</sup> que também são apresentadas na literatura como sendo referentes a filmes a-C:H (CRUZ et al., 2006; OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012; ROSSIRICHARD et al., 2017; YU et al., 2008).

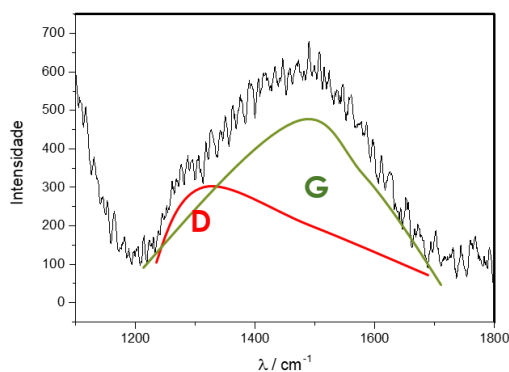


FIGURA 7.2.1 Espectro Raman dos filmes de a-C:H e a deconvolução das bandas D e G características.

A partir das intensidades das bandas analisadas e seus comprimentos de onda deslocados, Tabela 7.2.1, pode-se calcular o índice de raio de intensidade das bandas (IR). O IR nos dá uma relação predominante entre as bandas e pode indicar a estrutura do filme formado. O cálculo de IR leva em consideração a diminuição da relação das intensidades das bandas D e G e o deslocamento das curvas Gaussianas relacionadas as bandas características de filmes a-C:H. Ou seja quanto menor for o IR mais próximo das características estruturais do tipo PLC (*Carbon Polymer Like*) os filmes de a-C:H estarão, e quanto maior for o IR, mais próximo das características estruturais do tipo DLC (*Carbon Diamond Like*) (STAN et al., 2010). Oliveira et al. constaram que quando os valores de IR entre 1,5 e 0,12 indicavam a formação predominante de filmes do tipo PLC, acima dessa faixa, e dependendo das condições de pressão do plasma, tem-se a formação predominante dos filmes do tipo DLC (OLIVEIRA; CRUZ; AGUIAR, 2012). A partir da análise dos dados, pode-se constatar a formação de filmes a-C:H do tipo PLC, IR (ID/IG) = 0,59.

<b>Banda</b>	<b><math>\lambda \text{ cm}^{-1}</math></b>	<b>Intensidade</b>
<b>D</b>	<b>1288,97</b>	<b>361,99</b>
<b>G</b>	<b>1474,23</b>	<b>607,53</b>

TABELA 7.2.1 Comprimento de onda característico das bandas D e G e suas respectivas intensidades.

A taxa de deposição dos filmes de a-C:H foi determinada técnica de perfilometria, avaliando a diferença de altura (espessura) entre o substrato e o filme depositado como mostra a Figura 7.2.2. Assim, os filmes de a-C:H foram depositados em um substrato de vidro.

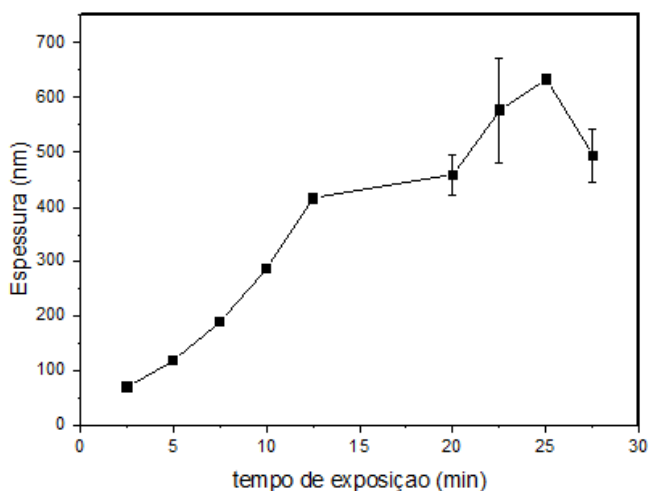


FIGURA 7.2.2 Espessura (nm) dos filmes depositados em função do tempo de deposição do plasma (min).

Observa-se pela Figura 7.2.2 que um aumento no tempo de deposição resulta em um aumento na espessura dos filmes. Entretanto, a partir do tempo de 20 minutos de deposição, não há uma relação direta entre aumento na espessura com o aumento no tempo de deposição devido a saturação superficial e instabilidade na taxa de deposição dos filmes. Yasuda et al. e Os et al., reportam em seus trabalhos os aspectos da polimerização por plasma sobre a instabilidade no crescimento de filmes poliméricos em substratos, relacionando a alta reatividade dos radicais e monômeros formados no processo com a saturação e não homogeneidade ao longo dos filmes no processo de deposição a plasma, como observado neste caso. (OS, 2000; YASUDA; HSU, 1977).

A partir do modelo de camada adsorvida, Cheng et al. propuseram um mecanismo de reação envolvendo a mistura de gases Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> para deposição de filmes de a-C:H por PCVD (CHENG et al., 2000), mostrado na Figura 7.2.3

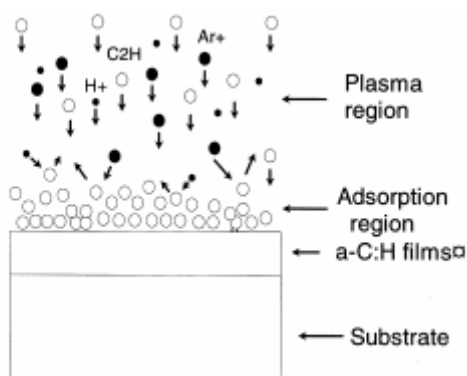


FIGURA 7.2.3 Mecanismo de reação para deposição de filmes a-C:H. Fonte: (CHENG et al., 2000) adaptado.

O crescimento do filme a-C:H ocorre pela incorporação de íons e moléculas neutras, seguido da hidrogenação dos filmes pelo hidrogênio proveniente do plasma. Ademais, Cheng et al. discute que a taxa de deposição dos filmes a-C:H é dependente de dois processos: a adsorção de radicais etinil na superfície do substrato formando os filmes a-C:H, e o processo de *etching* causado pelos íons e espécies ativas de argônio que induzem a formação de novas espécies no substrato, comprovando a saturação e instabilidade no crescimento dos filmes a-C:H (CHENG et al., 2000).

### 7.3- Ensaio de Migração de Contaminantes

Para os ensaios de migração, foram avaliados 3 diferentes espessuras de filmes de a-C:H depositados em substratos de PP: 100 nm (espessura baixa), 300 nm (espessura intermediária) e 500 nm (espessura alta). A Figura 7.3.1 mostra um resumo das etapas de obtenção e caracterização dos filmes de PP modificados e a descrição das amostras que são utilizadas para os ensaios de migração.

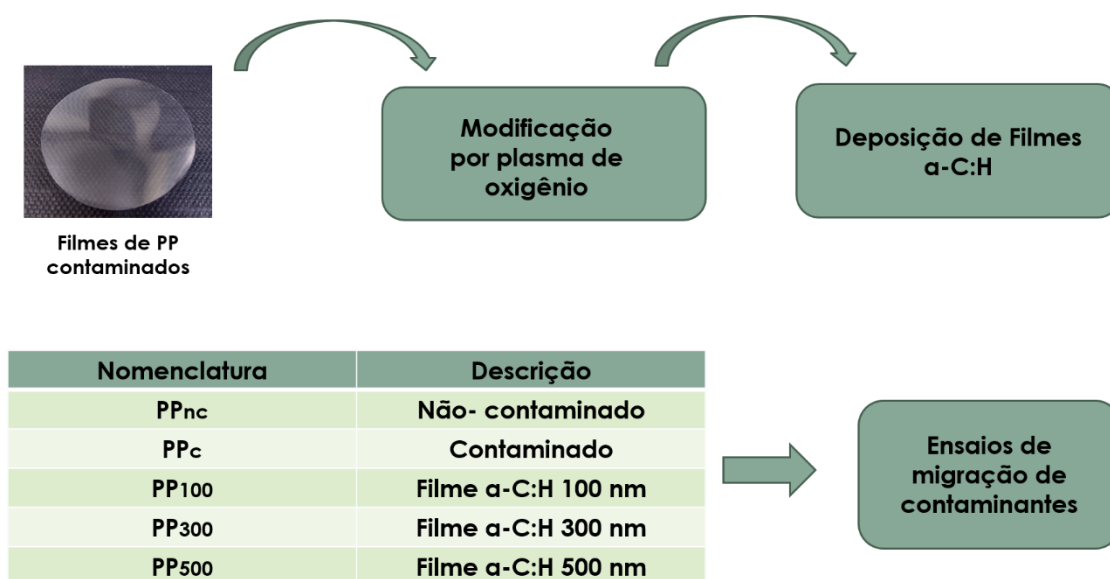


FIGURA 7.3.1 Resumo das etapas de obtenção e caracterização dos filmes de PP modificados e a descrição das amostras utilizadas para os ensaios de migração.

