

# Análise comparativa entre o grau de molhabilidade dos polímeros reciclados PVC e PET tratados por imersão ou deposição de filmes orgânicos em plasmas fluorados

## Comparative analysis between the degree of wettability of recycled PVC and PET polymers treated by immersion or deposition of organic films in fluorinated plasmas

Péricles Lopes Sant'Ana<sup>1\*</sup>, Sabrina Moreto Darbelo Prestes<sup>1</sup>, Sandro Donini Mancini<sup>1</sup>, Rita de Cássia Cipriano Rangel<sup>1</sup>, José Roberto Ribeiro Bortoleto<sup>1</sup>, Nilson Cristino da Cruz<sup>1</sup>, Elidiane Cipriano Rangel<sup>1</sup>, Steven Frederick Durrant<sup>1</sup>

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da molhabilidade da superfície do policloreto de vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) reciclados e fluorados por meio da técnica de imersão em plasma (PI) mediante bombardeio iônico a partir do gás hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) em pressão de até 100 mtorr. Os substratos foram confinados em reator cilíndrico em baixo vácuo e o gás foi excitado por uma fonte de descarga de radiofrequência (RF: 13.56 MHz) aplicada ao eletrodo inferior (porta-amostras) concomitante a um casador de impedância. O resultado de molhabilidade da superfície desses polímeros via “ângulo de contato Θ” foi comparado com estudos paralelos na literatura. Foi aplicada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier transform infrared – FTIR) a fim de analisar as possíveis alterações físico-químicas na superfície dos polímeros em função da presença de um filme orgânico de isopropanol/SF<sub>6</sub>, cujos valores de Θ foram abaixo do material sem tratamento, mesmo em atmosfera fluorada. Portanto, os parâmetros pressão, tempo ou potência de descarga da RF foram variados. Em todos os casos, considera-se que houve fluoração moderada a alta, com Θ próximos a 120°. Os valores são inferiores em relação a um tratamento similar, no qual foi aplicado um protótipo de refrigeração do eletrodo porta-amostras durante todo processo, condição essa que resultou ao PVC, Θ ~156° (superfície com maior grau de fluoração) e ao PET, Θ ~140°.

**Palavras-chave:** PVC, PET, Tratamento superficial a plasma, Fluoração, Filmes orgânicos.

### ABSTRACT

The goal of this work was to study the wettability of the recycled polyvinylchloride (PVC) and polyethylene terephthalate (PET) surface, in which was used the technique of Plasma immersion (PI), by means of ionic bombardment using the gas Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) with total pressures down to 100 torr. The substrates were confined in a low vacuum reactor, and gas was excited by a radiofrequency discharge source, RF: (13.56 MHz) applied to the lower electrode (sample holder), coupled to a match in box. The surface wettability result of these polymers via “contact angle, Θ”, were compared with parallel studies in the literature. In this case, the technique of Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) was applied in order to analyze the possible physico-chemical changes in the surface of the polymers in the presence of an organic film of Isopropanol, SF<sub>6</sub>, whose values of Θ were lower than the untreated material, even in the fluorinated atmosphere. Therefore, the parameters pressure, time or discharge power of RF were varied. In all cases, moderate to high fluorine is considered, with contact angles close to 120° are inferior to a similar treatment in literature, in which it was applied, a cooling prototype of the sampled electrode throughout the process; condition that resulted in PVC, Θ ~ 156° (surface with higher degree of fluorine); and PET in turn reached Θ ~ 140 °.

**Keywords:** PVC, PET, Surface treatment of plasma, Fluorination, Organic films.

\*Universidade Estadual Paulista – Laboratório de Plasmas Tecnológicos – Sorocaba/SP – Brasil.

**Autor correspondente:** Péricles Lopes Sant'Ana | Av. Três de Março, 511 | CEP 18087-180 – Sorocaba/SP – Brasil | E-mail: drsantanapl@gmail.com

**Recebido:** 28 Nov. 2018 | **Aprovado:** 21 Jan. 2019

## INTRODUÇÃO

O tratamento de superfícies por plasma é de grande interesse, uma vez que permite a modificação das características de superfície para obter melhor aderência a outras camadas, alterando a molhabilidade e a permeabilidade aos gases, sem afetar as propriedades de volume do polímero<sup>1,2</sup>.

A modificação da superfície a plasma produzido em baixas pressões é uma técnica promissora que pode melhorar as propriedades superficiais dos polímeros sem alterar suas propriedades de volume. A modificação do plasma à baixa pressão é ecologicamente correta e é uma tecnologia alternativa aos métodos convencionais<sup>3</sup>. A modificação da superfície com o uso de gases reagentes é interessante para produzir polímeros com superfície fluorada<sup>4</sup>. As tecnologias de plasma por radiofrequência (RF) que utilizam gases fluorados também são atualmente empregadas na ciência de materiais, apresentando vantagens como reações de baixa temperatura (em muitos casos, o tratamento pode ser alcançado em temperatura ambiente, evitando a degradação térmica do material).

O mecanismo de fluoração direta por imersão é um método eficaz para melhorar as propriedades superficiais de materiais poliméricos imaculados, incluindo propriedades de barreira, aderência, capacidade de impressão, propriedades de separação de gases, resistência química, propriedades antibacterianas (biocompatibilidade) etc.<sup>5</sup>. Uma finalidade dos polímeros fluorados é aumentar suas superfícies hidrofóbicas, levando à melhoria das propriedades antiaderente, de baixo atrito, anticorrosiva de baixa inflamabilidade, de baixo índice de refração, de baixa constante dielétrica e repelência de água-óleo. No entanto, a hidrofilização melhora a adesão em processos como pintura, revestimento ou colagem<sup>6</sup>. Outros resultados sobre tratamentos superficiais hidrofóbicos-hidrofílicos por técnicas de plasma de baixa pressão em polímeros comerciais foram discutidos por Rangel<sup>7</sup> e Sant'Ana<sup>8-10</sup>.

Não obstante, os polímeros fluorados podem consolidar-se na preparação e confecção de diodos de emissão de luz orgânicos (chamados OLEDs), que requerem um eletrodo transparente e condutivo (*transparent conducting oxide* – TCO), tanto para a injeção de portadores de carga quanto para não bloquear a saída de luz emitida. Nesse contexto, para explorar completamente a flexibilidade de dispositivos eletrônicos de grande área baseados nessa tecnologia (como, por exemplo, monitores de TV, painéis luminosos flexíveis e mesmo células solares), é essencial que a deposição do TCO seja feita sobre substratos plásticos, o que automaticamente proíbe o emprego de técnicas de processamento a altas temperaturas. Nesse caso, técnicas de deposição de tratamento com temperaturas baixas, nas quais se acentuam as diversas técnicas a plasma, tornam-se essencial para o progresso tecnológico nessa área da optoeletrônica<sup>11</sup>, mesmo na área de embalagens alimentícias na qual esse polímero é bem empregado<sup>12</sup>.

