



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0901469-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0901469-1

(22) Data do Depósito: 06/05/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 18/01/2011

(51) Classificação Internacional: B05C 21/00.

(54) Título: PROCESSO SUPOSTADO POR TELA ATIVA EM/SOBRE SUPERFÍCIES E ESTRUTURAS OBTIDAS A PARTIR DE TAL PROCESSO

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS. CGC/CPF: 88648761000103.
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas 1130, Cidade Universitária, Petrópolis, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560

(72) Inventor: ALAN PEREIRA KAULING; CARLOS ALEJANDRO FIGUEROA; LEONARDO MIOTTI; CRISTIANO GIACOMELLI; ISRAEL JACOB RABIN BAUMVOL; GABRIEL VIEIRA SOARES.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 06/04/2021, observadas as condições legais

Expedida em: 06/04/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO SUPOSTADO POR TELA ATIVA EM/SOBRE SUPERFÍCIES E ESTRUTURAS
OBTIDAS A PARTIR DE TAL PROCESSO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção é relacionada a materiais e tratamentos de superfícies. Mais especificamente, a presente invenção, propõe um processo para o revestimento de superfícies, com nitreto de carbono, através da aplicação de plasma de nitrogênio excitado a 300-1000 V. A presente invenção também versa sobre as superfícies revestidas obtidas, com aplicação principalmente na indústria metal-mecânica.

Antecedentes da Invenção

[0002] O controle das propriedades de superfícies ocupa uma posição de destaque na ciência moderna em virtude da influência determinante que as características físico-químicas de interfaces exercem na concepção e no desempenho de materiais inovadores. Portanto o controle dos mecanismos de interação entre diferentes materiais, enquanto as propriedades de volume são preservadas, constitui um desafio científico e tecnológico com grande potencial em diversas áreas de desenvolvimento estratégicas, tais como microeletrônica, energia, biotecnologia, biomateriais, adesão, etc. [1].

[0003] Enquanto os materiais a base de polímeros têm consistentemente encontrado novas aplicações em virtude da versatilidade dos mesmos em termos processabilidade, propriedades físico-químicas e custo, existe a necessidade de se desenvolver tecnologias que permitam a modificação das propriedades de superfície através de processos com baixo impacto ambiental e economicamente viáveis. Isto é particularmente relevante na medida em que se requer um compromisso rigoroso entre propriedades de volume e propriedades de superfície para atender alta especificidade de determinadas aplicações tecnológicas dos materiais.

[0004] Sistemas poliméricos possuem, em geral, propriedades de volume desejáveis como transparência, estabilidade térmica e facilidade de processamento. Porém, sua utilização é freqüentemente inibida pela incompatibilidade com as vizinhanças devido à baixa força de adesão ou coesão interfacial [2-4]. Por exemplo, materiais poliméricos apresentam desempenho claramente inferior em comparação a materiais metálicos em aplicações tribológicas, nas quais a resistência ao desgaste e a dureza são características indispensáveis. Todavia, tais propriedades podem ser convenientemente moduladas através da modificação e funcionalização química da superfície polimérica utilizando diversas metodologias. Efetivamente, características como biocompatibilidade [5, 6], impressão [7], adesão e comportamento tribológico, já podem ser controladas com êxito tanto em laboratórios quanto em indústrias [7-12].

[0005] Dentre os tratamentos superficiais mais utilizados na modificação de superfícies poliméricas destacam-se: **i)** o tratamento por chama, **ii)** o tratamento corona (descarga elétrica), e os tratamentos de **iii)** implantação iônica e **iv)** implantação iônica por imersão em plasma.

[0006] Enquanto os métodos **i** e **ii** vêm sendo extensivamente empregados na indústria, mas apresentam baixa seletividade química e são pouco moduláveis, as estratégias **iii** e **iv** permitem um controle rigoroso dos grupos funcionais gerados na superfície, bem como da profundidade em que as modificações ocorrem. Assim, os métodos **iii** e **iv** são mais atrativos para aplicações tecnológicas avançadas.

[0007] Neste contexto, os tratamentos mais comumente efetuados envolvem altas energias, com tensões na faixa de keV, e fazem uso de mecanismos de aceleração de íons na direção do material. A amostra é, em geral, exposta a um feixe de íons, de modo que este colide com a superfície causando rearranjos estruturais que podem se estender até várias dezenas de nanômetros [6, 30].

[0008] Nos tratamentos conhecidos por implantação iônica por imersão

em plasma, um gás é ionizado através da utilização de uma fonte de radio frequência, e as espécies altamente energéticas presentes no gás ionizado são atraídas para a superfície da amostra através de campos eletromagnéticos [5, 31].

[0009] Por outro lado, os tratamentos de imersão em plasma de baixa energia, também conhecidos por nitretação a plasma, atuam de forma menos drástica na superfície a ser modificada, pois as espécies ativas do plasma apresentam energias na ordem de centenas de eV ao invés de keV. Este cenário – baixa energia – favorece o rompimento de ligações químicas mais fracas, implicando em maior seletividade na funcionalização e minimização de processos de degradação excessiva do material.

[0010] Neste contexto, a utilização de uma gaiola catódica (também conhecida como “tela ativa”) é uma alternativa plausível para modificação de superfícies poliméricas. Tal dispositivo pode ser confeccionado em material condutor, e o substrato, que pode ser qualquer material resistente ao vácuo, a ser modificado permanece em um potencial flutuante. As espécies ativas presentes no plasma formado a partir da aplicação da diferença de potencial na gaiola, que se torna parte do catodo, têm a capacidade de atingir e modificar a superfície de materiais, permitindo também a modificação de amostras com geometrias complexas. Com esta estratégia, no caso de materiais com baixo ponto de fusão (i.e. polímeros) a degradação térmica é minimizada, pois as espécies ativas que colidem com a superfície são em geral de baixa energia.

[0011] A literatura científica que circunscreve os objetos da invenção, sem contudo antecipá-los ou sequer sugerí-los é apresentada a seguir.

[0012] 1. Barnes, G. T.; Gentle, I. R., *Interfacial Science. An Introduction*. Oxford University Press:Oxford, 2005.

[0013] 2. Sanchis, R.; Fenollar, O.; Garcia, D.; Sánchez, L.; Balart, R. Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma, *International Journal of Adhesion & Adhesives* **2008**, 28, 445-451.

- [0014] 3. Poncin-Epaillard, F.; Chang, Y.-I. Relations between Surface Energy and Surface Potentials of a Nitrogen Plasma-Modified Polypropylene, *Langmuir* **2000**, 16, (3), 1450-1453.
- [0015] 4. Moore, E. P. *Polypropylene Handbook*; New York, 1996.
- [0016] 5. Chen, H. J.; Shi, X. H.; Zhu, Y. F.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Polypropylene surface modification by entrapment of polypropylene-graft-poly(butyl methacrylate), *Applied Surface Science* **2008**, 254, 2521-2527.
- [0017] 6. Jagielski, J.; Piatkowska, A.; Aubert, P.; Thomé, L.; Turos, A.; A Abdul Kader. Ion implantation for surface modification of biomaterials, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 200, 6355-6361.
- [0018] 7. Nihlstrand, A.; Johansson, T. H. Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization, *Polymer* **1997**, 38, (14), 3581-3589.
- [0019] 8. Poliakov, V.; Siqueira, C. J. d. M.; Veiga, W.; Hümmelgen, I. A.; Lepienski, C. M.; Kirpilenko, G. G.; Dechandt, S. T. Physical and tribological properties of hard amorphous DLC films deposited on different substrates, *Diamond and Related Materials* **2004**, 13, 1511-1515.
- [0020] 9. Li, C. X.; Bell, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, *WEAR* **2004**, 256, 1144-1152.
- [0021] 10. Li, C. X.; Bell, B. Potencial of plasma nitriding of polymer for improved hardness and wear resistance, *Journal of Materials Processing Technology* **2005**, 168, 219-224.
- [0022] 11. Dong, H.; Bell, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties, *Surface & Coatings Technology* **1999**, 111, 29-40.
- [0023] 12. Li, C. X.; Bell, T. Potencial of plasma nitriding of polymer for improved hardness and wear resistance, *Journal of Materials Processing Technology* **2005**, 168, 219-224.
- [0024] 13. Pappas, D.; Bujanda, A.; Demaree, J. D.; Hirvonen, J. K.; Kosik, W.; Jensen, R.; McKnight, S. Surface modification of polyamide fibers and films

using atmospheric plasmas, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, 4384-4388.