### 7.3.1- Fibra de microextração de fase sólida (SPME)

Nesta primeira etapa, analisou-se o potencial de extração dos contaminantes presentes em *pellets* de polipropileno contaminados conforme descrição do item 6. As fibras analisadas foram as, PDMS (100 μm), DVB/CAR/PDMS (50/30 μm) e Poliacrilato (PA, 85 μm). As mesmas foram expostas aos *pellets* pelo método Headspace (HS-SPME) e injetadas no GC-MS para a dessorção dos compostos. A partir dos picos observados no cromatograma da Figura 7.3.1.1, relacionados aos compostos extraídos pelas fibras, calculou-se a área total de extração para cada fibra analisada, como mostrado na Figura 7.3.1.2.

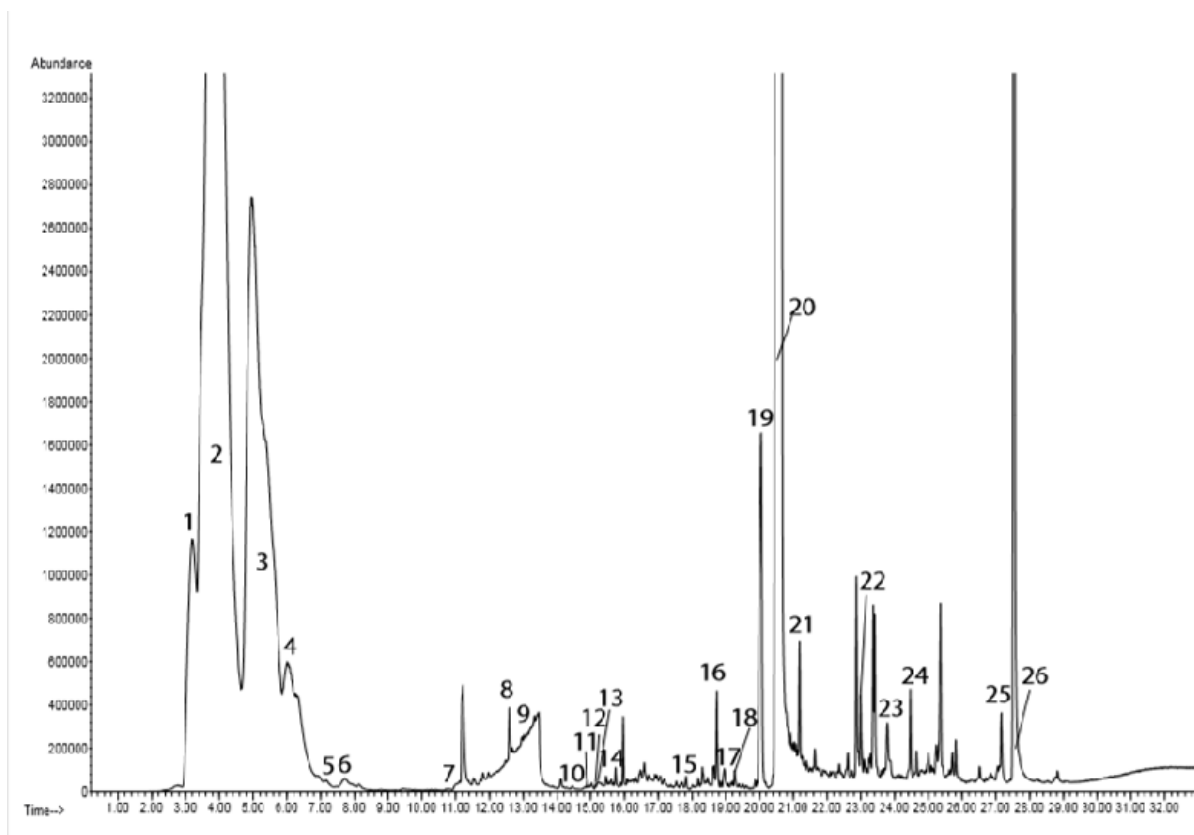


FIGURA 7.3.1.1 Cromatograma obtido da amostra contaminada de pellets de PP para análise de potencial de extração das fibras de microextração.

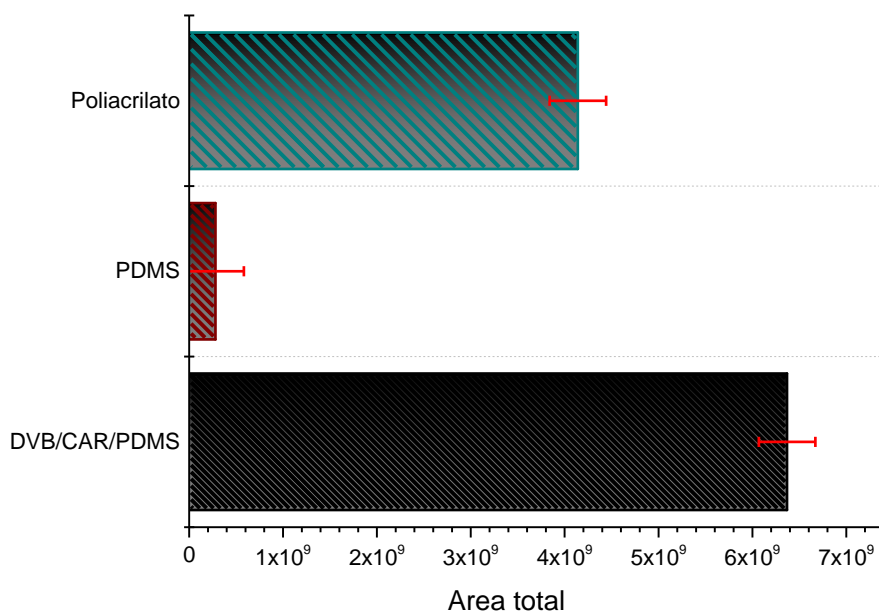


FIGURA 7.3.1.2 Comparação de área total de extração de compostos por diferentes fibras pelo método HS-SPME.

Como pode-se observar, a fibra com melhor desempenho, e a escolhida para as etapas seguintes, na extração de compostos foi a DVB/CAR/PDMS (50/30  $\mu\text{m}$ ) devido a sua estrutura porosa que auxilia na extração de compostos de baixa e alta massas molares. Estudos como o de Vera et al. (VERA et al., 2012), Osorio et al. (OSORIO; AZNAR; NERÍN, 2019) e Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2020), também reportam a eficiência da fibra DVB/CAR/PDMS (50/30  $\mu\text{m}$ ) no processo de microextração por fase sólida de diferentes compostos voláteis e não-voláteis.

### 7.3.1-Determinação de parâmetros para SPME-GC-MS

A partir do software MOOD obteve-se um planejamento fatorial para a avaliação das seguintes variáveis: (i) concentração de NaCl adicionado aos simulantes de alimentos, para aumento na força iônica, (ii) temperatura de ensaio e (iii) tempo de adsorção de compostos pela fibra de microextração de fase sólida. Ademais, os níveis e número de experimentos gerados estão descritos no tópico de metodologia.

A Figura 7.3.2.1 representa os gráficos de superfície de resposta em 3D gerados a partir das variáveis analisadas com relação a área total de extração por SPME-GC-MS, para os simulantes B (ácido acético 3%) e C (etanol 10%).