Diante de tais possibilidades, o objetivo deste trabalho é apresentar os resultados da aplicação da técnica de imersão em

plasmas (IP) fluorados a fim de aumentar o grau de hidrofobicidade da superfície dos polímeros, comparando-se os resultados de ângulo de contato,  $\Theta$ , em relação aos polímeros que receberam filmes orgânicos de isopropanol depositados por PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) em atmosfera fluorada.

## TÉCNICA DE IP

O tratamento a plasma proporciona a modificação da superfície por meio da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis (inorgânicos), tais como gases nobres, oxigênio, nitrogênio, amônia, hidrogênio, vapor de água ou uma combinação entre esses. A interação de espécies do plasma com a superfície pode induzir a formação de sítios ativos (radicais livres e espécies excitadas, por exemplo) que podem sofrer um rearranjo molecular ou então reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve essa superfície. Nessa técnica, utilizou-se a mesma configuração experimental da técnica PECVD<sup>13</sup>, porém sem deposição de filmes, ou seja, ocorre apenas a alteração físico-química na superfície dos substratos<sup>14,15</sup>. Na presença de gases ou vapores orgânicos polimerizáveis, compostos por C:H:O, a atmosfera fluorada pode induzir a formação de um filme fino contendo flúor sobre os substratos poliméricos reciclados.

## SISTEMA EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL

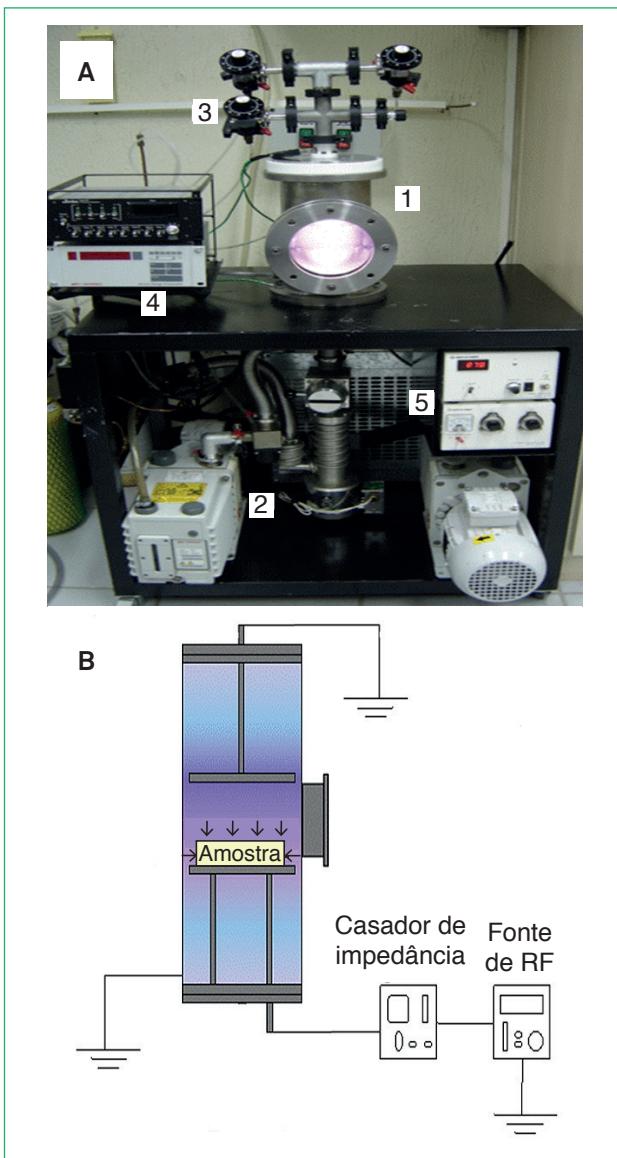
O tratamento a plasma dos substratos poliméricos bem como a caracterização experimental foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do Campus Experimental de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Inicialmente, as amostras foram limpas em dois banhos ultrassônicos: (i) álcool isopropílico; (ii) detergente industrial por 20 min em cada etapa; (iii) secagem com secador portátil. Em seguida, as amostras de policloreto de vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) foram fixadas no eletrodo inferior do sistema<sup>8</sup>. A Tabela 1 sintetiza as condições do tratamento.

**Tabela 1:** Condições experimentais aplicadas para o tratamento superficial das amostras de policloreto de vinila (PVC).

Substrato	Policloreto de vinila (PVC) e Polietileno tereftalato (PET) reciclados
Gás	Hexafluoreto de enxofre
Potência da Radiofrequência: 13.56 MHz	25 a 100 W
Pressão total no reator no início do processo	25 a 100 mtorr (p total = 5 Pa)
Pressão de vapor do vapor precursor	25 mtorr (isopropanol)
Tempo de tratamento	5 a 10 min
Temperatura do eletrodo porta-amostras	~ 60 a 80 °C

## SISTEMA DE TRATAMENTO A PLASMA OU DEPOSIÇÃO DE FILMES

Os tratamentos apresentados neste trabalho foram efetuados a partir do sistema ilustrado na Fig. 1: (A) fotografia do sistema; (B) esquema ilustrativo para o tratamento ou deposição com fluoração. Com respeito à técnica de IP, as amostras foram fixadas no eletrodo inferior no qual a RF é aplicada e aterraram-se o eletrodo superior e a carcaça do reator. Dessa maneira, a cinética do plasma torna efetivo o bombardeamento de elétrons e íons que são acelerados com baixa energia em direção ao substrato. O mesmo esquema experimental foi aplicado na condição de inserção do vapor precursor isopropanol, no reator. Nesse caso, a técnica é conhecida como PECVD<sup>8</sup>.



**Figura 1:** (A) fotografia do sistema de deposição/tratamento a plasma utilizado nos experimentos; (1) câmara cilíndrica de aço inox; (2) bomba de vácuo Edwards EM18; (3) válvulas-agulha; (4) medidor de pressão Pirani; (5) fonte de radiofrequência (RF) Tokyo Hi Power 300; (B) esquema ilustrativo para o tratamento ou deposição com fluoração.