[0025] 14. Predeep, P.; Najidha, S.; Sreeja, R.; Saxena, N. S. Surface modification of Natural Rubber by ion implantation: Evidence for implant doping, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2005**, 240, 850-854.

[0026] 15. Truica-Marasescu, F.; Guimond, S.; Wertheimer, M. R. VUV-induced nitriding of polymer surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2003**, 208, 294-299.

[0027] 16. Vallon, S.; Hofrichter, A.; Drévillon, B.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Martinu, L.; Poncin-Epaillard, F. Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment, *Thin Solid Films* **1996**, 290-291, 68-73.

[0028] 17. Wong, K. K. H.; Zinke-Allmang, M.; Wan, W. N+ surface doping on nanoscale polymer fabrics via ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2006**, 249, 362-365.

[0029] 18. Chan, C. M., *Polymer Surface Modification and Characterization*. New York, 1994.

[0030] 19. Moon, M.-W.; Vaziri, A. Surface modification of polymers using a multi-step plasma treatment, *Scripta Materialia* **2009**, 60, (1), 44-47.

[0031] 20. Dong H., B. T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties, *Surface & Coatings Technology* **1999**, 111, 29-40.

[0032] 21. Fu, R. K. Y.; Cheung, I. T. L.; Mei, Y. F.; Shek, C. H.; Siu, G. G.; Chu, P. K.; Yang, W. M.; Leng, Y. X.; Huang, Y. X.; Tian, X. B.; Yang, S. Q. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2005**, 237, 417-421.

[0033] 22. Giacomelli, C. Nouveaux Développements dans l'Encapsulation de Molécules Hydrophobes via l'Auto-Assemblage de Copolymères à Blocs

Amphiphiles. Université Bordeaux 1, Talence, 2007.

[0034] 23. Giacomelli, C.; Borsali, R., Disordered Phase and Self-Organization of Block Copolymer Systems. In *Soft Matter: Scattering, Imaging and Manipulation*. New York, 2008; Vol. 1.

[0035] 24. Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., *Macromolecular engineering*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.

[0036] 25. Obadal, M.; Cermák, R.; Raab, M.; Verney, V.; Commereuc, S.; Fraïsse, F. Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 532-539.

[0037] 26. De Rosa C., A. F. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer, *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 145-237.

[0038] 27. Osswald, T. A. X.; Menges, G., *Materials Science of Polymer for Engineers*. 2a ed.; Ed. Carl Hanser Verlag: Munique, 2003.

[0039] 28. Puskas, J. E.; Kwon, Y.; Altstädt, V.; Kontopoulou, M. Blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) with polystyrene-based thermoplastic rubbers: A comparative study, *Polymer* **2007**, 48, 590-597.

[0040] 29. Lee, S. C.; Kim, K. J.; Jeong, Y. K.; Chang, J. H.; Choi, J. pH-Induced Reversible Complexation of Poly(ethylene glycol) and Poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(methacrylic acid) Copolymer Micelles, *Macromolecules* **2005**, 38, (22), 9291-9297.

[0041] 30. Komarov, F. F.; Leontyev, A. V.; Grigoryev, V. V.; Kamishan, M. A. Ion implantation for local change of the optical constants of polymer films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2002**, 191, 728-732.

[0042] 31. Muñoz-Castro, A. E.; López-Callejas, R.; Granda-Gutiérrez, E. E.; Valencia-Alvarado, R.; Barocio, S. R.; Peña-Eguiluz, R.; Mercado-Cabrera, A.; Beneitez, A. d. I. P. Ion implantation of oxygen and nitrogen in CpTi, *Progress in Organic Coatings* **2008**, in press.

[0043] 32. Ziegler, J. F.; Biersack, J. P., SRIM - www.srim.org. In 2003.

[0044] 33. Junior, C. A.; Araujo, F. O. d.; Ribeiro, K. J. B.; Costa, J. A. P.

d.; Sousa, R. R. M.; Sousa, R. S. d. Use of cathodic cage in plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, 2450-2454.

[0045] 34. Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E., *Polymer surfaces: from physics to technology*. John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, 1998.

[0046] 35. Mirabedini, S. M.; Arabi, H.; Salen, A.; Asiaban, S. Effect of low-pressure O₂ and Ar plasma treatments on the wettability and morphology of biaxial-oriented polypropylene (BOPP) film, *Progress in Organic Coatings* **2007**, 60, 105-111.

[0047] 36. JR, C. A.; Araujo, F. O. d.; Ribeiro, K. J. B.; Costa, J. A. P. d.; Sousa, R. R. M.; Sousa, R. S. d. Use of cathodic cage in plasma nitriding, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, 2450-2454.

[0048] 37. Ahangarani, S.; Mahboubi, F.; Sabour, A. R. Effects of various nitriding parameters on active screen plasma nitriding behaviour of a low-alloy steel, *Vacuum* **2006**, 80, 1032-1037.

[0049] 38. Zhao, C.; Li, C. X.; Dong, H.; Bell, T. Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, 2320-2325.

[0050] 39. 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, *Langmuir* **1998**, 14, (17), 4827-4835.

[0051] 40. Friedrich, J. F.; Geng, S.; Unger, W.; Lippitz, A.; Erdmann, J.; Gorsler, H. V.; Wöll, C.; Schertel, A.; Bierbaum, K. Plasma functionalization and reorientation of macromolecules at polymer surfaces, *Surface and Coatings Technology* **1995**, 74-75, (Part 2), 664-669.

[0052] 41. Kühn, G.; Weidner, S.; Decker, R.; Ghode, A.; Friedrich, J. Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction, *Surface & Coatings Technology* **1999**, 116-119, 796-801.

[0053] 42. Aouinti, M.; Bertrand, P.; Poncin-Epaillard, F. Characterization of Polypropylene Surface Treated in a CO₂ Plasma, *Plasma and Polymers* **2003**,

8, (4), 225-236.

[0054] 43. Kim, H.-J.; Lee, K.-J.; Seo, Y. Enhancement of Interfacial Adhesion between Polypropylene and Nylon 6: Effect of Surface Functionalization by Low-Energy Ion-Beam Irradiation, *Macromolecules* **2002**, 35, (4), 1267-1275.

[0055] 44. Kauling, A. P.; Soares, G. V.; Figueroa, C. A.; de Oliveira, R. V. B.; Baumvol, I. J. R.; Giacomelli, C.; Miotti, L. Polypropylene surface modification by active screen plasma nitriding, *Materials Science and Engineering: C* **2009**, 29, (2), 363-366.

[0056] 45. Dubreuil, M. F.; Bongaers, E. M. Use of atmospheric pressure plasma technology for durable hydrophilicity enhancement of polymeric substrates, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, (20), 5036-5042.