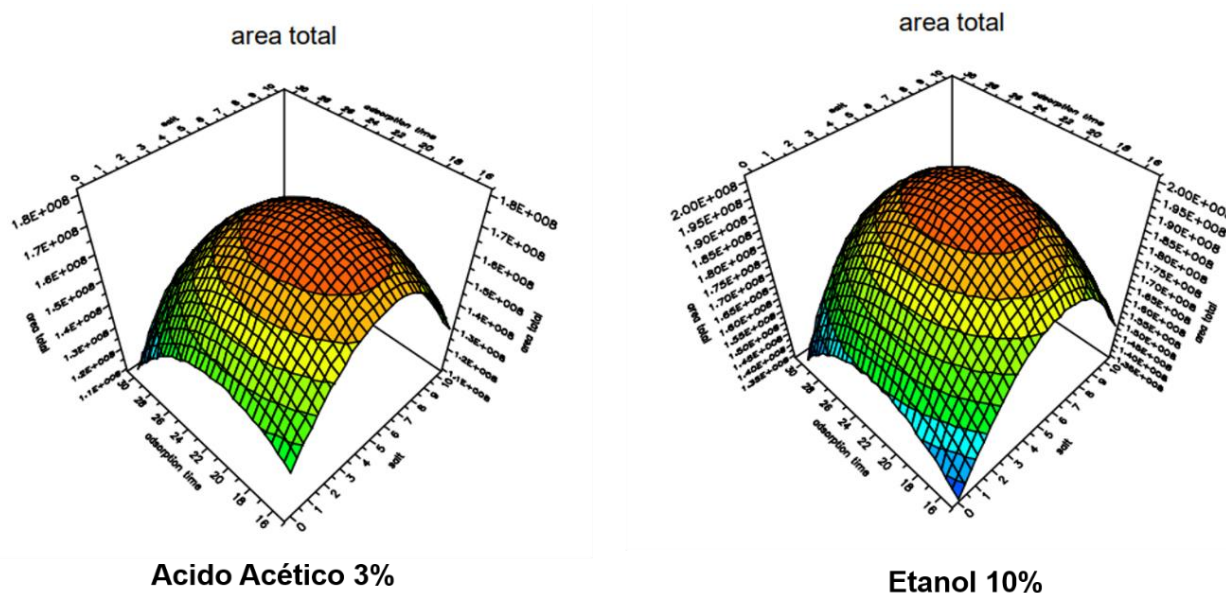


FIGURA 7.3.2.1 Superfície de resposta gerados pelo software MOOD para determinação de parâmetros de SPME-GC-MS.

Pela análise dos gráficos de superfície de resposta, observa-se que para o simulante B (ácido acético 3%) com 5% de adição de NaCl, tempo de adsorção de compostos de 15 minutos e temperatura de 60 °C tem-se a maior área de extração, enquanto que para o simulante C (etanol 10%) a maior área de extração ocorre com 10% de adição de NaCl, tempo de adsorção de compostos de 30 minutos e temperatura de 70 °C.

Como descrito anteriormente na parte de metodologia, esta abordagem não pode ser feita para o simulante D (etanol 95%), devido a este tipo de simulante ser muito agressivo para as fibras utilizadas na microextração. Sendo assim, o simulante do tipo de D, pós ensaios de migração, foram analisados por injeção direta no GC-MS, com tempo de injeção de 2 minutos e 30 minutos de dessorção na coluna do cromatógrafo.



### 7.3.2- Quantificação e análise de migração

A Figura 7.3.3.1 é uma representação esquemática das etapas de ensaio de migração de contaminantes, nas condições descritas na parte metodológica, seguida do processo de microextração de contaminantes (adsorção) por SPME e por fim, a análise quantitativa por injeção (dessorção) no GC-MS. A descrição metodológica dos ensaios de migração de contaminantes são bem descritas na literatura (OLIVEIRA et al., 2020; VERA et al., 2012; WRONA et al., 2017). Assim, a partir da metodologia pré-estabelecida, pode-se avaliar a validação dos materiais que entraram em contato com alimentos, como é normatizado pelas agências reguladoras (ANVISA, 2010; COMMISSION REGULATION (EU), 2011; US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA), 2006).

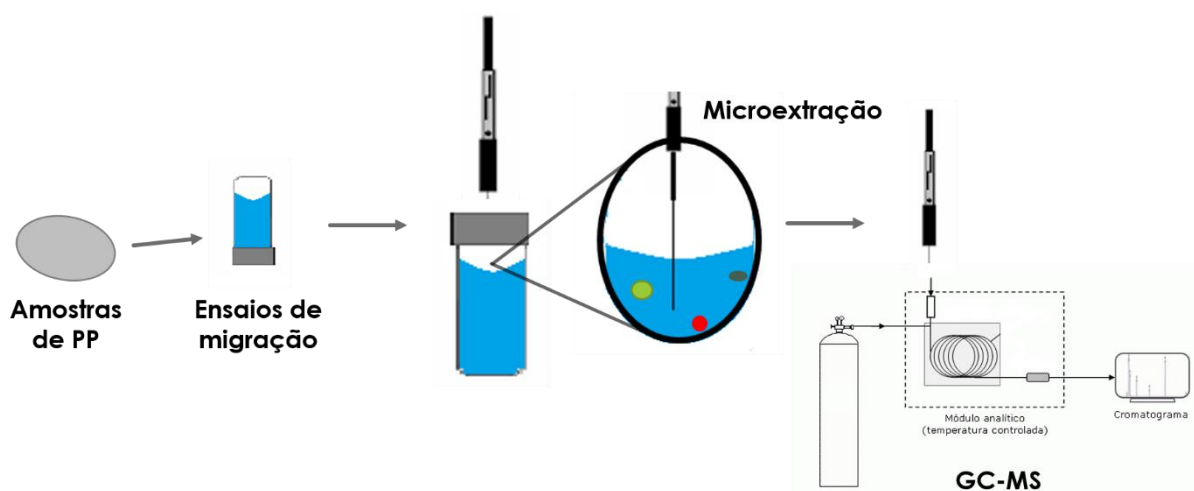


FIGURA 7.3.3.1 Representação esquemática dos ensaios de migração, seguido do processo de microextração por SPME e análise quantitativa por GC-MS.

A partir da análise dos cromatogramas obtidos, pode-se quantificar a concentração de contaminantes que migrou das amostras de filmes de PP para os simulantes, como mostrado na Figura 7.3.3.2 a) ácido acético 3% e b) etanol 10% para 2 horas 70 °C, c) ácido acético 3% e d) etanol 10% para 10 dias 40 °C, e) ácido acético 3% e f) etanol 10% para 10 dias 60 °C.