## Técnicas de Caracterização Aplicadas nos Experimentos

### Ângulo de contato ( $\Theta$ )

Qualitativamente, pode-se determinar a receptividade de uma superfície a um dado líquido, depositando-se uma gota sobre ela e analisando se houve espalhamento ou não da gota. Todavia, resultados quantitativos podem ser obtidos por meio de medidas do  $\Theta$ <sup>16</sup>. Para realização desses ensaios, empregou-se um goniômetro da marca Ramé Hart modelo 100-00 e o programa RHI 2001 Imaging disponibilizado no equipamento. As medidas de molhabilidade deste trabalho foram conduzidas em amostras depositadas sobre os polímeros, utilizando-se água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o  $\Theta$  foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 30 valores obtidos para cada gota depositada sobre a amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão (DPs).

### Perfilometria

Medidas de espessura ( $h$ ) *ex-situ* de filmes finos foram obtidas por meio do perfilômetro modelo Dektak 150 da empresa Veeco. Para realização das medidas, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro coberta por uma máscara sobre metade de sua superfície. O mascaramento foi realizado com fita de Kapton (poliamida) da empresa 3M, especialmente indicada para processos em baixa pressão, como os processos a plasma<sup>8,15</sup>. Para cada amostra realizaram-se 10  $h$  em diferentes regiões próximas à interface do degrau. A média aritmética desses 10 valores acompanhada de seus respectivos DPs<sup>17</sup> pode ser utilizada para se obter a espessura do filme com boa aproximação.

### Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

A FTIR é uma técnica muito utilizada para caracterização de polímeros, pois, além de não ser destrutiva, fornece importantes informações, tais como composição química, estrutura configuracional e conformacional<sup>18,19</sup>. Na prática, a identificação das ligações moleculares é realizada a partir da comparação das frequências absorvidas com frequências tabeladas<sup>20</sup>. O instrumento utilizado nessa caracterização foi um espectrômetro Jasco 410.

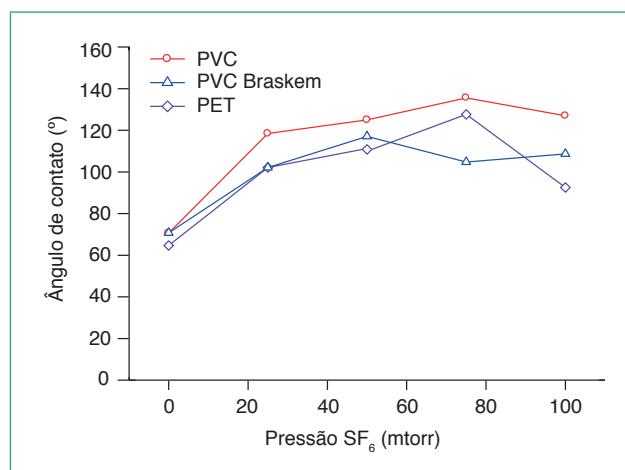
## RESULTADOS

### Ângulo de Contato em Função da Pressão Total de Hexafluoreto de Enxofre ( $SF_6$ ) no Sistema

O PVC sem tratamento tem grau de molhabilidade intermediário entre hidrofóbico e hidrofílico com  $\Theta$  próximo a 76°.<sup>8</sup> Acredita-se que, após a IP de  $SF_6$ , a superfície do PVC, tratado com plasmas

de flúor, pode ter se tornado estruturalmente semelhante ao politetrafluoretíleno (Teflon). Alguns pesquisadores confirmam a alta hidrofobicidade desse material ( $\Theta = 110^\circ \pm 5^\circ$ )<sup>18</sup>.

A Fig. 2 evidencia uma série de deposição feita por 10 min a 100 W de potência, variando-se a pressão de SF<sub>6</sub> de 25 mtorr a 100 mtorr.



**Figura 2:** Ângulo de contato da água com o polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC) reciclado e PVC reciclado da empresa Braskem, em função da pressão de hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) no reator. O tempo de tratamento foi de 10 min (900 s) e a potência da radiofrequência de 100 W<sup>15</sup>.

Para os polímeros investigados nessa série, os valores de  $\Theta$  aumentaram com o aumento da pressão de SF<sub>6</sub> no reator, tornando as superfícies dos substratos hidrofóbica; no entanto, esse aumento foi discreto para pressões acima de 25 mtorr, isto é, a partir de 25 mtorr os valores de  $\Theta$  tendem a se estabilizar. O maior valor de  $\Theta$  foi observado para o PVC comercial tratado com diferentes valores de pressão de SF<sub>6</sub>, próximo a 140°. Esse valor está 20° acima do valor de  $\Theta$  encontrado em um estudo similar com condição termodinâmica muito próxima, com exceção da temperatura, em estudos similares já realizados pelos autores<sup>9,10</sup>.

De fato, mesmo aumentando a quantidade de gás, entende-se que não há quantidade de gás ionizado suficiente para modificar quimicamente a superfície, pois, com o aumento da pressão, tem-se a diminuição do livre caminho médio, diminuindo então

a seção de choque e, consequentemente, a energia cinética média das moléculas que compõem o plasma<sup>15</sup>; logo, a disponibilidade de íons de flúor se reduz, diminuindo o grau de fluoração dos polímeros.

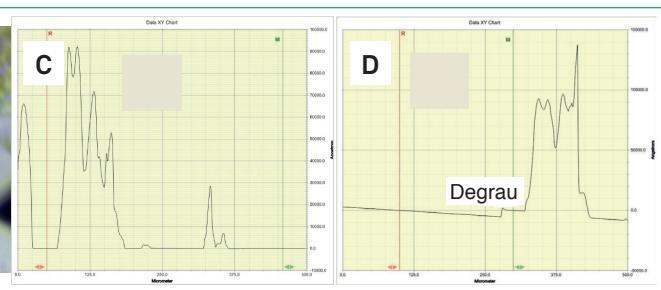
### Perfilometria de Filmes de Isopropanol

A Fig. 3 apresenta as imagens obtidas do substrato após a incorporação de água (A, B) e o respectivo espectro gerado (C, D) de perfil gerado pelo perfilômetro com varredura linear de 500  $\mu\text{m}$  sobre vidro.

Acredita-se que, após a deposição dos filmes de isopropanol/SF<sub>6</sub>, pode ocorrer a tendência de absorção de água ou vapor de água e a consequente redução do  $\Theta$  devido à deposição do filme que, por sua vez, pode ser explicado pela presença de hidrogênio e oxigênio incorporados à superfície, por meio de vapor de água, por exemplo, aumentando, portanto, o número de espécies químicas com mesma afinidade, ou seja, hidrogênio e oxigênio, induzindo à formação de pontes de hidrogênio. Com objetivo de se tornar estável após a deposição, a superfície tende a se reorientar pela migração das moléculas de cadeias curtas oxidadas e pela difusão de grupos funcionais oxidados em direção ao interior do material no PVC<sup>8</sup> no PET<sup>9,10</sup>.