[0057] 46. Kisin, S.; BozovicVukic, J.; vanderVarst, P. G. T.; deWith, G.; Koning, C. E. Estimating the Polymer-Metal Work of Adhesion from Molecular Dynamics Simulations, *Chem. Mater.* **2007**, 19, (4), 903-907.

[0058] 47. Ziari, Z.; Bellel, A.; Sahli, S.; Segui, Y.; Raynaud, P. A comparative study on the effect of VUV radiation in plasma SiO_x-coated polyimide and polypropylene films, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 61, (2-4), 326-332.

[0059] 48. Mireault, N.; Ross, G. G. Modification of wetting properties of CR39 by plasma source ion implantation, *Applied Surface Science* **2008**, 254, (21), 6908-6914.

[0060] 49. Bonaccorso, E.; Graf, K. Nanostructuring Effect of Plasma and Solvent Treatment on Polystyrene, *Langmuir* **2004**, 20, (25), 11183-11190.

[0061] 50. Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A., *Backscattering Spectrometry*. Academic Press: New York, 1978.

[0062] 51. Walls, J. M., *Methods of surface analysis*. Cambridge University Press: Cambridge, 1989.

[0063] 52. Miotti, L. Transporte atômico e estabilidade em dielétricos alternativos para a tecnologia do Si. Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Porto Alegre, 2007.

[0064] 53. Aguzzoli, C. Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2008.

[0065] 54. Soares, G. V. Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

[0066] 55. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., Inorganic Chemistry. Oxford Univeristy Press: New York, 2006.

[0067] 56. Good, R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review Journal of Adhesion Science and Technology **1992**, 6, (12), 1269-1302.

[0068] 57. Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improved techninic for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research **1992**, 7, (6), 1564-1583.

[0069] 58. Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research **1992**, 7, 1564.

[0070] 59. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. LTC: Rio de Janeiro, 2006.

[0071] 60. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic Force Microscope, Physical Review Letters **1986**, 56, (9), 930.

[0072] 61. Binnig, G.; Rohrer, H. In touch with atoms, Reviews of Modern Physics **1999**, 71, (2), S324.

[0073] 62. Binnig, G.; Smith, D. P. E. Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy, Review of Scientific Instruments **1986**, 57, (8), 1688-1689.

[0074] 63. Denes, F. S.; Manolache, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, Prog. Polym. Sci. **2004**, 29, (8), 815-885.

[0075] 64. Siow, K. S.; Britcher, L.; Kumar, S.; J., G. H. Plasma Process. Polym. **2006**, 3, 392-418.

- [0076]** 65. Chapman, B., Glow Discharge Processes. Wiley: New York, 1980.
- [0077]** 66. Marton, D.; Boyd, K. J.; Al-Bayati, A. H.; Todorov, S. S.; Rabalais, J. W. Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 118 - 121.
- [0078]** 67. Katsuno, T.; Nitta, S.; Habuchi, H.; Stolojan, V.; Silva, S. R. P. Highly photoconductive amorphous carbon nitride films prepared by cyclic nitrogen radical sputtering, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **2004**, 85, (14), 2803-2805.
- [0079]** 68. Konofaos, N.; Deligiannakis, Y.; Evangelou, E. K.; Gioti, M.; Logothetidis, S. An electrical, optical and electron paramagnetic resonance study of room temperature deposited CN_x films on Si, *Thin Solid Films* **2005**, 482, 270-274.
- [0080]** 69. Ghamouss, F.; Tessier, P.-Y.; Djouadi, A.; Besland, M.-P.; Boujtita, M. Screen-printed carbon electrode modified on its surface with amorphous carbon nitride thin film: Electrochemical and morphological study, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 5053-5061.
- [0081]** 70. Li, H. Y.; Shi, Y. C.; Feng, P. X. Growth and control of microscale to nanoscale carbon nitride particles, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **2006**, 89.
- [0082]** 71. Lejeune, M.; Durand-Drouhin, O.; Charvet, S.; Zeinert, A.; Benlahsen, M. On the induced microstructure changes of the amorphous carbon nitride films during annealing, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2007**, 101, 123501.
- [0083]** 72. Liu, A. Y.; Cohen, M. L. Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science* **1989**, 245, 841- 842.
- [0084]** 73. Stillahn, J. M.; Fisher, E. R. CN Surface Interactions and Temperature-Dependent Film Growth During Plasma Deposition of Amorphous, Hydrogenated Carbon Nitride, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (5), 1963-1971.
- [0085]** 74. Ferrari, A. C.; Rodil, S. E.; Robertson, J. Interpretation of

infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides, *Physical Review B* **2003**, 67, (15), 155306.

[0086] 75. Rodil, S. E.; Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Muhl, S. Infrared spectra of carbon nitride films, *Thin Solid Films* **2002**, 420-421, 122-131.

[0087] 76. Kaufman, J. H.; Metin, S.; Saperstein, D. D. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands, *Phys. Rev.B* **1989**, 39, 13053- 13060.

[0088] 77. Quéré, D. Rough ideas on wetting, *Physica A* **2002**, 313, 32-46.

[0089] Dentre os objetos da presente invenção destaca-se novos processos aplicados à modificação/funcionalização superficial de substratos, através de tratamentos de imersão em plasma de baixa energia, excitado de maneira contínua ou pulsada com a utilização de uma gaiola catódica confeccionada em material condutor, e sem a utilização de mecanismos de aceleração de íons.

Sumário da Invenção

[0090] Em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para modificação de superfícies poliméricas, onde o processo se baseia na aplicação de plasma de nitrogênio excitado e é mais simples, robusto e eficiente que os processos atualmente disponíveis.

[0091] As propriedades físico-químicas superficiais do polímero puderam ser eficientemente moduladas pela incorporação e formação de grupos funcionais contendo nitrogênio e oxigênio induzidos pela ação do plasma. A concentração desses elementos dependeu da fonte utilizada para excitação do plasma. Novas ligações químicas como C-O, C-N e C=O/O=C-O/N-C=O além das ligações C-C da estrutura do PP foram identificadas na região próxima da superfície através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de reflexão total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR).

[0092] É um objeto da presente invenção um processo de modificação

compreende as etapas de:

[0093] a) posicionar o material no interior de uma gaiola catódica confeccionada em material condutor; e

[0094] b) submeter o substrato a um processamento com plasma de nitrogênio excitado de 300-1000V.

[0095] Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona substratos com propriedades superficiais inovadoras, e moduladas pela incorporação e formação de grupos funcionais contendo nitrogênio e oxigênio induzidos pela ação do plasma.

[0096] É, portanto, um objeto adicional da presente invenção um substrato modificado compreendendo novas ligações químicas como C-O, C-N e C=O/O=C-O/N-C=O em sua estrutura.

[0097] A inserção de tais estruturas polares foi confirmada por uma diminuição substancial do ângulo de contato da água sobre a superfície após o tratamento por plasma. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que enquanto da utilização da fonte DC para excitação do plasma não ocasionou maiores mudanças na morfologia quando comparada com a amostra antes do tratamento, o uso da fonte pulsada para excitação do plasma conduziu consistentemente à formação de trincas na superfície.

[0098] As abordagens experimentais utilizadas neste trabalho mostraram um aumento significativo na dureza da superfície do substrato, em especial um polímero. Tal efeito sobre as propriedades mecânicas variou em função do método de excitação do plasma, do tempo de exposição e do material da gaiola catódica. Em particular, um efeito sinérgico foi observado para as amostras com a superfície modificada por plasma e recoberta com uma camada de nitreto de carbono. A metodologia desenvolvida neste estudo pode ser considerada uma ferramenta economicamente atrativa e ecologicamente viável para modificação da superfície de materiais.