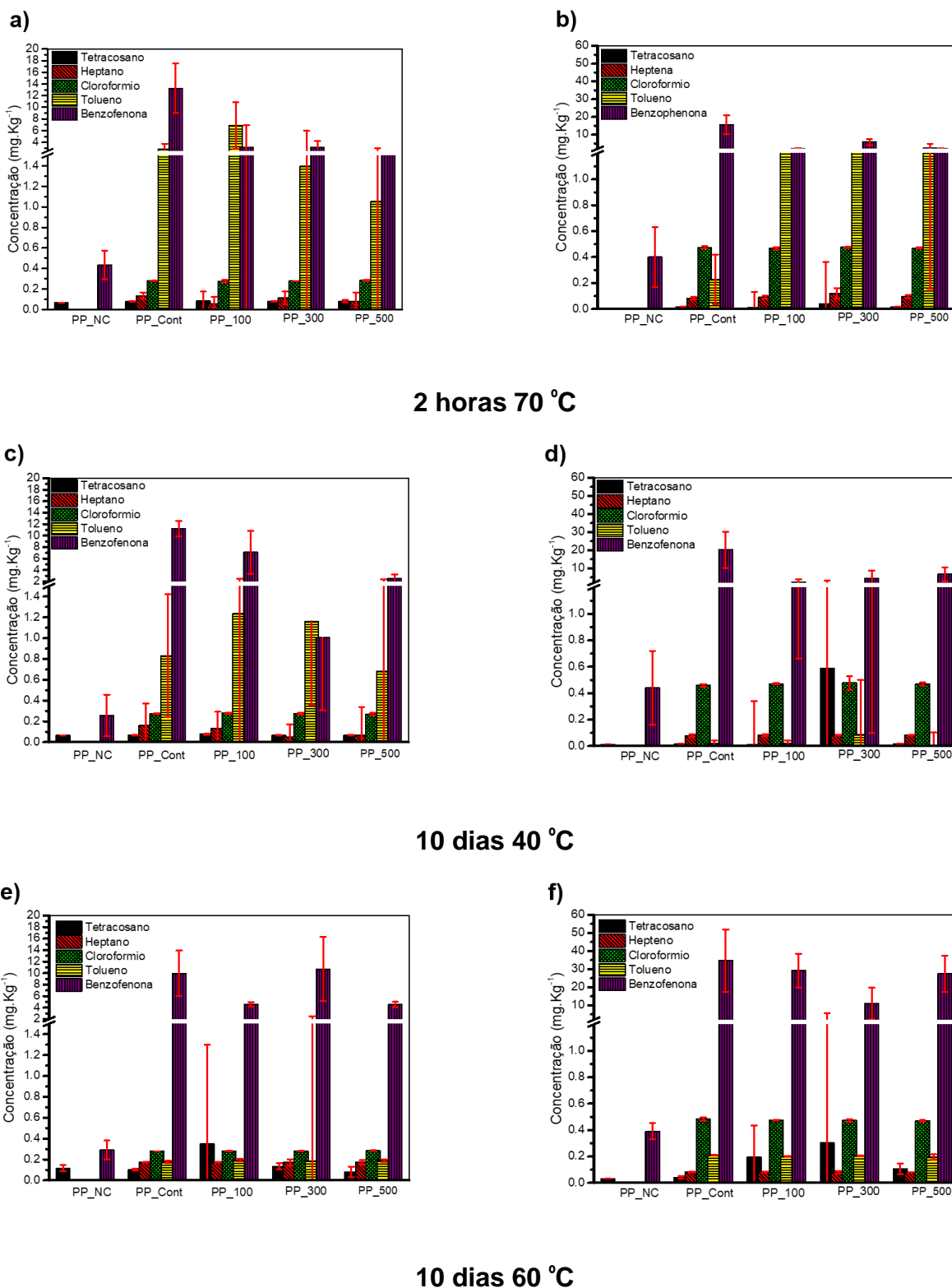


FIGURA 7.3.3.2 Concentração de contaminantes que migrou para os simulantes a) ácido acético 3% e b) etanol 10% para 2 horas 70 °C, c) ácido acético 3% e d) etanol 10% para 10 dias 40 °C, e) ácido acético 3% e f) etanol 10% para 10 dias 60 °C.

Tanto as Diretivas da EU (COMMISSION REGULATION (EU), 2011) quanto as da FDA (US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA), 2006) e ANVISA (ANVISA, 2010), que dispõe sobre a regulamentação de materiais reciclados para contato com alimento, recomendam que (i) os resultados de migração de contaminantes sejam expressos em mg/kg aplicando-se um coeficiente superfície/volume de 6 dm<sup>2</sup> e que (ii) a concentração de contaminantes determinada, não seja maior que 0,5 mg/kg de alimento. Estas mesmas agências reguladoras classificam os contaminantes clorofórmio, tolueno e heptano como sendo contaminantes voláteis de baixa massa molar, enquanto que benzofenona e tetracosano são não-voláteis de alta massa molar.

Inicialmente, observa-se que as amostras não contaminadas, PP\_NC, apresentam os contaminantes benzofenona e, em alguns casos, o tetracosano. A benzofenona é muito utilizada como fotoiniciador em reações catalíticas para polimerização de resinas termoplásticas, como o polipropileno, sendo classificada como um aditivo intencionalmente adicionado (FOOD STANDARDS AGENCY, 2006). Porém, em ambos simulantes e em todas as condições dos ensaios de migração, a concentração de benzofenona que migrou para os simulantes das amostras de PP não contaminado, PP\_NC, é inferior ao limite de migração estipulado pelas agências reguladoras.

A migração de contaminantes depende de processos de sorção e difusão. Estes processos podem ocorrer tanto na (i) etapa de contaminação, quanto posteriormente na preparação do material, a qual envolve (ii) a reciclagem via extrusão, termoprensagem e deposição dos filmes de a-C:H, e (iii) nos ensaios de migração. Adicionalmente, o tempo, temperatura e características físico-químicas dos simulantes, do polímero e da barreira funcional empregadas, impactam em todo esse processo. Portanto, trata-se de um sistema bastante complexo que depende de fatores intrínsecos e extrínsecos de cada componente, bem como da relação entre eles.

Observa-se que para ambos os simulantes, B e C, e independente das condições do ensaio de migração, a concentração de clorofórmio está abaixo do limite permitido de 0,5 mg/kg, mesmo para a amostra de PP contaminado sem deposição de filmes a-C:H, PP\_Cont. E como descrito anteriormente, esta baixa concentração, está relacionado aos processos de sorção e difusão que ocorrem durante as etapas de (i)

contaminação, (ii) preparo das amostras e (iii) reciclagem de reciclagem das amostras de PP, como reportado por Garcia et al. (GARCIA; CRUZ; NERÍN, 2014). Além disso, o mesmo efeito de baixa concentração pode ser visto para o tolueno e heptano.

Apesar do processo de difusão ser principalmente governado pela massa molar do contaminante e pela temperatura, os resultados da FIGURA 7.3.3.2 mostram que estes não são parâmetros mais importantes para o sistema. Por exemplo, a massa molar dos contaminantes aumenta na seguinte ordem: tolueno ( $92,14 \text{ g/cm}^3$ ) > clorofórmio ( $119,38 \text{ g/cm}^3$ ) > benzofenona ( $182,2 \text{ g/cm}^3$ ) > tetracosano ( $3338,65 \text{ g/cm}^3$ ). Entretanto, não há uma correlação direta com a massa molar e a capacidade de migração, como pode-se observar na FIGURA 7.3.3.2.

Como descrito anteriormente, o tempo e a temperatura, assim como as características intrínsecas dos contaminantes e simulantes de alimentos, são a chave para entender o processo de difusão. Espera-se que a taxa de difusão aumente com a temperatura, como descrito por Voultzatis et al. (VOULTZATIS et al., 2007). Com base nesta consideração, a difusão de contaminantes deveria ser mais rápida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (2 horas) e mais lenta a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (10 dias) considerando também os tempos dos ensaios. A temperatura de transição vítrea do PP é relativamente baixa ( $T_g -20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que significa que na temperatura do experimento, o PP encontra-se no estado de borracha ( $T > T_g$ ), que consiste em uma estrutura semelhante a um líquido com elevado movimentos segmentados resultando em um aumento do volume livre em função da temperatura. Este comportamento explica a maior difusividade em poliolefinas, como PP e PE, quando comparado ao PET ( $T_g 69 \text{ }^\circ\text{C}$ ), como descrito por Palkopoulou et al. (PALKOPOULOU et al., 2016)

O contaminante tetracosano também aparece em baixas concentrações, em alguns casos não chega a  $0,1 \text{ mg/kg}$  de concentração. Por ser uma molécula de alta massa molar ( $338,65 \text{ g/mol}$ ), de cadeia alifática, não volátil e não polar, a migração para simulantes aquosos se torna mais difícil. Ademais, para os filmes de PP recobertos com filmes a-C:H de espessuras de 300 e 500 nm, pode-se observar uma efetiva diminuição no processo de migração para o simulante B no período de 10 dias a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Oliveira et al. também observaram a baixa migração do tetracosano em simulantes aquosos em seu estudo sobre barreira funcional de filmes a-C:H depositados em amostras de PET (OLIVEIRA et al., 2014).

Com relação as amostras submetidas ao processo de contaminação forçada, observa-se uma alta concentração do contaminante benzofenona, tanto para o simulante B, chegando a 14 mg/kg para o tempo de ensaio de migração de 2 horas a 70 °C, quanto para o simulante C, chegando a 38 mg/kg para o tempo de 10 dias a 60 °C. Por ser uma molécula polar e não volátil, a afinidade entre este contaminante e os simulantes aquosos é maior quando comparado aos outros contaminantes presentes no protocolo de contaminação.

Entretanto, observa-se uma diminuição da concentração de benzofenona para o simulante B, nas três condições de ensaios de migração, para as amostras de PP com deposição de filmes a-C:H de 500 nm de espessura, caindo para até 2 mg/kg de concentração, o que comprova uma eficiência na propriedade de barreira dos filmes a-C:H. O mesmo decaimento na concentração é observado para o simulante C. No entanto, os filmes a-C:H de 300 nm de espessura tiveram uma eficiência levemente maior quando comparado aos filmes a-C:H de 500 nm.

Sendo assim, a deposição de filmes a-C:H em amostras de PP contaminado, se mostraram eficientes com relação a propriedade de barreira a contaminantes, mas para algumas condições de ensaios de migração, a diminuição na concentração de contaminantes em simulantes de alimentos, não se igualou ao limite de concentração estipulado pelas agências reguladoras. Ademais, observa-se que não há uma relação direta entre uma espessura alta (500 nm) com a menor migração de contaminantes.