De acordo com a Fig. 3, tem-se a discriminação entre o degrau criado pela interface filme/substrato por meio do mascaramento com a fita Kapton antes da inserção da amostra no reator. Pelo tamanho dos picos nesses espectros, observa-se que o degrau para o filme mais espesso (depositado por 30 min) é muito menor que os picos observados. Esse fato pode indicar a presença de moléculas de água que se difundiram pela superfície da amostra.

Por meio de perfilometria, entende-se que os filmes da mistura SF<sub>6</sub>/isopropanol apresentaram valores mais acentuados na espessura, o que pode ser sinal de incorporação de água da atmosfera que, por sua vez, espalhou pela superfície do substrato, criando regiões de vales e picos acentuados. Nas mesmas condições, a suposta incorporação de água aumentou em aproximadamente 100 Å o valor de espessura medido pelo perfilômetro. Para comprovar essa análise, os valores de  $\Theta$  foram menores que 90°, o que implica na hidrofilização da superfície.



**Figura 3:** Em (A), tem-se a imagem observada somente na região em que há filme. Em (B), pode ser observada a interface do filme com a região de degrau que, por sua vez, foi mascarada com a fita de Kapton antes da inserção no reator. Em (C), observa-se o espectro correspondente a (A) e, em (D), observa-se o espectro correspondente a (B)<sup>15</sup>.

## Identificação da Estrutura Química por FTIR

### PVC e PET sem tratamento

Com respeito à estrutura química do PVC branco virgem, a Fig. 4 mostra o espectro de infravermelho obtido utilizando-se o acessório ATR (*attenuated total reflectance*). A comparação entre as bandas presentes no espectro do plástico sem tratamento com as bandas presentes no espectro do plástico tratado a plasma permite a investigação de possíveis modificações estruturais<sup>8</sup> após o tratamento a plasma. Essas alterações físico-químicas são determinantes na propriedade de molhabilidade a líquidos de prova, conferindo ao material caráter hidrofílico/hidrofóbico ou parcial, uma vez que esse ensaio é, além de qualitativo, quantitativo.

Considerando 11 atribuições segundo trabalhos da literatura<sup>8</sup>, conforme visto na Fig. 4, os resultados estão pertinentes. Vale salientar que a técnica não detectou a presença de ftalatos (em torno de 1.600 cm<sup>-1</sup>).

Observa-se, ainda, que o PVC branco apresenta atribuições referentes ao grupo C-Cl entre 625 e 695 cm<sup>-1</sup>, devido aos estiramientos da ligação carbono-cloro, cujos tipos de vibração podem ser conformacional em 690 cm<sup>-1</sup> e tática em 635 cm<sup>-1</sup>. Outros trabalhos na literatura estão de acordo com as atribuições para

valores de números de onda entre 960 e 2.965 cm<sup>-1</sup> que revelam ligações químicas principalmente formadas por carbono e hidrogênio, caracterizando o caráter químico dos alcanos.

Todas as bandas do espetro de FTIR foram agudas, pode-se destacar a alta absorção das bandas designadas por 2, 4, 5, 7, 10 e 12 que envolvem a deformação e a rotação do grupo AB<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>), ligação covalente sigma C-H e C-Cl. Vale ressaltar a presença de insaturação da carbonila próxima a 1.732 cm<sup>-1</sup>, confirmando a presença de oxigênio na amostra, ainda antes do tratamento. A presença de grupos contendo oxigênio é interessante para associar à respectiva amostra de PVC branco reciclado um caráter de molhabilidade intermediária para hidrofílica.

A Fig. 4 ainda revela a presença de oxigênio no PVC, o que provavelmente ocorreu durante o processamento desse material. Essa hipótese foi confirmada pelas medidas de *x-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) que detectaram a porcentagem de O no material sem tratamento em torno de 11%.

Já o espectro de infravermelho da Fig. 5 revela a identificação dos principais grupos químicos presentes na superfície do PET sem tratamento<sup>8,10</sup> (garrafa de coca-cola 2 L, lado externo da garrafa interagindo com o feixe incidente). Não foi encontrada, no espectro do PET, a presença de ftalados em 1.755 cm<sup>-1</sup>.

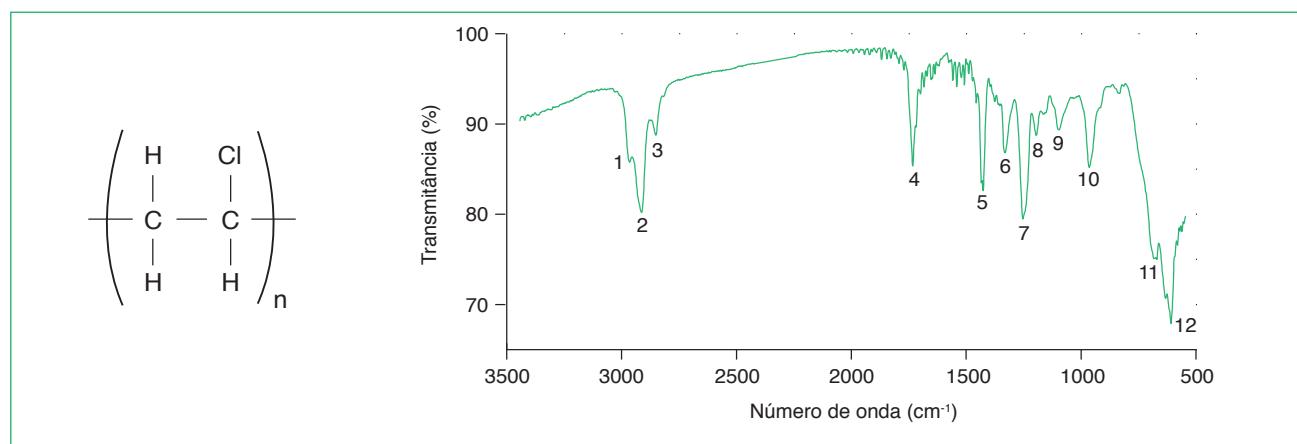


Figura 4: Espectro de absorção no infravermelho por attenuated total reflectance (ATR) em substrato de policloreto de vinila (PVC) virgem.