Descrição das Figuras

[0099] A Figura 1 mostra uma fotografia digital de uma gaiola catódica de Inox-C utilizada neste trabalho.

[0100] A Figura 2 mostra as curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$ em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min (amostra PP-PL-15).

[0101] A Figura 3 mostra imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão durante 15 min. em plasma DC (PP-DC-15) ou pulsado (PP-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de Inox-C. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm .

[0102] A Figura 4 mostra os espectros de RBS para o PP submetido a tratamento a plasma pulsado por 15 min. (PP-PL-15) utilizando gaiola catódica de C-Graf.

[0103] A Figura 5 mostra a variação da concentração de N e O determinada por RBS no filme superficial formado sobre o PP utilizando-se uma gaiola de C-Graf.

[0104] A Figura 6 mostra os espectros de XPS na faixa de energia do C 1s (A), N 1s (B) e O 1s (C) para PP imerso em um plasma pulsado por 15 min. (PP-PL-15) utilizando uma gaiola de C-Graf.

[0105] A Figura 7 mostra os espectros Raman para um filme depositado sobre Si por imersão em plasma pulsado durante 15 min. (Si-PL-15) utilizando uma gaiola catódica de C-Graf.

[0106] A Figura 8 mostra as imagens obtidas por MEV para as amostras de PP não tratadas (PP-NT), e após imersão em plasma DC durante períodos distintos utilizando-se uma gaiola catódica de C-Graf. Magnificação: 5000x; Barra de escala: 2 μm .

[0107] A Figura 9 mostra as curvas de indentação para substratos de PP e Si submetidos ao plasma pulsado durante 7,5 min. gerado por gaiolas catódicas constituídas de diferentes materiais, conforme indicado.

[0108] A Figura 10 mostra o ângulo de contato determinado para amostras

de PP modificadas por plasma DC (A) e pulsado (B) gerado com gaiolas catódicas de C-Graf.

Descrição Detalhada da Invenção

[0109] Os exemplos a seguir tem apenas o intuito de ilustrar a invenção em algumas de suas possíveis realizações e, portanto, não devem ser encarados de forma restritiva.

Material (Polimérico, Cerâmico ou Metálico)

[0110] O substrato (polimérico, cerâmico ou metálico) útil na presente invenção é qualquer material disponível no estado da técnica. Exemplos de tais materiais incluem, sem limitações, polímeros como: polietileno, polipropileno, poliestirenos, poliésteres, poliuretanos, poliéteres. Em especial, os polímeros adequados são os polímeros constituídos somente de ligações C-C e C-H. Preferencialmente, os polímeros são polietileno e polipropileno, além de metais e cerâmicos em geral.

[0111] Na presente invenção, a utilização de amostras de polipropileno (PP; Braskem H503 sem aditivos; $r = 0,907 \text{ g/mL}$; massa molar média em peso $M_w = 470.000 \text{ g/mol}$) foram preparadas por moldagem por injeção (temperatura de injeção = $225 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do molde = $4 \text{ }^\circ\text{C}$) e padronizadas em dimensões de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. O grau de cristalinidade dos espécimes assim preparados foi aproximadamente 49%, conforme determinado por calorimetria exploratória de varredura (DSC) e difração de raios-X (XRD). Antes da imersão em plasma, as amostras foram limpas com acetona utilizando uma lavadora ultrassônica por 30 min.

Processo de Modificação

[0112] O processo de modificação da presente invenção é um processo que compreende as etapas de:

[0113] a) posicionar o material no interior de uma gaiola catódica confeccionada em material condutor; e

[0114] b) submeter o substrato a um processamento com plasma de

nitrogênio excitado de 300-1000V.

[0115] As amostras foram submetidas ao processamento com plasma em uma nitretadora, equipamento formado basicamente por uma câmara de vácuo ($\varnothing = 280$ mm), um sistema de bombeamento e uma fonte de tensão/potência. Uma fonte de tensão contínua DC e outra fonte de corrente pulsada foram utilizadas, conforme indicado em cada caso.

[0116] Devido ao fato do polipropileno apresentar uma temperatura de fusão na faixa de 120°C, uma das principais preocupações durante a nitretação a plasma foi o controle da temperatura, a fim de se evitar a fusão e/ou degradação térmica do material. Para isso a temperatura da amostra foi monitorada através de um termopar previamente calibrado e disposto junto ao catodo.

[0117] A tela ativa do plasma foi produzida por gaiolas catódicas com diferentes materiais.

[0118] A modificação da superfície do PP pode ser controlada não somente através dos parâmetros do processo de nitretação (manipulação do plasma mediante a composição do gás, tempo, temperatura, tensão, corrente, etc.), mas também por meio da escolha do material que constitui a gaiola catódica. Os resultados obtidos ao longo deste estudo revelaram pelo menos dois mecanismos completamente distintos no que se refere à atuação das espécies ativas no plasma.

[0119] A substituição do material da gaiola catódica por grafite levou a formação de um filme duplex composto por uma camada superior de carbono puro e uma camada inferior de nitreto de carbono estequiométrico (CN_x). O mecanismo de deposição deste filme envolve o sputtering de átomos de carbono da estrutura de gaiola, os quais subseqüentemente se depositam na superfície e reagem com as espécies de nitrogênio presentes no plasma. Portanto, este é um método simples e original que permite a preparação de filmes de CN_x em amostras sensíveis a ação da temperatura, como é o caso da maioria dos polímeros.

A) Sistemas preparados com gaiola catódica de Inox e Inox-C.

[0120] A Tabela 1 apresenta as concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas. A análise destes resultados revela que a incorporação de N e O é mais efetiva quando a tela ativa é produzida por uma gaiola catódica de Inox-C. Isto demonstra, em princípio, que a incorporação de Fe nas amostras dificulta a difusão das espécies ativas através da superfície, possivelmente devido a formação compostos (óxidos, hidróxidos e nitretos) mais densos/compactos do que o polímero. As concentrações mais elevadas foram em geral observadas para tratamentos realizados com excitação pulsada do plasma. A concentração de N, por exemplo, aumentou de $16,0 \times 10^{15}$ átomos/cm² com fonte DC para $86,0 \times 10^{15}$ átomos/cm² com a fonte pulsada, enquanto a incorporação de O seguiu essencialmente o mesmo comportamento. Tal observação pode ser atribuída à maior quantidade e maior energia de espécies ativas no plasma quando este é mantido com uma fonte pulsada.

Tabela 01. Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas, conforme indicado.

Amostra	Excitação do plasma	tempo (min)	[N]$\times 10^{15}$ (átomos/cm²)	[O]$\times 10^{15}$ (átomos/cm²)	[Fe]$\times 10^{15}$ (átomos/cm²)
Inox					
PP DC 15	DC	15	5,9	1,6	0,5
PP PL 15	PL	15	4,3	8,5	3,6
Inox-C					
PP DC 15	DC	15	16,0	3,8	-
PP PL 15	PL	15	86,0	9,8	-

[0121] É importante salientar que as concentrações encontradas após

este tipo de tratamento são expressivas, tendo em vista a baixa energia do plasma e a conveniência na manipulação do processo, o qual não necessita de fontes para aceleração de íons como tradicionalmente utilizado para modificação de superfícies isolantes.

[0122] As medidas de RBS permitem, igualmente, estimar a espessura da camada superficial modificada devido à ação do plasma. Surpreendentemente, verificou-se que a espessura da camada nitretada é de aproximadamente 100 nm, permanecendo praticamente invariável em função do método de excitação do plasma ou tempo de nitretação. Estes resultados foram corroborados através de medidas de perfilometria por reação nuclear (NRP) para uma amostra selecionada (Figura 2).