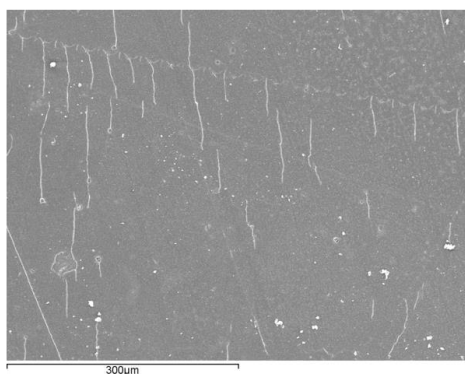
Para o simulante D (etanol 95%) as concentrações de contaminantes superaram os limites de quantificação estabelecidos pela curva de calibração proposta para a metodologia, chegando a valores 300 vezes maior do que o permitido, o que inviabilizou a sua quantificação dentro dos parâmetros estabelecidos pelas agências reguladoras.

### **7.3.3- Análise superficial dos filmes a-C:H antes e após ensaios de migração**

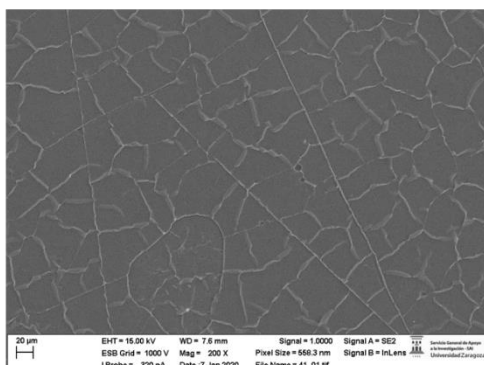
A Figura 7.3.4.1 apresenta as micrografias eletrônica de varredura (MEV) comparando a mudança na morfologia dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes dos ensaios de migração; a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm

e após o ensaio de migração de 10 dias a 40 °C em ácido acético 3%, com seus respectivos aumentos de escala; b) e c) para 100 nm, e) e f) para 300 nm, h) e i) para 500 nm.

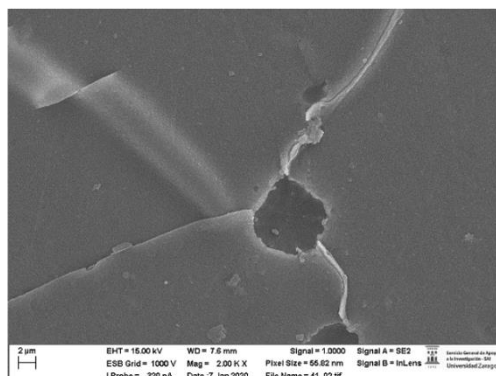
a)



b)

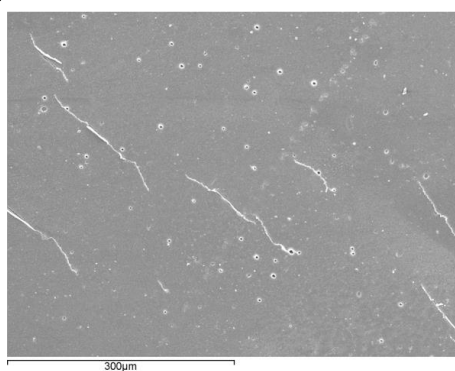


c)



100 nm

d)



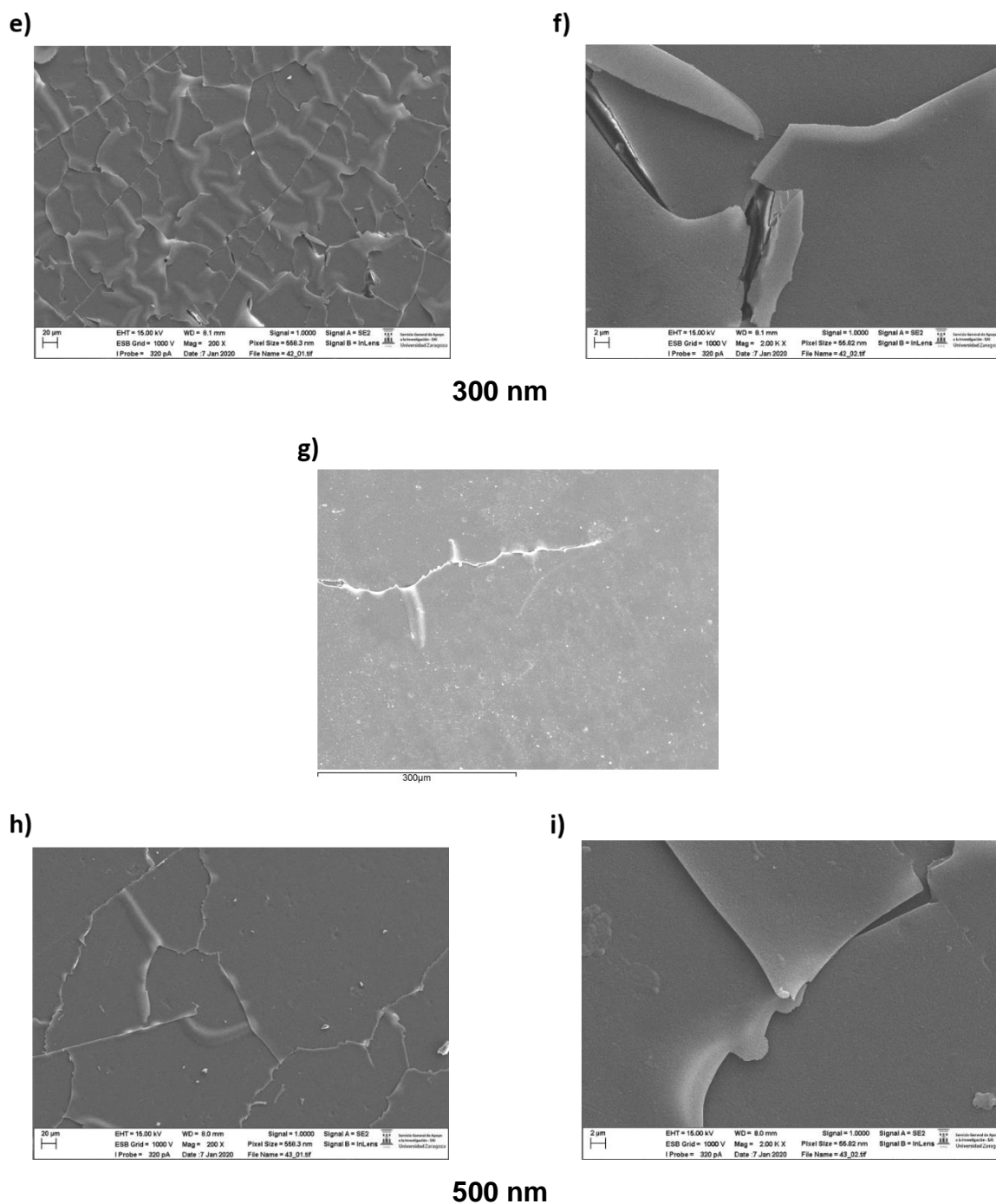


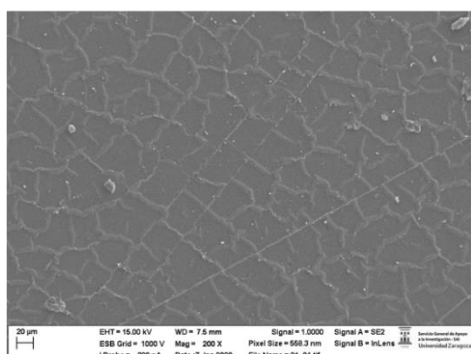
FIGURA 7.3.4.1 Micrografias eletrônica de varredura comparando a mudança na morfologia dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes dos ensaios de migração: a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm e após o ensaio de migração de 10 dias a 40 °C em ácido acético 3%, com seus respectivos aumentos de escala; b) e c) para 100 nm, e) e f) para 300 nm, h) e i) para 500 nm.

Como pode-se observar, as superfícies dos filmes a-C:H, antes dos ensaios de migração, exibem morfologias similares, Figura 7.3.4.1 a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm, com alguns defeitos pontuais e algumas microtrincas que indicam a instabilidade na deposição dos filmes a-C:H por PECVD (CHENG et al., 2000), como também foi observado por Oliveira et al. para os filmes de a-C:H depositados em substrato de PET reciclado (OLIVEIRA et al., 2014). Além disso, visualmente não se observa nenhum defeito acentuado ou delaminações grosseiras nos filmes a-C:H antes dos ensaios de migração, o que comprova que houve uma boa aderência dos filmes aos substratos de PP.