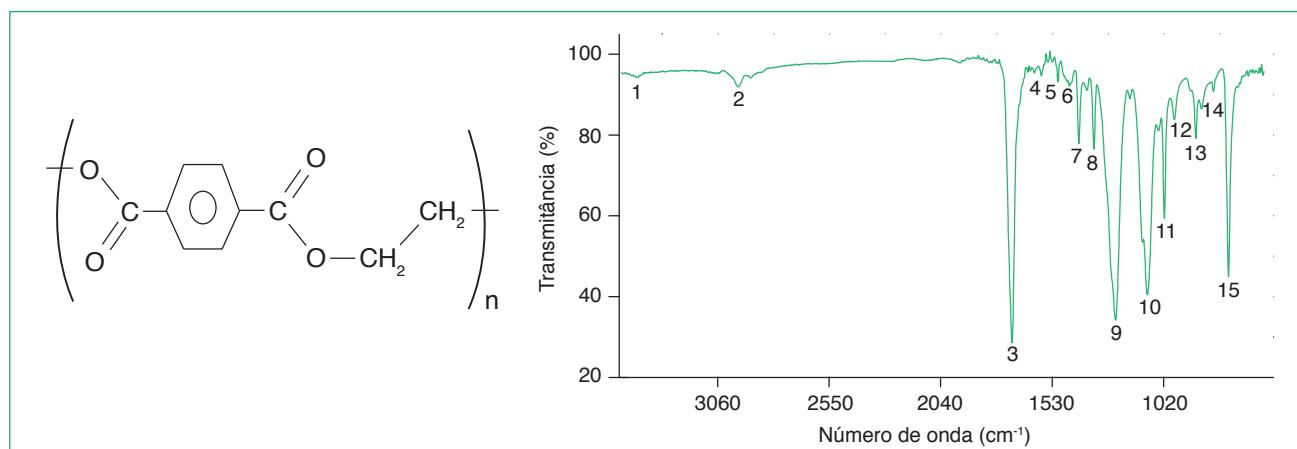


Figura 5: Espectro de absorção no infravermelho por attenuated total reflectance (ATR) no substrato de polietileno tereftalato (PET) virgem.

O espectro revela a presença de bandas em  $1.715\text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento da ligação C=O do grupo carbonila em  $1.246\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-O da carboxila do grupo éster,  $1.100\text{ cm}^{-1}$  da ligação O-C do grupo O-CH<sub>2</sub> e uma banda  $724\text{ cm}^{-1}$  característica da vibração fora do plano dos hidrogênios adjacentes do anel aromático. As bandas de estiramento C=O são, em grande parte, mais intensas, apresentando largura média, ou seja, não são tão agudas quanto as relativas aos estiramentos de ligações C=C, nem tão largas quanto as de estiramento O-H participando de ligações de hidrogênio.

Pode ser observada uma banda de absorção em  $2.970\text{ cm}^{-1}$  pelo estiramento C-H e em  $3.050\text{ cm}^{-1}$  do C-H ligado ao anel aromático. Além disso, há também uma banda de absorção em  $3.430\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento do grupo -OH. Isso pode ser indício de que, durante o processo de fabricação, há incorporação de grupos -OH ao longo das cadeias poliméricas, e a presença desses grupos pode indicar a presença de aditivos.

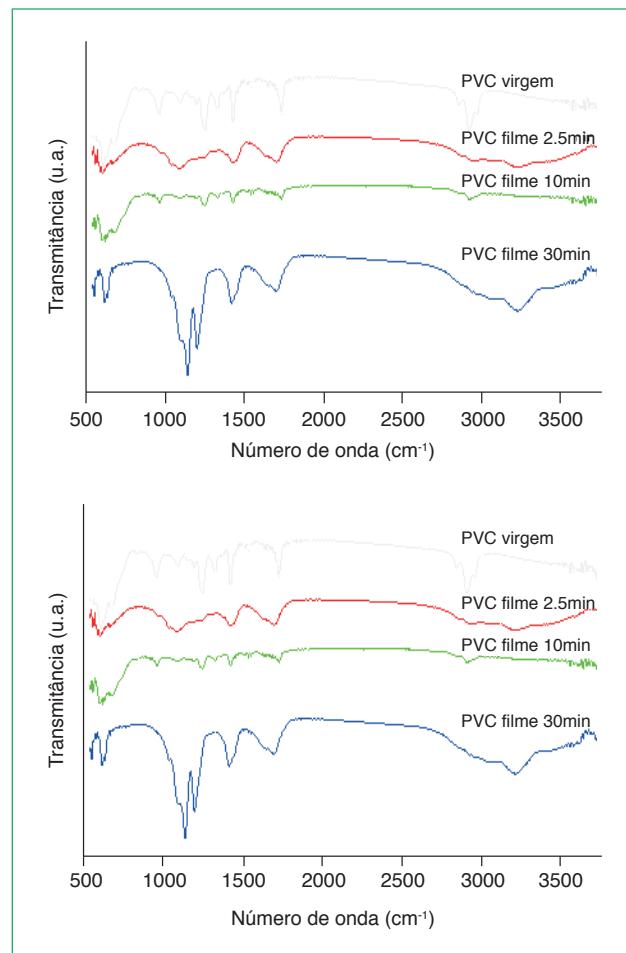
Outra possibilidade é a hidrofilização da região mais superficial do material pela difusão de vapor de água presente na atmosfera. Esse mecanismo de difusão ocorre de forma mais intensa nas regiões amorfas do material, ou mesmo na superfície na qual os átomos têm mobilidade maior. A presença de grupos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

### PVC e PET revestidos com filmes de isopropanol

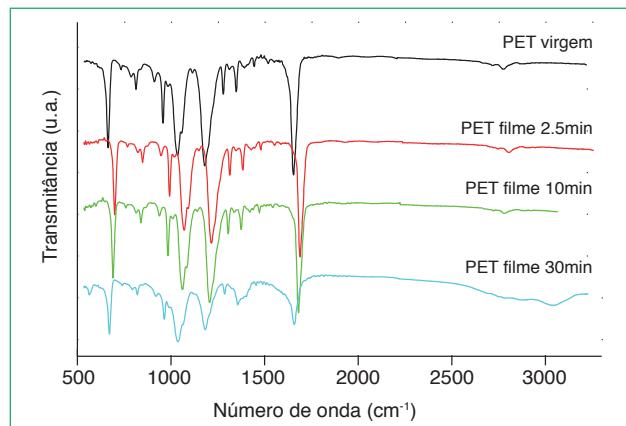
As condições para o crescimento do filme fino, estabelecidas para os testes em relação ao tempo, foram: utilização de isopropanol/SF<sub>6</sub>, sendo 25 mtorr de SF<sub>6</sub> e 25 mtorr de isopropanol a 100 W de potência por 5 min e não foram utilizados pulsos. Deve-se salientar que os filmes mais aderentes foram depositados em uma lâmina de vidro para, então, efetivarem-se as *h* via perfilometria. O filme depositado em menor tempo tem  $h = 386,8 \pm 11\text{ nm}$  (menos espesso), enquanto aquele depositado em maior tempo tem  $h = 428,2 \pm 8\text{ nm}$ , portanto, dentro da faixa de detecção do FTIR-ATR.