[0123] Esta técnica permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. A Figura 2 mostra curvas de excitação experimentais da reação nuclear $^{15}\text{N}(p,g)^{16}\text{O}$ para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min. As curvas representam três medidas independentes realizadas em diferentes regiões da amostra. Em todos os casos, o perfil de concentração do N revela uma queda acentuada para profundidades superiores a aproximadamente 95 nm, caracterizando, por conseguinte, a camada modificada pela ação do plasma.

[0124] Na superfície, em particular, diversos processos de reorganização estrutural são induzidos pelo tratamento a plasma, conforme mencionado mais adiante, de modo que grupos funcionais polares contendo os heteroátomos de N e O são formados. Existe, portanto, uma grande possibilidade da inserção de espécies quimicamente reativas sobre a superfície de materiais inertes quimicamente e tipicamente não reativos.

[0125] A formação de novas estruturas químicas na superfície das amostras de PP após serem submetidas ao tratamento de imersão em plasma foi investigada por XPS para avaliação do ambiente químico.

[0126] A comparação dos espectros mencionados indica, nitidamente,

que a exposição da amostra ao plasma mudou a estrutura química da superfície de maneira significativa. Enquanto para o PP-NT apenas um sinal com energia típica de ligações C-C (285,2 eV) foi observado, diversas componentes foram identificadas para a amostra PP-DC-15. O ambiente químico desta apresenta ligações químicas C-C (285,2 eV), C-O/C-N (286,6 eV), C=N (287,9 eV), e C-O/O-C-O/N-C-O (288,9 eV) formados após a exposição ao plasma.

[0127] Além de mudanças químicas significativas na superfície, como exposto acima, também foram observadas mudanças consideráveis na morfologia, principalmente no caso mais específico para as amostras submetidas ao tratamento utilizando a fonte pulsada. As imagens de MEV mostradas na Figura 3 revelam que enquanto o tratamento com plasma DC aparentemente não provoca variações significativas morfologia, a utilização de um plasma com excitação pulsada leva à formação de microfissuras (trincas) na superfície do material.

B) Sistemas preparados com gaiola catódica de C-Graf

[0128] A Figura 4 exibe um espectro de RBS típico para o PP nitretado à plasma com fonte pulsada durante 15 min empregando a uma gaiola catódica de C-Graf. O perfil deste espectro revela que o filme formado sobre o substrato é constituído de duas camadas diferentes. A simulação dos dados experimentais, realizada através com o programa SIMNRA (linha cheia azul) indica a presença de uma camada superficial de 43 nm de carbono, abaixo da qual existe uma camada mais espessa de ~100 nm, cuja estequiometria é [C] : [N] : [O] = 0,465 : 0,465 : 0,07. Ou seja, esta região do filme é constituída de CN_x (nitreto de carbono), com impurezas de O.

[0129] A Tabela 02 apresenta as concentrações totais de N e O (i.e.: sem distinção entre as camadas que formam o filme) determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando gaiola catódica de C-Graf. Logo em primeira análise, verifica-se que os teores destes elementos na camada superficial aumentaram drasticamente com a

utilização da gaiola de C-Graf (Tabela 02) em comparação com Inox e Inox-C (Tabela 01, seção anterior). As variações podem ser mais bem visualizadas na Figura 5. Por exemplo, para a amostra PP-PL-15 a concentração de N aumenta de $4,3 \times 10^{15}$ átomos/cm² com Inox para $8,6 \times 10^{16}$ átomos/cm² com Inox-C e finalmente para $2,8 \times 10^{17}$ átomos/cm² com Graf-C. Ou seja, houve um incremento de aproximadamente duas décadas. Estas observações indicam, naturalmente, que a incorporação dos elementos N e O na amostra/filme é muito mais efetiva com a gaiola de C-Graf.

[0130] A presença de oxigênio, por sua vez, deve-se a umidade presente na câmara e/ou a reações posteriores à imersão em plasma, conforme já discutido acima. No entanto, o fato de sua concentração aumentar nitidamente com o tempo de nitretação sugere que o mesmo é gradativamente incorporado ao filme/camada superficial, pois se caso contrário esperar-se-iam valores aproximadamente constantes se a incorporação tivesse lugar apenas mediante reações pós-nitretação.

Tabela 02. Concentrações de N, O e Fe determinadas por RBS para amostras de PP submetidas a tratamento de imersão em plasma utilizando diferentes gaiolas catódicas, conforme indicado.

Amostra	Excitação do plasma	tempo (min)	[N] $\times 10^{15}$ (átomos/cm ²)	[O] $\times 10^{15}$ (átomos/cm ²)	[Fe] $\times 10^{15}$ (átomos/cm ²)
C-Graf					
PP DC 5	DC	05	27,3	16,8	
PP DC 15	DC	15	92,2	39,6	
PP DC 30	DC	30	321,0	32,5	
PP DC 60	DC	60	290,0	77,6	
PP DC 75	DC	75	221,0	69,7	
PP PL 1	PL	01	11,5	7,1	
PP PL 3	PL	03	204,0	62,7	

PP PL 7,5	PL	7,5	412,0	49,7
PP PL 15	PL	15	278,0	53,8

[0131] Além disso, um período de indução do crescimento da camada nitretada foi evidenciado, conforme demonstram os dados da Tabela 02 para tempos curtos de exposição ao plasma (05 min. com fonte DC e 01 min. com fonte pulsada) onde as concentrações são distintamente baixas em comparação com as concentrações finais.

[0132] O ambiente químico nas primeiras camadas atômicas destas superfícies foi determinado por XPS. Espectros típicos na região dos fotoelétrons dos orbitais 1s do C, N e O são mostrados na Figura 6. Nestes espectros, existem três características distinguíveis no espectro de C1s, duas no espectro de N1s e uma no espectro de O1s.

[0133] O pico no espectro do C1s em 284,3 eV (Figura 6A) é atribuído às ligações C–C na fina camada de carbono superficial, a qual fora anteriormente detectada por RBS (Figura 4). Em princípio, este sinal não pode ser atribuído à cadeia principal do polímero, pois exatamente o mesmo filme no que diz respeito à composição, estrutura, morfologia e topografia foram obtidas sobre substratos de Si, na tentativa de elucidar o mecanismo de deposição. Isto implica que, o filme depositado com a gaiola de C-Graf consiste basicamente de N e C provenientes, respectivamente, do plasma e do desbaste da gaiola catódica de C-Graf. É importante ressaltar que este comportamento não foi observado para os outros materiais utilizados na confecção da gaiola catódica.

[0134] Os demais picos no espectro do C1s em 286,2 e 287,7 eV (Figura 6A) refletem, principalmente, dois tipos diferentes de ligação do N com o C, e um tipo de ligação do O com o C. De forma correspondente e confirmativa, dois picos foram identificados no espectro do N1s em 399,5 e 401,1 eV (Figura 6B), e um pico foi visto no espectro do O1s em 536,4 eV (Figura 6C). A natureza das ligações químicas está especificada em cada pico. De acordo com a interpretação publicada por Marton et al. [66] dos espectros de XPS de 27

amostras de CN_x (nitreto de carbono) depositadas através do emprego de espécies energéticas, quando os átomos de carbono e nitrogênio se encontram em posições semelhantes àquelas verificadas na estrutura do β-C₃N₄, os picos aparecem em 287,7±0,2 eV (C1s) e 398,5±0,2 eV (N1s). Na medida em que impurezas (ex.: oxigênio) e defeitos estruturais estão presentes no filme e a estequiometria varia de C₅N para C₂N, estes picos se deslocam para 286,1±0,2 eV (C1s) e 400,0±0,2 eV (N1s).