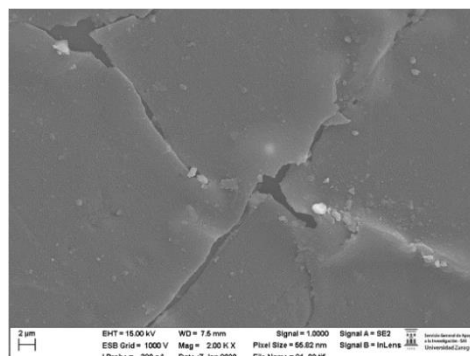
Após o contato com os simulantes nas condições estabelecidas para o ensaio de migração, a morfologia dos filmes de a-C:H muda completamente, Figura 7.3.4.1 b) e c) 100 nm, e) e f) 300 nm e h) e i) 500 nm. Observa-se que os filmes a-C:H foram comprometidos, sofrendo “inchamento” entre o substrato e o filme depositado, provocando um efeito de texturização na superfície. Ademais, as imagens ampliadas mostram a formação de microtrincas e fendas na superfície dos filmes, além de formação de placas deslocadas de filmes a-C:H em algumas partes da superfície.

Os mesmos defeitos são observados nas amostras que estiveram em contato com simulante de alimento etanol 10% como mostrado na Figura 7.3.4.2 j) e k) para 100 nm, l) e m) 300 nm e n) e o) para 500 nm.

j)



k)



100 nm



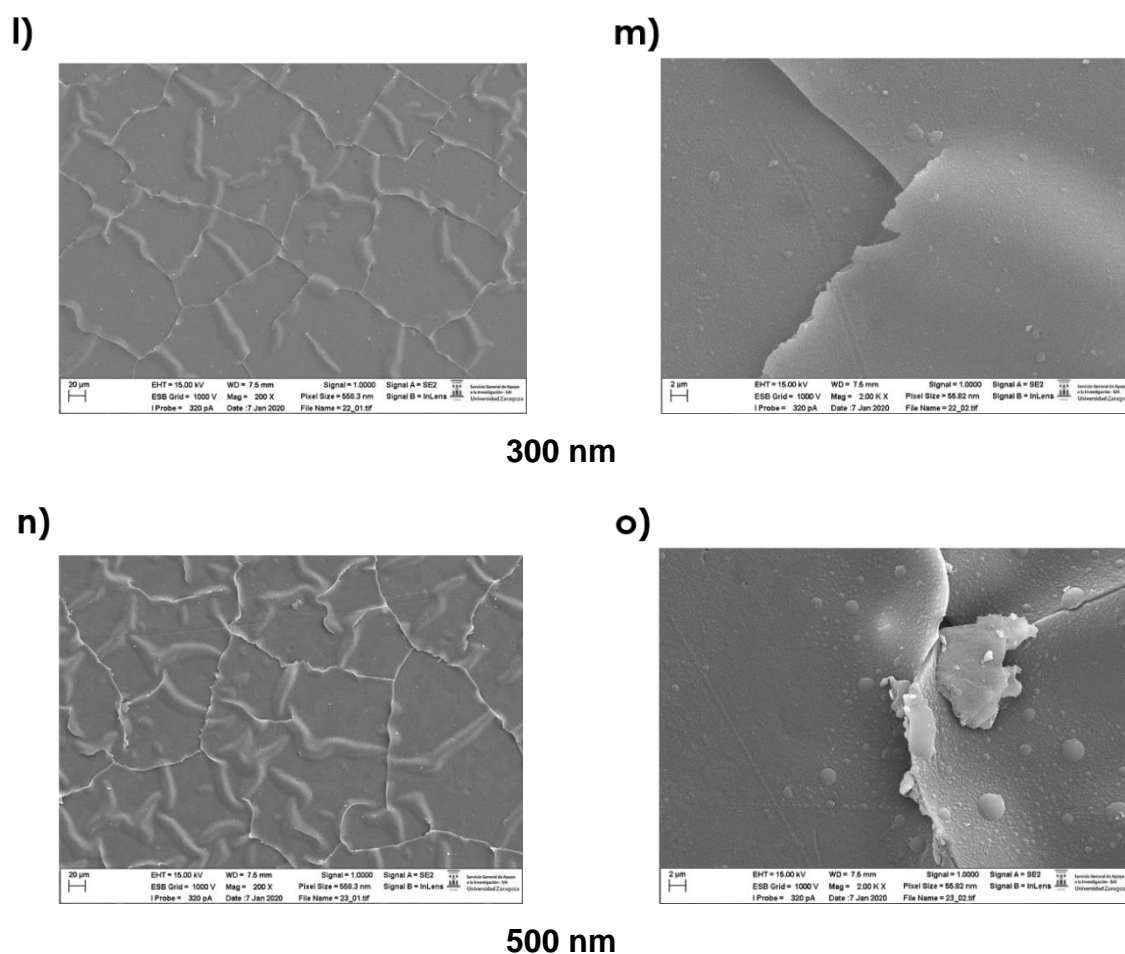


FIGURA 7.3.4.2 Micrografias comparando as mudanças na morfologia dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes dos ensaios de migração; a) 100 nm, d) 300 nm e g) 500 nm e após o ensaio de migração de 10 dias a 40 °C em etanol 10% com seus respectivos aumentos de escala; j) e k) para 100 nm, l) e m) para 300 nm, n) e o) para 500 nm.

Filmes depositados a plasma podem apresentar elevada tensão interna, como destacado na literatura (CHENG et al., 2000; YASUDA; HSU, 1977). Assim, a presença de microdefeitos e microtrincas pode conduzir a um aumento no processo de migração de contaminantes. Ademais, além da afinidade entre os contaminantes e os líquidos simulantes de alimentos, este é um fator que pode potencializar o processo de migração, como discutido anteriormente. E apesar deste ser um dos aspectos de extrema importância, poucos trabalhos na literatura abordam a influência da

microestrutura com as propriedades de transporte, especialmente de pequenas moléculas como é o caso dos contaminantes.

Conforme os dados de migração de contaminantes, observa-se que com o aumento da espessura dos filmes, tem-se uma diminuição da migração de contaminantes. No entanto, essa relação não é acentuada quando comparamos os dados de migração de contaminantes para as espessuras de 300 nm e 500 nm de filmes a-C:H, o que pode estar relacionado ao aumento dos defeitos, texturização, inchamento e microtrincas, conforme o aumento na espessura do filmes, como também constatado por Oliveira et al.(OLIVEIRA et al., 2014).

## 8. CONCLUSÕES

Inicialmente foram realizadas modificações superficiais por plasma *etching* de oxigênio, argônio e ar atmosférico com o intuito de melhorar a propriedade adesiva da superfície das amostras de PP. A partir das análises de XPS, FTIR-ATR e AFM, pode-se constatar que todos os tratamentos causaram a alteração química na superfície, incorporação de grupos à base de oxigênio, nitrogênio e formação de duplas ligações, além do aumento na nanorugosidade. Analisando os dados obtidos durante o desenvolvimento desta etapa, pode-se concluir que, dentre os tratamentos empregados para a modificação superficial, o plasma de gás oxigênio mostrou-se um interessante candidato para o aumento na propriedade adesiva superficial, pois apresentou boa estabilidade na tensão superficial, mantendo as características hidrofílicas da superfície tratada, além de apresentar a inserção de espécies ativas e aumento da nanorugosidade.

Os filmes de a-C:H por plasma, apresentaram características do tipo PLC, constatado pela microscopia Raman. Ademais, pode-se explorar o aumento da espessura dos filmes pela técnica de perfilometria e, estudar a influência da espessura na propriedade de barreira a contaminantes.

Os ensaios de migração mostraram que para os simulantes ácido acético 3% e etanol 10%, as concentrações de contaminantes que migrou, diminuiram com a deposição dos filmes de a-C:H e que a migração de contaminantes depende de processos de sorção e difusão, que podem ocorrer por distintos processos. Adicionalmente, o tempo, temperatura e características físico-químicas dos simulantes, do polímero e da barreira funcional empregadas, impactaram em todo esse processo. Portanto, trata-se de um sistema bastante complexo que depende de fatores intrínsecos e extrínsecos de cada componente, bem como da relação entre eles.

Entretanto, observa-se uma diminuição da concentração de benzofenona para o simulante ácido acético 3%, nas três condições de ensaios de migração, para as amostras de PP com deposição de filmes a-C:H de 500 nm de espessura, comprovando uma eficiência na propriedade de barreira dos filmes a-C:H. O mesmo decaimento na concentração é observado para o simulante etanol 10%.