Apresenta-se, na Fig. 6, o espectro de infravermelho do PVC com filmes depositados com a mistura isopropanol/SF<sub>6</sub> em diferentes tempos e suas principais bandas identificadoras.

A presença do filme no PVC não surtiu o efeito esperado, uma vez associado à detecção da banda C-F ou de fluorcarbonetos. Ao contrário, o filme apresentou bandas já esperadas da ligação, deformação angular das ligações C-Cl entre  $625$  e  $695\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento das ligações C-C próximo a  $1.100\text{ cm}^{-1}$  e deformação das ligações C-H próximas a  $1.430\text{ cm}^{-1}$ . Salienta-se, nessas medidas, a presença de bandas largas contendo O, como em  $1.194$ ,  $1.750$  e  $\sim 3.200\text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento das ligações C-O de fenóis, deformação da carbonila insaturada e hidroxila livre, respectivamente, o que explica a tendência de redução de  $\Theta$  com o líquido de prova água deionizada, uma vez que esses grupos são altamente hidrofílicos. A Fig.7 apresenta o espectro



**Figura 6:** Espectro de infravermelho do policloreto de vinila (PVC) tratado com filmes da mistura hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>)/isopropanol. Inicialmente foi feito o pré-tratamento com 50 mtorr de SF<sub>6</sub> por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente, filmes da mistura SF<sub>6</sub>/isopropanol, sendo 25 mtorr de SF<sub>6</sub> e 25 mtorr de isopropanol, foram depositados em diferentes tempos a 100 W de potência.



**Figura 7:** Espectro de infravermelho do polietileno tereftalato (PET) tratado com filmes da mistura de hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>)/isopropanol. Inicialmente, foi feito o pré-tratamento com 50 mtorr de SF<sub>6</sub> por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente, filmes da mistura SF<sub>6</sub>/isopropanol, sendo 25 mtorr de SF<sub>6</sub> e 25 mtorr de isopropanol, foram depositados em diferentes tempos a 100 W de potência.

de infravermelho do PET com filmes depositados com a mistura isopropanol/SF<sub>6</sub> em diferentes tempos.

Analogamente para o PET, não foi detectada a inserção de flúor nos filmes em nenhuma condição. Os filmes são espessos o suficiente para serem detectados pela alta profundidade de penetração da radiação incidente durante os ensaios. Foram detectadas bandas referentes ao carbono ligado com hidrogênio ou oxigênio e menciona-se a presença de enxofre em forma de deformação das ligações de sulfóxido (S=O) ou sulfona SO<sub>2</sub> associados a 1.017 e 1.338 cm<sup>-1</sup>, o que pode ser resultado da ligação do enxofre proveniente do gás de SF<sub>6</sub> com oxigênio do material ou residual.

A explicação mais provável, considerando que a técnica de FTIR é suficiente para as análises químicas em função da alta espessura dos filmes, é que não houve formação de filmes fluorados, baseando-se na premissa de que os valores de Θ para esses filmes foram baixos (< 50°) e caracterizando-se a superfície como hidrofílica, sem ou com pequena quantidade de grupos fluorados, o que explica a ausência de um agente de hidrofobicidade, confirmado os baixos valores de Θ para os polímeros reciclados.

Nota-se que, com o aumento no tempo de deposição, houve maior número de espécies do plasma incorporadas ao substrato, não alterando a natureza dos grupos nativos presentes em toda estrutura polimérica para o PVC. Além disso, o mesmo ocorreu para o PET, devido à presença das bandas agudas e de grupos polares detectados contendo oxigênio, o que corrobora os baixos valores de Θ para esses filmes. Em todos os casos, o resultado não foi condizente com o objetivo de se obterem filmes hidrofóbicos provenientes de vapor de álcool isopropílico.

## DISCUSSÃO

Os valores de Θ após o tratamento estão de acordo com os trabalhos de Sant'Ana<sup>8</sup> et. al. para ambos os polímeros e, para o PVC, os trabalhos de Prestes & Mancini<sup>21</sup> obtiveram valores bem próximos de Θ em alguns casos nos quais as condições de tratamento foram semelhantes. Em todos os casos, a fluoração das superfícies a 100 W ou 50 e 100 mtorr de pressão de hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) foi possível promover aos polímeros tratados, ângulos altos, acima de 110°.

O mecanismo de incorporação de grupos polares contendo oxigênio, tais como carbonila e hidroxila, até mesmo outros radicais polares, pode fazer “ligação ou pontes de hidrogênio entre a gota de água (líquido de prova) e tais grupos ou vapor de água”. Nesse sentido, pode haver inserção desses grupos à profundidade da ordem de microns, como de fato se detectou por FTIR ou XPS<sup>8-10,20</sup>. O interessante nesses trabalhos é que o tratamento superficial com gás inerte (nitrogênio) resultou na incorporação desses mesmos grupos contendo oxigênio, com uma incorporação mínima de 3% após os tratamentos. No caso da fluoração, houve incorporação de flúor acima de 70%<sup>8</sup> para o PVC. Já na série em que se variou a potência de 30 a 80 W a 100 mtorr de SF<sub>6</sub>, houve

incorporação de ligações contendo flúor no PVC próximas a 45, 28%<sup>21</sup>. Comparando-se os trabalhos de Sant'Ana<sup>8,10</sup> e de Prestes et al.<sup>21</sup>, o primeiro deles resultou em maior caráter hidrofóbico quantitativo, associados aos maiores valores de Θ, embora ambos os resultados fossem também satisfatórios do ponto de vista qualitativo. Nos trabalhos de Sant'Ana<sup>8,10</sup> foi feito um contínuo resfriamento do eletrodo porta-amostras (mantendo-se: T = 25 °C). Essa condição otimizou o obtenção de superfícies mais hidrofóbicas, com valores de Θ acima de 150° para o PVC e acima de 130° para o PET. Nos trabalhos de Prestes et al.<sup>21</sup>, registraram-se valores de Θ próximos a 120° para o PVC, em sua melhor condição: potência de 80 W por 2 min (120 s), com pressão do sistema de 100 mTorr. Isso revela que a alta pressão aliada à potência de descarga moderada em tempos relativamente curtos é capaz de induzir um forte caráter hidrofóbico na superfície dos polímeros, mostrando que a IP é uma técnica rápida e eficaz, a um custo operacional relativamente baixo. Sugere-se que o processo de tratamento superficial a plasma para a fluoração de superfícies de polímeros reciclados deve ser estipulada mantendo-se o porta-amostras à temperatura ambiente.

