



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Hildo Costa de Sena

**EFEITOS DA DESCARGA CORONA EM
SUPERFÍCIE DE POLIPROPILENO EM
TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.**

Campinas, São Paulo
Fevereiro/ 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

EFEITOS DA DESCARGA CORONA EM SUPERFÍCIE DE POLIPROPILENO EM TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

Autor: Hildo Costa de Sena

Orientador: Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho
Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, São Paulo
Fevereiro/ 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA – BAE – UNICAMP

Se55e Sena, Hildo Costa de
Efeitos da descarga corona em superfície de polipropileno em temperatura ambiente e acima / Hildo Costa de Sena. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

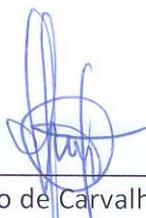
1. Poliolefinas. 2. Corona (Eletricidade). 3. Tratamento térmico. 4. Energia livre. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês:	Effects of corona discharge on polypropylene surface at room temperature and above
Palavras-chave em Inglês:	Polyolefins, Corona (Electricity), Heat treatment, Free energy
Área de concentração:	Ciência e Tecnologia de Materiais
Titulação:	Mestre em Engenharia Química
Banca Examinadora:	Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, André Luiz Jardim Munhoz
Data da defesa:	28/02/2011
Programa de Pós Graduação:	Engenharia Química

Hildo Costa de Sena

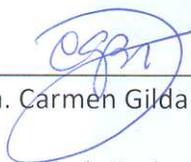
EFEITOS DA DESCARGA CORONA EM SUPERFÍCIE DE POLIPROPILENO EM TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Hildo Costa de Sena e aprovada em 28 de Fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



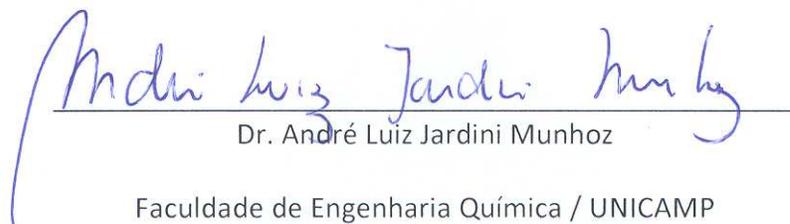
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (orientador)

Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP



Profa. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias

Universidade Federal do Pará / Pará



Dr. André Luiz Jardim Munhoz

Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP

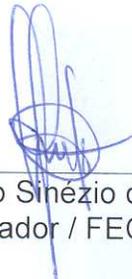
Campinas, São Paulo

Fevereiro/ 2011

Hildo Costa de Sena

**EFEITOS DA DESCARGA CORONA EM SUPERFÍCIE
DE POLIPROPILENO EM TEMPERATURA AMBIENTE
E ACIMA.**

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Hildo Costa de Sena na data de 28 de Fevereiro de 2011.



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos
(Orientador / FEQ / UNICAMP)

Campinas, São Paulo
Fevereiro/ 2011

*Aos meus queridos pais,
à minha amabilíssima irmã,
aos meus amigos (entre sorrisos) e a mim.*

AGRADECIMENTOS

À Deus e a Nossa Senhora pela graça da vida e pelos momentos de força, perseverança e paciência;

Aos meus pais, Hildo Gonçalves e Janete Costa, que amo muito e a minha insubstituível irmã, Hildjane Sena, que venero;

Aos meus tios e primos, em especial Jandira Costa, pelo apoio e desejo veemente de sucesso;

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos concedida;

À Faculdade de Engenharia Química e ao Departamento de Tecnologia de Polímeros pela oportunidade à capacitação profissional;

Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela orientação;

Ao Prof. Dr. Júlio Bartoli e a Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales pelos ensinamentos, conselhos e, sobretudo, fonte de encorajamento e admiração;

Aos meus novos amigos e irmãos: Absolon Carvalho, Larissa Giorgetti, Leandro Maciel, Paulo Henrique, Rosemeire Almeida e Victor Armellini. Vocês são o motivo pelo qual os dias distantes de minha família tornam-se menos dolorosos e muito mais agradáveis. Muito obrigado por serem meus amigos;