[0135] A formação de um filme a base de CN_x foi igualmente corroborada pelos modos vibracionais observados no espectro de ATR-IR apresentado na Figura 32 para uma amostra de PP submetida à imersão em plasma pulsado durante 15 min (PP-PL-15). A banda em 3609 cm⁻¹ está relacionada com o estiramento de ligações N-H de átomos de nitrogênio ligados a carbonos sp² ($\nu(\text{sp}^2\text{C}=\text{N}-\text{H})$), enquanto as bandas em 3320 e 3200 cm⁻¹ estão vinculadas aos estiramentos NH e OH, sem distinção clara entre os mesmos, uma vez que este modo vibracional desloca-se consideravelmente em função do ambiente químico. A absorção em 2167 cm⁻¹, por sua vez, pode ser atribuída ao estiramento dos grupos C=N ($\nu(\text{CN})$).

[0136] A formação de ligações com características gráficas foi confirmada também por espectroscopia Raman (Figura 7). As bandas D e G típicas da deformação coletiva de arranjos sp² em anéis (modo de respiração) e do estiramento de pares de átomos sp², respectivamente, estão nitidamente presentes no espectro, que também revela uma fotoluminescência de fundo muito intensa, a qual é característica do CN_x [75].

[0137] A morfologia da superfície obtida por tratamento a plasma com a gaiola catódica de C-Graf apresentou características originais em relação àquelas já discutidas na seção anterior. A Figura 8 mostra as imagens obtidas por MEV para as amostras de PP após imersão em plasma DC durante períodos distintos. Além da formação de trincas, observa-se o aparecimento de partículas esféricas cujo número aumenta em função do tempo do processo de modificação superficial. Para excitação do plasma com fonte DC, tais objetos tornam-se

claramente visíveis para tempos iguais ou superiores a 30 min.

[0138] As propriedades mecânicas podem ser controladas não somente pelos parâmetros do processo de imersão em plasma, mas também através da escolha do material que constitui a gaiola catódica, o que implica na formação de superfícies com características distintas.

[0139] A Figura 9 mostra as curvas de nanoindentação para substratos de PP e Si submetidos ao plasma pulsado durante 7,5 min gerado por gaiolas catódicas constituídas de Inox e C-Graf. O perfil de carga/descarga revelou que os sistemas preparados com diferentes gaiolas catódicas apresentaram durezas consideravelmente mais elevadas do que a amostra de PP-NT in natura. O efeito foi, entretanto, mais pronunciado com a gaiola de C-Graf. Para a amostra tratada com a gaiola C-Graf utilizando Si como substrato, os resultados para dureza e profundidade de penetração são muito semelhantes aos do PP-NT. Com este resultado, verifica-se que a mudança nas propriedades mecânicas superficiais se deve, sobretudo, a modificação química da superfície (funcionalização e reticulação induzidas pela ação do plasma). A camada de CNx produzida com gaiolas de C-Graf demonstra ser pouco efetiva para sistemas poliméricos.

[0140] As seguintes considerações podem ser extraídas

[0141] i) A funcionalização e reticulação induzidas pela ação do plasma superficial do PP a partir da análise da figura acima: aumentam a dureza PP;

[0142] ii) A deposição concomitante de um filme de CNx sobre a amostra confere um efeito sinérgico no aumento da dureza;

[0143] Os descritos acima evidenciam, por conseguinte, a possibilidade de controlar vantajosamente as propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas de superfície do PP. Tal controle pode ser atingido variando-se as condições de processamento (fonte de excitação do plasma DC ou pulsada, corrente, tempo, gás) e/ou o material da gaiola catódica (Inox, Inox-C ou C-Graf).

[0144] A variação no ângulo de contato em relação à amostra do PP por causa a ação do plasma foi amplificada utilizando a gaiola de C-Graf. Os decréscimos verificados neste caso foram de $100 \pm 3^\circ$ para $60 \pm 3^\circ$ com plasma

DC (Figura 10A) e para $40 \pm 2^\circ$ com plasma pulsado (Figura 10B). Neste caso, além do efeito da modificação química da superfície, devemos levar em consideração a rugosidade da superfície que, embora nanométrica pode influenciar no equilíbrio de forças que estabelece a forma da gota [1, 77].

Reivindicações

1. Processo de revestimento de superfícies de material com nitreto de carbono, em que o processo é suportado por tela ativa de plasma produzida por uma gaiola catódica confeccionada em material condutor, o processo compreendendo as etapas de:

a) posicionar o material no interior da gaiola catódica; e

b) submeter o material a um processamento com plasma de nitrogênio excitado a uma faixa de 300V a 1000V;

caracterizado pelo material ser ao menos um material escolhido entre: materiais poliméricos, materiais cerâmicos, materiais metálicos; ou uma combinação dos mesmos; e pela gaiola catódica ser confeccionada em ao menos um material condutor entre: grafite; Inox: Inox-C; ou uma combinação dos mesmos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo material polimérico ser escolhido do grupo que compreende polietileno, polipropileno, poliestirenos, poliésteres, poliuretanos, poliéteres e combinações dos mesmos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polímero ser constituído somente de ligações C-C e C-H.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela corrente do plasma ser pulsada ou contínua.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender o resfriamento do material para que a temperatura do material não ultrapasse seu ponto de fusão.

6. Estruturas compreendendo um filme duplex composto por uma camada superior de carbono puro e uma camada inferior de nitreto de carbono estequiométrico (CN_x) caracterizado por ser obtido por um processo de acordo com as reivindicações 1 a 5.