*A priori*, a alta agitação dos elétrons e íons no plasma pode comprometer a inserção de flúor em escala micro ou nanométrica. De fato, a predominância de mecanismos de *sputtering* na superfície compete com a formação de ligações covalentes sigma ou duplas. Vale ressaltar que o mecanismo de *sputtering* é necessário no processo, pois só haverá recombinação de C com F sobre a superfície se houver sítios ativos (ligações pendentes de C na superfície). O nível de vácuo pode não ser suficiente para evitar totalmente a presença de contaminantes ou grupos contendo oxigênio. Em algumas condições experimentais, o XPS detectou acima de 10% de oxigênio nas superfícies do PVC tratado<sup>8</sup> e apenas próximos a 2% nos trabalhos de Prestes et al.<sup>21</sup>. Conclui-se que o efeito de incorporação de oxigênio residual sempre vai ocorrer em todas as condições, entretanto, o mecanismo de fluoração é mais eficiente no processo à temperatura ambiente (no porta-amostras), mesmo em atmosfera com maior nível de oxigenação, o que sugere utilizar-se um sistema com baixo vácuo (menor custo) em larga escala. Além disso, o processo foi reproduzível no presente artigo e em trabalhos anteriores<sup>22</sup>.

Além da melhoria no caráter de molhabilidade, destaca-se a eficiência do tratamento em relação à deposição de filmes orgânicos (C:O:H) com vapor de isopropanol como precursor. Se o objetivo consistir na obtenção de superfícies hidrofílicas, que por sua vez também encontram aplicações tecnológicas interessantes<sup>8-10</sup>, o simples tratamento com gás inerte, no caso, nitrogênio, é mais interessante do que a produção dos referentes filmes sobre os polímeros.

Com respeito à ação do plasma sobre o ponto de vista físico-químico, a quebra de ligações químicas covalentes C-H ou C-O e sua recombinação subsequente podem levar à formação de ligações C-F após o tratamento com flúor por IP, o que de fato prova o aumento do caráter hidrofóbico do PVC reciclado

submetido a esse tratamento. No caso do tratamento por IP, o aumento da energia fornecida ao SF<sub>6</sub> aumenta o bombardeamento iônico. Assim, um maior número de espécies fragmentadas na superfície oferece um maior número de sítios ativos para a ligação de C-F, o que justifica os maiores valores de  $\theta$  para altas potências de descarga da RF<sup>8,23</sup>.

A disponibilidade de íons de flúor na imersão de plasma pode ser um fator determinante na reorganização de grupos moleculares e de radicais livres e nos valores de  $\theta$ . No caso da ingestão de flúor dentro do reator, dificilmente estão disponíveis, pois os íons F+ da energia de ionização são relativamente altos (17,4 eV), e podem estar disponíveis nos aglomerados de fase de plasma com carga 1, por exemplo, CF2+, mas não em plasmas contendo SF<sub>6</sub> puro<sup>8,23</sup>.

A incorporação de flúor ou fluoralcanos resulta na formação de diferentes grupos funcionais na superfície, tais como CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF e outros grupos contendo C-F. A substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor faz decrescer sua energia de superfície porque as ligações covalentes C-F têm força de ligação de maior intensidade e menor polarizabilidade do que as ligações C-H. A energia de superfície de um material depende das características dos grupos terminais e seus valores decrescem na seguinte ordem: -CH<sub>2</sub> → -CH → -CF → -CF<sub>3</sub>. Mesmo assim, a presença de grupos contendo flúor (CF, CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub>) e a subsequente queda na energia de superfície não são suficientes para promover um caráter de super-hidrofobicidade. De fato, as cadeias poliméricas com terminais CF<sub>3</sub> têm a menor energia livre, apresentando um  $\theta$  em torno de 120°<sup>8</sup>.

Resultados experimentais sugerem que a insaturação pode ocorrer quando pares de íons vizinhos com ligações pendentes encontram-se em regiões próximas ou sobrepostas. Nesse caso, o aumento no número de ligações covalentes dentre as cadeias vizinhas, conhecido como pontos de ancramento, limita os movimentos rotacionais e vibracionais dentro das cadeias. Neste trabalho, considera-se que esses mecanismos não foram evidenciados; pode ter ocorrido rotação de cadeias ao longo do tempo de envelhecimento, entretanto, não houve evolução química e o grau de fluoração da superfície foi mantido ao longo do tempo de envelhecimento das amostras de PVC<sup>9,10</sup>. Sem a presença de filmes de isopropanol, que limitaram muito a inserção de flúor nas amostras, a técnica de IP com baixo tempo de processo (até 10 min), moderada pressão (50 a 100 mtorr) e moderada potência de descarga da RF (50 a 100 W) se mostrou viável para se alcançar significante fluoração.

A melhor condição experimental via técnica de IP encontrada até o momento com plasmas gerados mediante aplicação de refrigeração da porta-amostras revelou, para os substratos de PVC e PET, um caráter hidrofóbico mais intenso e estável, como ficou evidente em outros trabalhos<sup>7-10,15,23</sup>. Outras aplicações também podem ser viabilizadas pelo uso das técnicas de IP, como limpeza de superfícies, adesão de camadas com filmes óxidos, melhoria de barreira a gases ou vapor de água e melhoria das propriedades

ópticas de transmitância à luz visível. A análise global desses resultados de fato justifica o uso das técnicas de plasmas gerados em atmosfera de baixa pressão (10<sup>-2</sup> torr) para modificação ou funcionalização de superfícies de polímeros comerciais reciclados.

Conclui-se que os filmes são essencialmente compostos com grupos contendo C:H:O, polares, com afinidade química ao líquido de prova (água deionizada), ausente de um agente hidrofóbico, cujos valores corroboram a indesejada hidrofilização, e a perfilometria foi essencial para justificar a incorporação de água nos filmes. O Tratamento por IP com 100 mtorr de SF<sub>6</sub> resultou em plasma de alta fluoração no PVC e PET por um processo de hidrofobização bem estabelecido, no qual resultados anteriores comprovaram a existência de um mecanismo de fluoração e a presença de um agente de hidrofobicidade<sup>7-10,15,19</sup>.

## CONCLUSÕES

Este trabalho contemplou a análise de molhabilidade do PVC e PET reciclados e fluorados a plasma, uma vez que esses dois fatores (molhabilidade a líquidos de prova e grau de fluoração de sua superfície) são determinantes na adesão de camadas e, consequentemente, na preparação desse plástico como matriz polimérica rígida ou flexível para deposição de filmes óxidos. Dessa forma, o material resultante torna-se potencial para o desenvolvimento de monitores de tela plana flexíveis para celulares, computadores, dispositivos optoeletrônicos, painéis fotovoltaicos, painéis *touchscreen*, catéteres hospitalares, entre outros produtos que se consolidam como novas tendências tecnológicas.