Para o simulante D (etanol 95%) as concentrações de contaminantes superaram os limites de quantificação estabelecidos pela curva de calibração proposta para a metodologia, chegando a valores 300 vezes maior do que o permitido, o que inviabilizou a sua quantificação dentro dos parâmetros estabelecidos pelas agências reguladoras.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), comparando a superfície dos filmes a-C:H depositados sobre substratos de PP antes e após o ensaio de migração, nas condições estabelecidas, mostram que a morfologia dos filmes muda completamente. Observa-se que os filmes a-C:H, após ensaio, foram comprometidos, sofrendo “inchamento” entre o substrato e o filme depositado, provocando um efeito de texturização na superfície, microtrincas, fendas e deslocamento de placas de filmes a-C:H e, os defeitos foram observados para todos os líquidos simulantes usados nos ensaios.

Estes defeitos são causados por alguns fatores, como a elevada tensão interna devido ao processo de deposição a plasma gerar muitas espécies carregadas que podem depositar entre as cadeias do filme. Ademais, a presença de microdefeitos e microtrincas pode conduzir a um aumento no processo de migração de contaminantes e a afinidade entre os contaminantes e os líquidos simulantes de alimentos, foi o fator que potencializou o processo de migração, como discutido anteriormente.

Sendo assim, os filmes de a-C:H depositados em substrato de PP contaminado, mostraram-se ser um potencial candidato para o emprego de barreira a contaminantes, mesmo não atingindo as especificações das agências reguladoras, abrindo um leque de oportunidades para estudos que possam melhorar essa propriedade visando uma sustentabilidade ambiental e atendendo as demandas do mercado global de embalagens recicladas para o contato com alimento.

## 9. REFERÊNCIAS

ABBAS, G. A. et al. Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 303–309, 2005.

ABIPLAST, A. B. da I. do P. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2017. **Abiplast**, [s. l.], p. 45, 2018. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>

AGUIAR, P. H. L.; VIDOTTI, S. E.; CRUZ, S. A. The effects of accelerated aging and contact with food simulants on the adhesion of amorphous hydrogenated carbon films deposited on clarified polypropylene. **Journal of Adhesion**, [s. l.], v. 89, n. 8, p. 611–628, 2013.

ALAM, O.; BILLAH, M.; YAJIE, D. Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 132, n. January, p. 121–129, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.01.037>>

ALLAHVAISI, S. Polypropylene in the industry of Food Packaging. **Intechopen**, [s. l.], p. 1–20, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylene-in-the-industry-of-food-packaging>>

AMORIM, M. K. M. **TRATAMENTOS A PLASMA PARA A MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS CONVENCIONAIS E POLÍMEROS DEPOSITADOS A PLASMA**. 2018. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”, [s. l.], 2018.

ANNAMALAI, M. et al. Surface energy and wettability of van der Waals structures. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 5764–5770, 2016.

ANVISA. Resolução-DOU nº- 228, de 30 de novembro de 2010. Regulamento técnico MERCOSUL sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União, Brasília, DF**, [s. l.], v. 1, p. 105, 2010.

ANVISA, R. D. C. N.; NACIONAL, A.; SANITÁRIA, D. V. RDC Nº 216\_ ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [s. l.], 2004.

**Associação Brasileira de Embalagens- ABRE**. 2018. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/> Acesso em: 20 mar. 2020.>.

BHAT, N. V.; UPADHYAY, D. J. Plasma-Induced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface. [s. l.], n. June 2001, 2002.

BOUTROY, N. et al. Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 15, n. 4–8, p. 921–927, 2006.

BROGNOLI, R. **ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO FENOL POR PLASMA FRIO SOB ATMOSFERA DE ARGONIO**, 2017.

CHENG, Y. H. et al. On the deposition mechanism of a-C : H films by plasma enhanced chemical vapor deposition. [s. l.], p. 27–33, 2000.

CHIBOWSKI, E.; TERPILOWSKI, K. Applied Surface Science Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces. [s. l.], v. 256, p. 1573–1581, 2009.

CHU, P. K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 96, n. 2–3, p. 253–277, 2006.

CHUNG, C. Plasma Etching. In: **Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics**. Boston, MA: Springer US, 2014. p. 1–18.

COMMISSION REGULATION (EU). COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.2011. Seção 21,

COULIER, L.; ORBONS, H. G. M.; RIJK, R. Analytical protocol to study the food safety of (multiple-)recycled high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) crates: Influence of recycling on the migration and formation of degradation products. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 92, n. 11, p. 2016–2025, 2007.

CRUZ, S. A. et al. Study of barrier properties and chemical resistance of recycled PET coated with amorphous carbon through a plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process. **Food Additives and Contaminants**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 100–106, 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02652030500384064>>

CRUZ, S. A. et al. Superficial modification in recycled PET by plasma etching for food packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 115, n. 5, p. 2728–2733, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.29958>>

CRUZ, S. A.; ZANIN, M.; DE MORAES, M. A. B. Accelerated aging and contact with food simulants in adhesion of amorphous hydrogenated carbon films obtained by the PECVD process from recycled PET from packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 111, n. 1, p. 281–290, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.29037>>

DORAI, R.; KUSHNER, M. J. A model for plasma modification of polypropylene using

atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 666–685, 2003.

DRAHANSKY, M. et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. **Intech**, [s. l.], v. i, n. tourism, p. 13, 2016. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>>

DURRANT, S. F.; MOTA, R. P.; DE MORAES, M. A. B. Fluorinated polymer films from r.f. plasmas containing benzene and sulfur hexafluorine. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 220, n. 1–2, p. 295–302, 1992.

DUTRA, C. et al. Migration of residual nonvolatile and inorganic compounds from recycled post-consumer PET and HDPE. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 686–696, 2014.

FOOD STANDARDS AGENCY. Guidance on Allergen Management and Consumer Information Best Practice Guidance on Managing Food Allergens with Particular Reference to Avoiding Cross-Contamination and Using Appropriate Advisory Labelling. [s. l.], 2006. Disponível em: <<https://www.food.gov.uk/sites/default/files/multimedia/pdfs/maycontaininguide.pdf>>

FRANCE, R. M.; SHORT, R. D. Plasma Treatment of Polymers : The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene , and Polypropylene . A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. [s. l.], v. 7463, n. 9, p. 4827–4835, 1998.

FRIDMAN, A. **Plasma chemistry**. [s.l: s.n.]. v. 9780521847

FURLAN, K. P.; KLEIN, A. N.; HOTZA, D. Diamond-like carbon films deposited by hydrocarbon plasma sources. **Reviews on Advanced Materials Science**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 165–172, 2013.

GARCIA, P. S.; CRUZ, S. A.; NERÍN, C. Comparison of different extrusion processes for cleaning the recycled polypropylene removing volatile and non-volatile contaminants. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 37–54, 2014.

GARCIA, P. S.; SCURACCHIO, C. H.; CRUZ, S. A. Effect of residual contaminants and of different types of extrusion processes on the rheological properties of the post-consumer polypropylene. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 32, n. 7, p. 1237–1243, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.08.002>>

GOSWAMI, R.; JANA, T.; RAY, S. Transparent polymer and diamond-like hydrogenated amorphous carbon thin films by PECVD technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 41, n. 15, 2008.

GRYMONPRÉ, D. R.; FINNEY, W. C.; LOCKE, B. R. Aqueous-phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation:

Model-data comparison. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 54, n. 15–16, p. 3095–3105, 1999.

HIBERT, C. et al. [OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 85, n. 10, p. 7070–7075, 1999.

KAISER, K.; SCHMID, M.; SCHLUMMER, M. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review. **Recycling**, [s. l.], v. 3, n. 1, 2018.

KEUDELL, A. Von. Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 402, p. 1–37, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001016704>>

KHALAJ, M. J. et al. Study of physical and mechanical properties of polypropylene nanocomposites for food packaging application: Nano-clay modified with iron nanoparticles. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 51, p. 41–48, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2016.03.007>>

KODAIRA, F. V. P. et al. Thin films generated by plasma immersion ion implantation and deposition of hexamethyldisilazane mixed with nitrogen in different proportions. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 370, n. 1, 2012.

KÖRNEZ, L. **Diffusion barrier coatings for polymer containers processed by plasma enhanced chemical vapor deposition**. 2010. Universität Stuttgart, [s. l.], 2010.

KRÁSNÝ, I.; KUPSKÁ, I.; LAPČÍK, L. Effect of Glow-Discharge Air Plasma Treatment on Wettability of Synthetic Polymers. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, [s. l.], v. 02, n. 03, p. 142–148, 2012. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jsemat.2012.23023>>

KUZMINOVA, A. et al. Barrier Coatings on Polymeric Foils for Food Packaging. **Wds**, [s. l.], p. 128–133, 2013.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil Sustainability concerning food packaging in Brazil. **Polímeros**, [s. l.], p. 1–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1897>>

LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 627–637, 1928. Disponível em: <<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.14.8.627>>

LAU, O. W.; WONG, S. K. Contamination in food from packaging material. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 882, n. 1–2, p. 255–270, 2000.