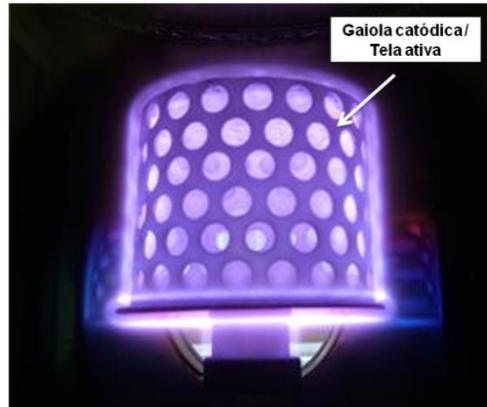
FIGURAS

FIGURA 1

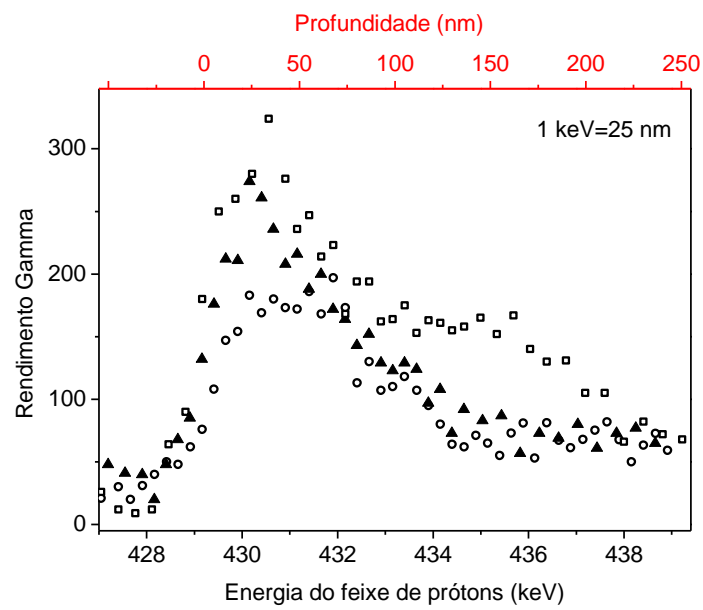
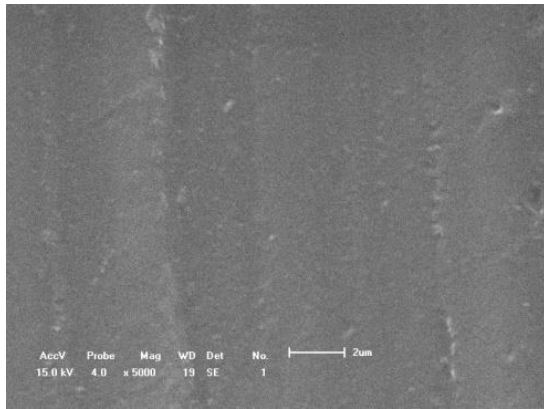
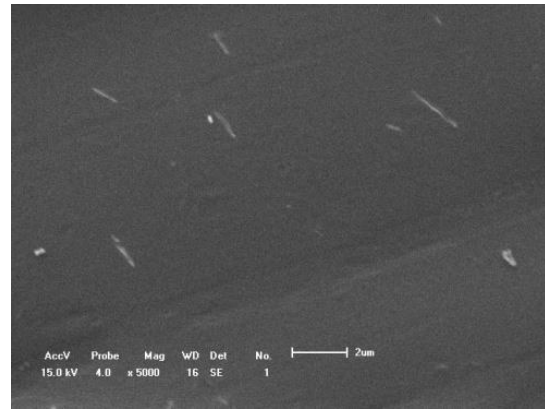