Aos novos amigos e colegas de trabalho: Alex Linardi, Luisa Martins, Moisés Barbosa e Selma Lopes. Às nossas longas discussões científicas, aos papos descontraídos e às trocas de apreço e atenção. Agradeço muito a oportunidade de trabalhar com todos vocês;

Aos novos amigos: Adriana Arantes, Alexandre Ceron, Aline Delavy, Allan Mercado, Anayla Souza, Anderson Bravalheri, Andréia Ceron, Danieli Galvan, Eduardo Henrique, Fernanda Zanata, Flávia Takigawa, Hugo Mariano, Husani Kamau, Isaque Yahara, João Vinícius, Katlen Allganer, Lonetá Lima, Mariana Calais, Marilene Silva, Mateus Mazzucco, Patrícia Guerra, Perci Fregadolli, Ricardo Cecci, Silvia Rosa, Susi Coutinho, Tagiane Giorgetti, Thiago Ribeiro e Vitor Drummond;

À secretária M^a. Tereza pelo sorriso gratuito e prestatividade;

Aos técnicos do LRAC: Adilson Brandão, Kelly Palma e Sabrina Rodrigues;

À Prof^a. Dr^a. Carmen Dias e ao Dr. André Jardini pela participação nesta etapa importante de minha vida profissional. Em especial à Prof^a. Carmen pelo apoio, ajuda e ensinamentos a respeito das análises de FT-IR;

À todos, muito obrigado.

*“As pessoas têm que acreditar
Em forças invisíveis pra fazer o bem.
Tudo que se vê não é o suficiente
E a gente sempre invoca o nome de alguém”*

John Ulhoa

Em vida, nada é por acaso,
Mas a certeza que tenho
É que fortalecido saí.

RESUMO

Este trabalho avalia o efeito do tratamento por descarga corona em temperatura ambiente e acima para promover aumento da energia de superfície em filmes de polipropileno (PP). Submeteram-se amostras de polipropileno ao tratamento corona em sistema com geometria ponta-plano e utilizou-se de tensão de polarização dos eletrodos em $5kV$. Avaliaram-se os efeitos do tratamento corona através de medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil, em função dos parâmetros: tempo de tratamento corona ($2s$ a $90s$), temperatura das amostras de polipropileno ($25^{\circ}C$ e $55^{\circ}C$) e distância entre os eletrodos ($3mm$ e $5mm$). Os resultados indicam influência significativa do tempo de tratamento corona e da distância intereletrodos. Ademais, o tratamento corona aumenta a energia de superfície dos filmes observada através da diminuição do valor do ângulo de contato entre amostra e gota d'água (inicialmente 88° sem tratamento e 50° após corona com $3mm$ de distância entre os eletrodos). Dentre os parâmetros e condições estudadas a temperatura não apresenta influência nos valores de ângulo de contato a fim de mudar a energia de superfície dos filmes.

Em adição as medidas de ângulo de contato, medem-se propriedades físico-químicas da superfície do PP através da obtenção dos espectros dos filmes por espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR) e de micrografias obtidas por microscopia eletrônica exploratória (MEV). A energia de superfície (antes e após tratamento corona) foi determinada utilizando-se os seguintes métodos: tensão superficial crítica (γ_c), equação de estado (EE) e as aproximações de Owens/ Wendt (OW), Wu (Wu) e van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG).

A partir destes métodos encontra-se que: foram observadas diferenças entre os espectros de FT-IR obtidos nas diferentes condições de tratamento estudadas quando associadas a modificação por corona sob temperatura acima da ambiente ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). Alterações na topografia dos filmes de PP foram observadas após tratamento por descarga corona através da formação de grânulos, depressões, eriçamento e protuberâncias na superfície destes. Melhorias na energia livre superficial dos filmes de PP foram observadas após tratamento corona e variou aproximadamente de $36,9mN/m$ para $47,9mN/m$ em filmes sem tratamento superficial e após $10s$ de tratamento por descarga corona quando determinada através da aproximação de VCG, respectivamente.