De forma global, a técnica de IP se mostra atraente por ser uma técnica relativamente barata, limpa, por utilizar sistema evacuado como ferramenta, evitando a emissão de gases poluentes na atmosfera. Além disso, o tempo de tratamento das amostras é curto e, por fim, as propriedades de superfície das amostras podem ser controladas pelos parâmetros do tratamento. O mesmo mecanismo de fluoração ocorreu de forma satisfatória em algumas condições, revelando  $\theta$  acima de 120° para ambos os substratos. No entanto, a disponibilidade de íons de flúor é maior em plasmas em condição termodinâmica de maior pressão e menor temperatura do substrato. Em tese, é necessário o maior número de quebra de ligações do gás SF<sub>6</sub> dentro do reator durante o tratamento e, assim, pode-se esperar a recombinação da ligação covalente C-F ou CF<sub>x</sub> em nível de superfície.

Qualitativamente, o efeito de fluoração no tratamento superficial por IP foi alcançado, entretanto, trabalhos paralelos utilizando um protótipo de refrigeração do porta-amostras foram mais eficientes (com aumento de até 30° de  $\theta$ ). Na melhor condição da técnica, os valores de  $\theta$  ultrapassaram 120° tratados sem o sistema de refrigeração e acima de 150° com sistema de refrigeração, para o PVC. Já para o PET, o efeito do tratamento foi bastante similar, embora os valores de  $\theta$  para o PET fossem não tão elevados. O tratamento, portanto, foi positivo, e o material

resultante encontra diversas aplicações importantes já citadas neste artigo.

Em contrapartida, a presença de filmes com composição C:H:O proveniente de um precursor de vapor de isopropanol inibiu o mecanismo de fluoração, mesmo em atmosfera fluorada, com ângulos de contato inferiores a 50° e forte absorção de vapor de água residual ou atmosférico, cujas estruturas têm ordens de grandeza maiores que o degrau dos filmes que, por sua vez, já são espessos ( $h$  acima de 300 nm). Para obtenção de superfícies hidrofóbicas, o tratamento é indicado em relação à deposição dos filmes orgânicos de C:H:O, mesmo crescidos em atmosfera fluorada.

## REFERÊNCIAS

1. Ozdemir M, Yurteri CU, Sadikoglu H. Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 199;39(5):457-77. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408699991279240>
2. Lai J, Sunderland B, Xue J, Yan S, Zhao W, Folkard M et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Appl Surf Sci.* 2006;252(10):3375-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.038>
3. Juang R-S, Hou W-T, Huang Y-C, Tseng Y-C, Huang C. Surface hydrophilic modifications on polypropylene membranes by remote methane/oxygen mixture plasma discharges. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2016;65:420-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jite.2016.04.032>
4. Nazarov VG, Stolyarov VP, Gagarin MV. Simulation of chemical modification of polymer surface. *J Fluorine Chem.* 2014;161:120-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.01.021>
5. Kharitonov AP, Simbirtseva GV, Tressaud A, Durand E, Labrugère C, Dubois M. Comparison of the surface modifications of polymers induced by direct fluorination and rf-plasma using fluorinated gases. *J Fluorine Chem.* 2014;165:49-60. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.05.002>
6. Gancarz I, Bryjak M, Kujawski J, Wolska J, Kujawa J. Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater Chem Phys.* 2015;151:233-42. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.059>
7. Rangel EC, Bento WCA, Kayama ME, Schreiner WH, Cruz NC. Enhancement of polymer hydrophobicity by SF6 plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation. *Surf Interface Anal.* 2003;35(1):179-83. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.1518>
8. Sant'Ana PL. Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias [tese]. Sorocaba (SP): Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências; 2014.
9. Sant'Ana PL, Bortoleto JRR, Elidiane CR, Nilson CC, Durrant SF, Botti LCM et al. Surface properties of PET polymer treated by plasma immersion techniques for food packaging. *Int J Nano Res.* 2018; 1(1):33-41. ISSN: 2581-6608
10. Sant'Ana PL, Bortoleto JRR, Nilson CC, Elidiane CR, Durrant SF et al. Surface properties and morphology of PET treated by plasma immersion ion implantation for food packaging. *Nanomedicine & Nanotechnology.* 2018;3(1):1-13. Disponível em: <https://doi.org/10.23880/nnoa-16000145>
11. Singh V, Saswat B, Kumar S. Low temperature deposition of Indium tin oxide (ITO) films on plastic substrates [Internet]. MRS online Proceedings Library Archive. 2005. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/low-temperature-deposition-of-indium-tin-oxide-ito-films-on-plastic-substrates/58E81857EC2769E0D4462FFCB49E61AE>
12. Nunes SLR, Ormanji W. Tecnologia do PVC. 2a ed. São Paulo: Braskem; 2002. ISBN 85-7165-014-4
13. Inagaki N. Plasma surface modification and plasma polymerization. Boca Raton: CRC Press; 1996. ISBN: 9781498710831
14. Rangel EC, Gadioli GZ, Cruz N. C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasma and Polymers.* 2004;9(1):35-48. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:PAPO.0000039815.07810.bd>
15. Sant'Ana PL. Tratamento a plasma de substratos poliméricos comerciais transparentes [dissertação]. Sorocaba (SP): Universidade Estadual Paulista; 2010.
16. Burkarter E. Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico [dissertação]. Curitiba (PR): Universidade Federal do Paraná; 2006.
17. Sant'Ana PL. Tratamento a plasma polímeros comerciais transparentes [dissertação]. Sorocaba (SP): Universidade Estadual Paulista; 2010.
18. Canevarolo Júnior SV. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber; 2002. ISBN: 85-88098-10-5
19. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Princípios de análise instrumental. 5a ed. Porto Alegre: Bookman; 2002. ISBN: 9788573079760
20. Scheinmann F. An introduction to spectroscopy methods for identification of organic compounds. Oxford: Pergamon; 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19700741220>
21. Prestes SMD, Mancini SD, Rangel EC, Cruz NC, Schreiner WH, Rodolfo Júnior A. Plasma treatment to improve the surface properties of recycled post-consumer PVC. *Plasma Process Polym.* 2015;12:456-65. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppap.201400086>
22. Foerch R, Kill G, Walzak M. Plasma surface modification of polypropylene: short-term vs. long-term plasma treatment. *J Adhes Sci Technol.* 1993;7(10):1077-89. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856193X00592>
23. Sant'Ana PL, Bortoleto JRR, Cruz NC, Rangel EC, Durrant SF. Study of wettability and optical transparency of PET polymer modified by plasma immersion ion implantation techniques. *Rev Bras Apl Vac.* 2017;36(2):68-74. Disponível em: <https://doi.org/10.17563/rbav.v36i2.1050>