FIGURA 2

PP-NT



PP-DC-15



PP-PL-15

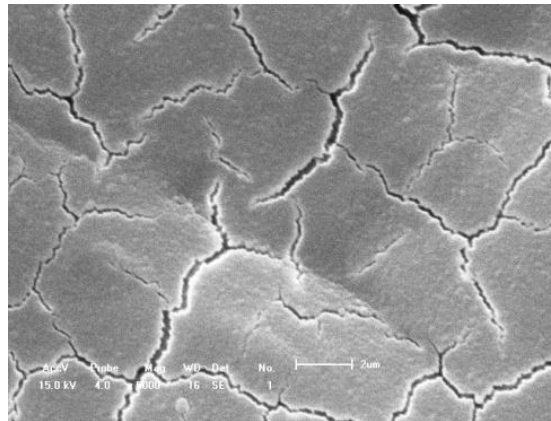


FIGURA 3

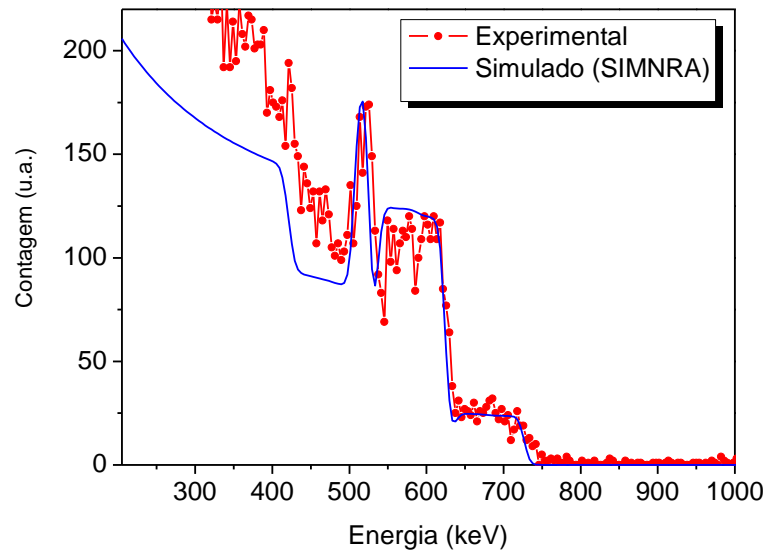


FIGURA 4

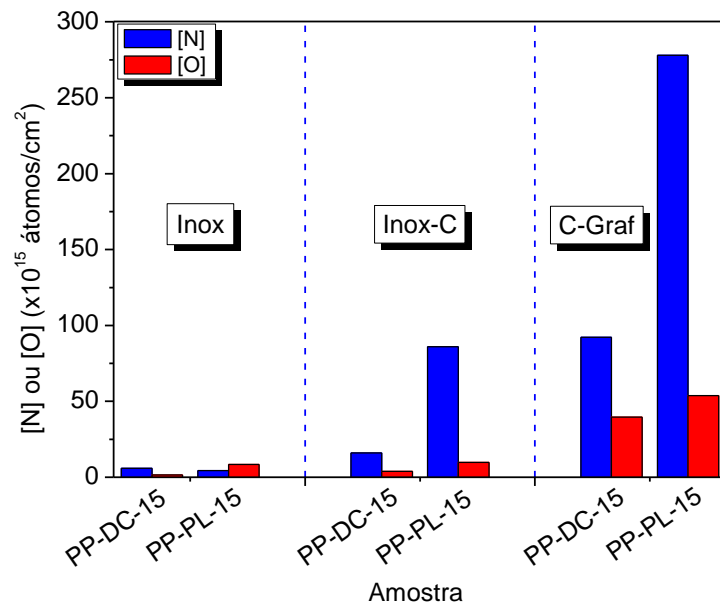


FIGURA 5

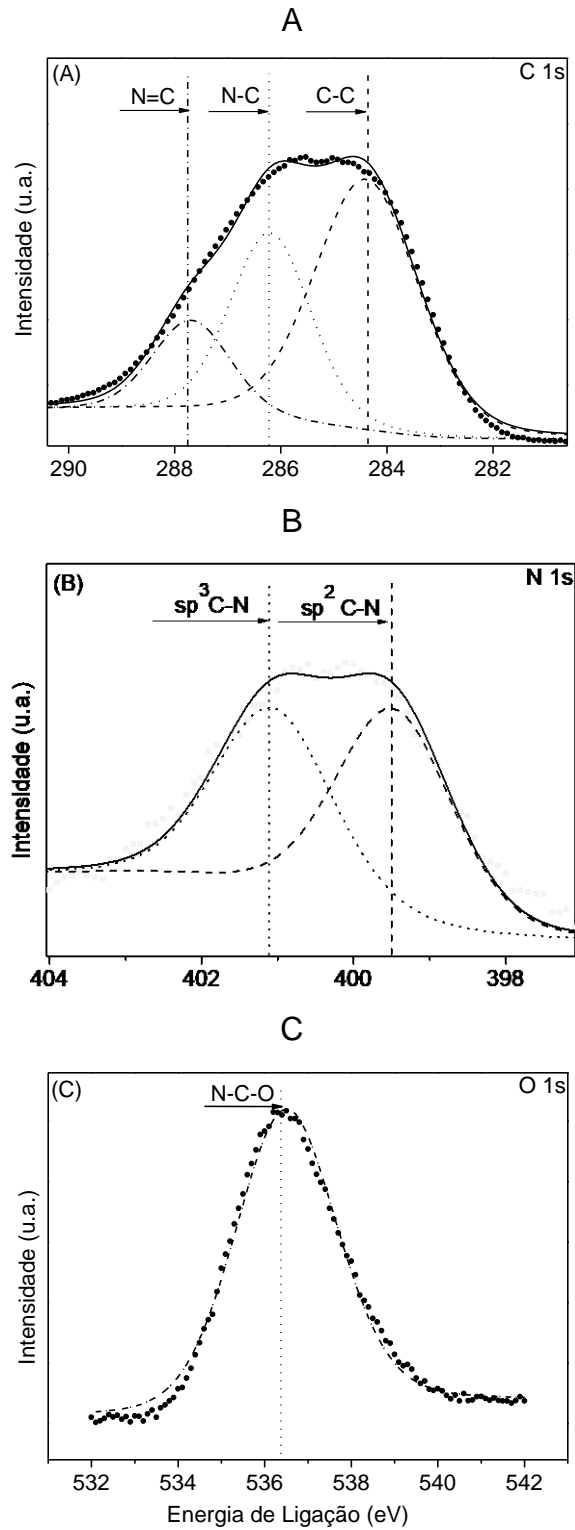


FIGURA 6

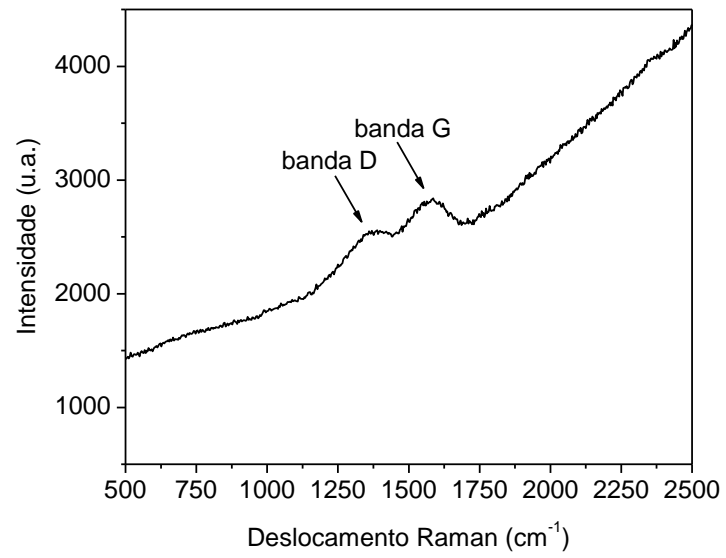
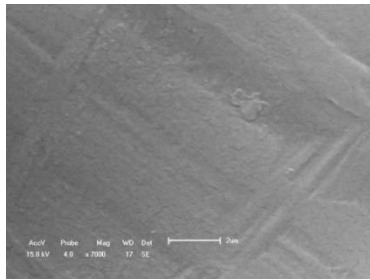
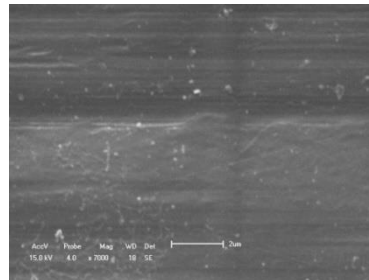


FIGURA 7

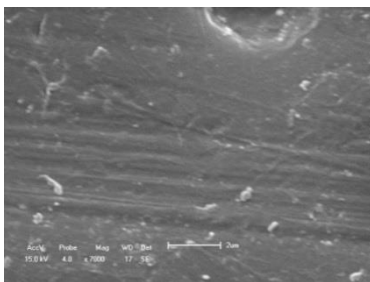
PP-NT



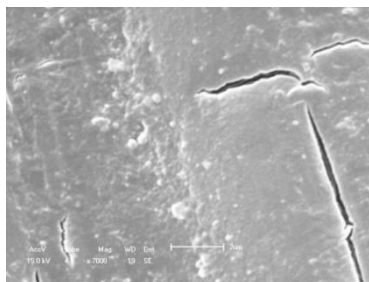
PP-DC-05



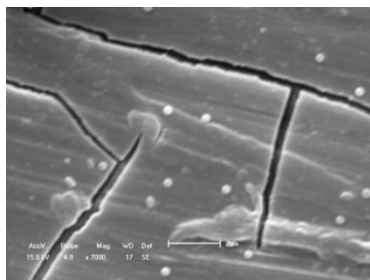
PP-DC-15



PP-DC-30



PP-DC-60



PP-DC-75

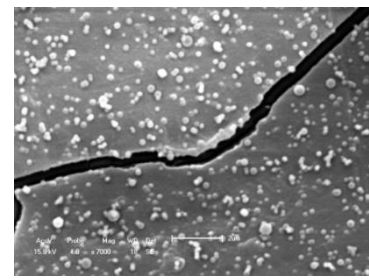


FIGURA 8

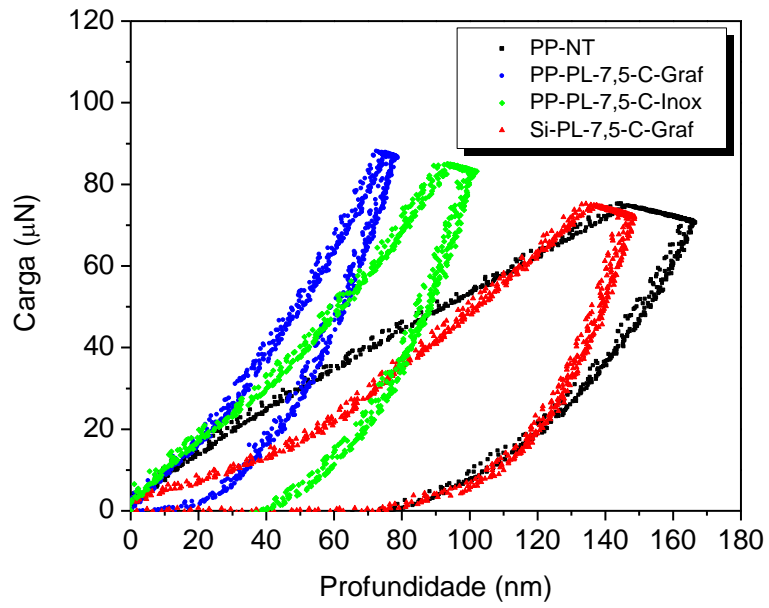


FIGURA 9

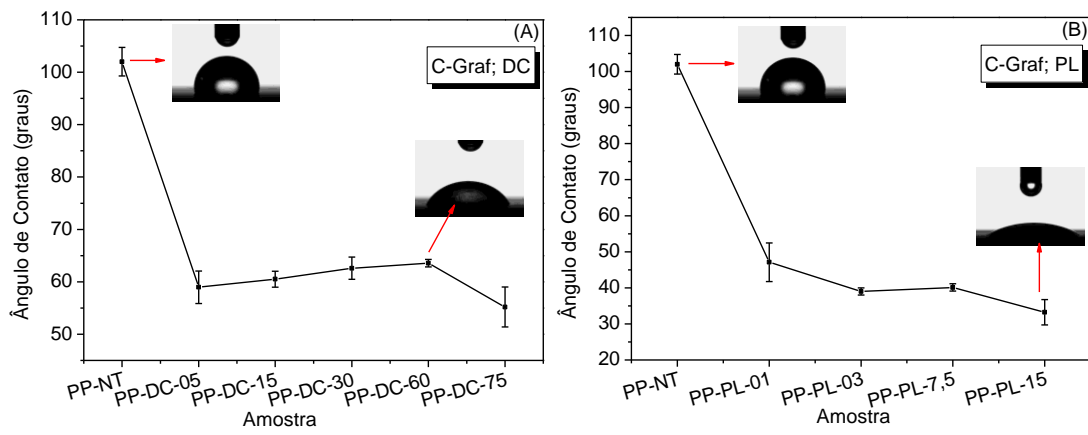


FIGURA 10