Palavras-chave: Poliolefinas, Tratamento corona, Temperatura de descarga, Ângulo de contato, Energia livre superficial.

ABSTRACT

The present study evaluates the effect of corona discharge treatment at room temperature and above in order to promote an increase of surface energy of polypropylene films. Polypropylene samples were subjected to corona treatment in tip-plane geometry system using bias voltage of $5kV$ between the electrodes. The effects of corona treatment were assessed by contact angle measurements using the sessile drop method, taking in account the following parameters: corona treatment time ($2s$ to $90s$), temperature of polypropylene samples ($25^{\circ}C$ and $55^{\circ}C$) and distance between the electrodes ($3mm$ and $5mm$). The results indicate significant influence of treatment time and the distance between the electrodes. Moreover, the corona treatment increases the surface energy of the films which was observed by decreasing the value of the contact angle between the sample and drop of water (initially 88° without treatment and 50° after corona with $3mm$ gap between the electrodes). Among the parameters and conditions studied, the temperature does not influence the values of contact angle in order to change the surface energy of the films.

In addition the measures of contact angle, were carried out measures of physicochemical properties of the PP surface by obtaining the spectra of the films by infrared spectrometry with Fourier transformed (FT-IR) and micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM). The surface energy (before and after corona treatment) was determined using the following methods: critical surface tension (γ_c), equation of state (EE) and approaches from Owens/ Wendt (OW), Wu (Wu) and van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG).

From these methods is turning out that: there were differences between the spectra obtained at different FT-IR treatment conditions studied when associate the corona modification at above room temperature ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). Changes in the topography of the films PP were observed after treatment by corona discharge due to formation of granules, depressions, bristling and bumps on their surface. Improvements in surface free energy of the PP films were observed after corona treatment, around from about $36,9mN/m$ in films without surface treatment up to $47,9mN/m$ after $10s$ of corona discharge when determined by VCG approach.

Keywords: Polyolefin, Corona discharge, Temperature of discharge, Contact angle, Surface free energy.

Lista de Figuras

2.1	Descarga corona em ar atmosférico (A) e descarga luminescente difusiva e estável com fluxo de ar atmosférico (B e C) com geometria ponta-plano e espaço entre eletrodos de $15mm$ (A e B) e $2mm$ (C).	9
2.2	Faísca transiente em ar atmosférico (A) e descarga luminosa filamentar não estacionária em ar ambiente (B) sob geometria ponta-plano com espaço entre eletrodos de $15mm$	10
2.3	Ângulo de contato.	14
2.4	Representação gráfica da aproximação de Zisman.	16
2.5	Variações do ângulo de contato sob uma superfície sólida.	16
3.1	Sistema gerador de descarga corona (A) e respectivo circuito elétrico (B) com geometria do tipo ponta-plano.	27
3.2	Acessório de refletância total atenuada marca MIRAcle [9].	30
4.1	Valores de ângulo de contato de filmes de PP submetidos ao tratamento corona e higienizados com acetona PA ou álcool etílico comercial. Amostras de filmes não higienizados e sem tratamento corona serviram como padrão de controle.	35
4.2	Valores de ângulo de contato de filmes de PP submetidos ao tratamento corona com diferentes tempos de tratamento e higienizados com acetona PA ou álcool etílico comercial.	36
4.3	Curvas de DSC de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente (A) e acima (B).	38
4.4	Espectros de FT-IR na região de $4200cm^{-1}$ a $900cm^{-1}$ em filmes de PP antes e após $10s$ e $90s$ de descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	40