LEE, J. W.; SON, S. M.; HONG, S. I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 86, n. 4, p. 484–493, 2008.



LEPOT, N. et al. Influence of incorporation of ZnO nanoparticles and biaxial orientation on mechanical and oxygen barrier properties of polypropylene films for food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 120, n. 3, p. 1616–1623, 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.33277>>

LISTON, E. M.; MARTINU, L.; WERTHEIMER, M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: A critical review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 1091–1127, 1993.

LIU, Z. et al. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 283, p. 38–45, 2013.

LOUZI, S. A. R. D. E. A. **Estudo do efeito do tratamento corona aplicado a monofilamentos de polímeros sintéticos**. 2015. Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2015.

LUPINA, G. et al. Residual metallic contamination of transferred chemical vapor deposited graphene. **ACS Nano**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 4776–4785, 2015.

MAHESWARAN, R. et al. Systematic study of various stages during the growth process of diamond-like carbon film by atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 357, n. 7, p. 1710–1715, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.012>>

MAJUMDAR, J. et al. Thermal properties of polypropylene post-consumer waste (pp pcw). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 78, n. 3, p. 849–863, 2004.

MÖLLER, W. Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas. **Applied Physics A Solids and Surfaces**, [s. l.], v. 56, n. 6, p. 527–546, 1993.

MOTT-SMITH, H. M. **History of “Plasmas” [5]**, 1971.

MUNOZ, C. et al. Recycled paperboard with a barrier layer for food contact: set-off during stacking or reeling. Analytical method and preliminary results. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 577–582, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2017.1411618>>

NAKAYA, M.; UEDONO, A.; HOTTA, A. Recent progress in gas barrier thin film coatings on PET bottles in food and beverage applications. **Coatings**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 987–1001, 2015.

NICHOLSON, D. R. D. R. Nicholson, Introduction to Plasma Theory, John Wiley & Sons, New York, 1983, XII, 292 pp. **Laser and Particle Beams**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 127–127, 1984. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0263034600000677/type/journal>>

\_article>

OGINO, A.; NAGATSU, M. Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polymers by surface-wave plasma chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 515, n. 7–8, p. 3597–3601, 2007.

OLIVEIRA, É. C. et al. Barrier properties to surrogates of hydrogenated carbon nano-films deposited on PET by plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, [s. l.], v. 31, n. 11, p. 1914–1927, 2014.

OLIVEIRA, É. C.; CRUZ, S. A.; AGUIAR, P. H. L. Effect of PECVD deposition parameters on the DLC/PLC composition of a-C:H thin films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 23, n. 9, p. 1657–1662, 2012.

OLIVEIRA, W. da S. et al. Characterization of odorants from baby bottles by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. **Talanta**, [s. l.], v. 207, n. May 2019, p. 120301, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120301>>

OS, M. T. Van. Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility. **Film**, [s. l.], p. 1–146, 2000. Disponível em: <<http://doc.utwente.nl/9575/1/t0000021.pdf>>

OSORIO, J.; AZNAR, M.; NERÍN, C. Identification of key odorant compounds in starch-based polymers intended for food contact materials. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 285, n. September 2018, p. 39–45, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.157>>

PALKOPOULOU, S. et al. Critical review on challenge tests to demonstrate decontamination of polyolefins intended for food contact applications. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 49, p. 110–120, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.003>>

PETERSEN, J. et al. Nano-ordered thin films achieved by soft atmospheric plasma polymerization. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 13, p. 4416–4424, 2013.

POLONSKYI, O. et al. Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polyethylene terephthalate by plasma polymerization in argon/n-hexane gas mixture. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 540, p. 65–68, 2013.

PYKÖNEN, M. **Influence of plasma modification on surface properties and offset printability of coated paper**. 2010. Abo Akademi University, [s. l.], 2010.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [s. l.], v. 37, n. 4–6, p. 129–281, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X02000050>><<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X02000050>>

ROSSIRICHARD, D. et al. Characterization of PECVD a-C : H : Si : O : Cl films  
Characterization of PECVD a-C : H : Si : O : Cl films. [s. l.], v. 103, 2017.

SALMORIA, G. V et al. Tratamento da Superfície de Cateteres de Poliamida 11 por Plasma de Oxigênio. [s. l.], v. 23, p. 565–569, 2013.

SARAPIROM, S. et al. Effect of surface modification of poly(lactic acid) by low-pressure ammonia plasma on adsorption of human serum albumin. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 310, p. 42–50, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214006928>>

SOBRINHO, A. S. S. et al. Rapid communication A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers. **New York**, [s. l.], v. 105, p. 103–105, 1999.

STAN, G. E. et al. Polymer-like and diamond-like carbon coatings prepared by RF-PECVD for biomedical applications. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 705–718, 2010.

STURARO, A. et al. Contamination of dry foods with trimethyldiphenylmethanes by migration from recycled paper and board packaging. **Food Additives and Contaminants**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 431–436, 2006.

SUZUKI, T.; KODAMA, H. Diamond-like carbon films synthesized under atmospheric pressure synthesized on PET substrates. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 18, n. 5–8, p. 990–994, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.022>>

TAYLOR, P.; BAYER, F. L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications : testing , safety and technologies : a global perspective Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications : testing , safety and technologies : a global perspective. [s. l.], n. September 2012, p. 37–41, 2010.

TERPILOWSKI, K. et al. Changes in Wettability of Polycarbonate and Polypropylene Pretreated With Oxygen and Argon Plasma. **Proceedings of the 8th International Conference MMT**, [s. l.], p. 155–165, 2014. Disponível em: <<file:///F:/Mendeley Desktop/4-155-165.pdf>>

ÚBEDA, S. et al. Overall and specific migration from multilayer high barrier food contact materials–kinetic study of cyclic polyester oligomers migration. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, [s. l.], v. 34, n. 10, p. 1784–1794, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2017.1346390>>

US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Guidance for industry: Use of recycled plastics in food packaging. **Chemistry considerations. HFS-275. Washington, DC: US FDA, Center for Food Safety and Applied Nutrition. 4.**, [s. l.], [s.d.].

US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Food and Drugs Administration**

(FDA). 2006. Disponível em: <<https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-use-recycled-plastics-food-packaging-chemistry-considerations> acesso em mar. 2020.>.

UTRACKI, L. A. PLASMA DEPOSITION, TREATMENT, AND ETCHING OF POLYMERS edited by R. d'Agostino Academic Press, Inc., Boston 528 pages, hard cover, 1990. **Materials and Manufacturing Processes**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 385–390, 1993.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000400016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>

VERA, P. et al. Identification and quantification of odorous compounds from adhesives used in food packaging materials by headspace solid phase extraction and headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 745, p. 53–63, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.07.045>>

VERA, P.; CANELLAS, E.; NERÍN, C. Compounds responsible for off-odors in several samples composed by polypropylene, polyethylene, paper and cardboard used as food packaging materials. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 309, n. July 2019, p. 125792, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125792>>

VOULTZATIS, I. S. et al. Diffusion of model contaminants in high-density polyethylene. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 292, n. 3, p. 272–284, 2007.

WRONA, M. et al. Identification and quantification of odours from oxobiodegradable polyethylene oxidised under a free radical flow by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry. **Talanta**, [s. l.], v. 172, n. May, p. 37–44, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.022>>

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 19–30, 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/polc.5070340105>>

WU, Y. et al. Nanotextures fabricated by microwave plasma CVD : application to ultra. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 175, p. 867–871, 2003.

YASUDA, H.; HSU, T. Some Aspects of Plasma Polymerization Investigated By Pulsed R. F. Discharge. **J Polym Sci Polym Chem Ed**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 81–97, 1977.

YU, C. et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of polyperinaphthalene thin films. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 158, n. 10, p. 425–429, 2008.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: **Springer Series in Surface Sciences**. [s.l: s.n.]. v. 51p. 3–34.

ZAINAL, M. N. F.; REDZUAN, N.; MISNAL, M. F. I. Brief review: Cold plasma. **Jurnal Teknologi**, [s. l.], v. 74, n. 10, p. 57–61, 2015.

ZETTLEMOYER, A. . The surface tension of pure liquid compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 182, 1974.