4.5	Espectros de FT-IR na região de 1500cm^{-1} a 900cm^{-1} em filmes de PP antes e após 10s e 90s de descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	41
4.6	Valores de ângulo de contato de filmes de polipropileno tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente e acima.	42
4.7	Valores de ângulo de contato de filmes de polipropileno tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente e acima da ambiente.	44
4.8	Espectros de FT-IR/ATR na região de 4200cm^{-1} a 900cm^{-1} de filmes de PP antes e após 10s , 30s e 90s de tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	46
4.9	Espectros de FT-IR/ATR na região de 1900cm^{-1} a 900cm^{-1} de filmes de PP antes e após 10s , 30s e 90s de tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	47
4.10	Micrografia obtida por MEV da superfície de filme de PP sem tratamento por descarga corona com ampliação de $6 \times 10^3 X$	48
4.11	Micrografias obtidas por MEV da superfície de filmes de PP após 30s (A), 60s (B) e 90s (C) de tratamento por corona sob temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) com ampliação de $6 \times 10^3 X$ (1) e $40 \times 10^3 X$ (2).	49
4.12	Micrografias obtidas por MEV da superfície de filmes de PP após 30s (A), 60s (B) e 90s (C) de tratamento por corona sob temperatura acima da ambiente ($55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) com ampliação de $6 \times 10^3 X$ (1) e $40 \times 10^3 X$ (2).	50
4.13	Valores de ângulo de contato de diferentes líquidos sob as superfícies de filmes de PP.	55
4.14	Tensão superficial crítica de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	56
4.15	Variações de ângulo de contato sob a superfície de filmes de PP em função do tempo de tratamento corona para diferentes líquidos.	61
4.16	Variações da energia livre superficial e de suas componentes de filmes de PP determinados através da aproximação de VCG após descarga corona.	62
4.17	Variações dos parâmetros ácido e básico de filmes de PP determinados através da aproximação de VCG após descarga corona.	64
4.18	Energia livre superficial de filmes de PP em função dos diferentes métodos de determinação.	65

A.1	Curva ilustrativa de tensão em função da deformação elástica de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona.	80
B.1	Visão espacial (A) e superfície 3D (B) dos valores de ângulo de contato de filmes de PP após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	82
C.1	Medidor de perfil de superfície marca MEDTEC mod.: MED-321A.	84

Lista de Tabelas

2.1	Regiões do espectro de infravermelho correspondentes aos grupos funcionais formados após tratamento por descargas elétricas.	12
2.2	Resumo das representações matemáticas das diferentes teorias termodinâmicas para determinação da γ_{SV}	23
4.1	Valor do ângulo de contato de filmes de PP não submetidos ao tratamento corona.	33
4.2	Valores da temperatura de fusão de filmes de PP após tratamento por descarga corona.	39
4.3	Parâmetros (distância, tempo e temperatura) e respectivos ângulos de contato de filmes de PP tratados por descarga corona.	44
4.4	Parâmetros da Tensão superficial de diferentes solventes (mN/m a $20^{\circ}C$) [12], [13], [23], [24], [39], [42].	54
4.5	Energia crítica determinada pela aproximação de Zisman para diferentes sistemas de líquidos.	57
4.6	Energia Livre Superficial de filmes de PP determinada através da equação de estado (Eq.2.8) e da equação de estado modificada (Eq.2.9) sob diferentes condições de tratamento corona.	58
4.7	Energia livre superficial de filmes de PP determinada através da equação de estado modificada (Eq.2.9) antes e após tratamento corona sob temperatura ambiente e acima.	60
4.8	Energia livre superficial de filmes de PP em função das diferentes aproximações de determinação.	66
A.1	Propriedades mecânicas de filmes de PP após diferentes tratamentos superficiais submetidos ao ensaio de tração.	80
C.1	Rugosidade superficial de filmes de PP antes e após modificação por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.	84

ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

β	– Constante empírica $((m/mN)^2)$;
β_1	– Constante empírica 1 $((m/mN)^2)$;
γ	– Gama (representação da energia livre superficial);
γ_c	– Energia crítica (representação da tensão superficial crítica) (mN/m) ;
γ_{SL}	– Energia livre interfacial entre as fases sólido e líquido (mN/m) ;
γ_{SV}	– Energia livre interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m) ;
γ_{SV}^d	– Componente dispersiva da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{SV}^p	– Componente polar da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{SV}^{LW}	– Componente <i>Lifshitz-van der Waals</i> da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{SV}^{AB}	– Componente ácido/ base da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{SV}^+	– Parâmetro ácido da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{SV}^-	– Parâmetro básico da energia livre superficial do sólido (mN/m) ;
γ_{LV}	– Energia livre interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m) ;
γ_{LV}^d	– Componente dispersiva da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
γ_{LV}^p	– Componente polar da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
γ_{LV}^{LW}	– Componente <i>Lifshitz-van der Waals</i> da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
γ_{LV}^{AB}	– Componente ácido/ base da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
γ_{LV}^+	– Parâmetro ácido da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
γ_{LV}^-	– Parâmetro básico da energia livre superficial do líquido (mN/m) ;
ϵ_{Rup}	– Deformação elástica na ruptura (%);
θ	– Ângulo de contato (<i>graus</i>);
σ	– Rugosidade (μm) ;
$\sigma_{escoamento}$	– Tensão no escoamento (MPa) ;
$\sigma_{Max\ Rup}$	– Tensão máxima na ruptura (MPa) ;

<i>AFM</i>	– Microscopia de força atômica;
<i>AG</i>	– Água;
<i>DI</i>	– Diiodometano;
<i>DSC</i>	– Calorimetria diferencial exploratória;
<i>E</i>	– Módulo elástico ou Módulo de Young (<i>MPa</i>);
<i>EE</i>	– Equação de estado;
<i>EG</i>	– Etileno glicol;
<i>ELS</i>	– Energia livre superficial (<i>mN/m</i>);
<i>FO</i>	– Formamida;
<i>FT – IR</i>	– Espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier;
<i>FT – IR/ATR</i>	– Espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier utilizando o dispositivo de refletância total atenuada;
<i>GL</i>	– Glicerina;
<i>MEV</i>	– Microscopia eletrônica exploratória;
<i>OW</i>	– Aproximação de Owens/ Wendt;
<i>PC</i>	– Policarbonato;
<i>PE</i>	– Polietileno;
<i>PEAD</i>	– Polietileno de alta densidade;
<i>PEUAPM</i>	– Polietileno de ultra alto peso molecular;
<i>PMMA</i>	– Poli(metil metacrilato);
<i>POC</i>	– Poliolefinas cloradas;
<i>PP</i>	– Polipropileno;
<i>PPS</i>	– Poli(p-sulfeto de fenileno);
<i>SIMS</i>	– Espectrometria de massa de íons secundários;
<i>T_m</i>	– Temperatura de fusão (<i>°C</i>);
<i>TS</i>	– Tensão superficial (<i>mN/m</i>);
<i>TSC</i>	– Tensão superficial crítica (<i>mN/m</i>);
<i>UV</i>	– Ultravioleta;
<i>VCG</i>	– Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good;
<i>W_u</i>	– Aproximação de Wu;
<i>XPS</i>	– Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X;

SUMÁRIO

RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xix
ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS	xxi
1 OBJETIVO	1
2 INTRODUÇÃO	3
2.1 POLIOLEFINAS	3
2.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL	4
2.2.1 Tratamento químico	4
2.2.2 Tratamento por plasma	6
2.2.3 Tratamento por descarga corona	7
2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRUPOS POLARES	11
2.4 NOMENCLATURA	13
2.5 TERMODINÂMICA DO MECANISMO DE ADESÃO	13
2.5.1 Trabalho de adesão	13
2.5.2 Aproximação de Zisman (γ_c)	15
2.5.3 Equação de Estado (EE)	17
2.5.4 Teoria de Fowkes	18
2.5.5 Teoria da média geométrica (Aproximação de Ownes/ Wendt)	19
2.5.6 Teoria da média harmônica (Aproximação de Wu)	20
2.5.7 Teoria ácido/ base de Lewis (Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good)	20

2.5.8	Correlação entre as representações matemáticas para determinação da energia livre superficial	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	MATERIAIS	25
3.2	LIMPEZA	25
3.3	TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	25
3.4	ÂNGULO DE CONTATO (θ)	28
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA EXPLORATÓRIA (MEV)	28
3.6	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	29
3.7	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER – REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FT-IR/ATR)	30
3.8	ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	INFLUÊNCIA DA LIMPEZA DOS FILMES NO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	33
4.2	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NAS PROPRIEDADES DE VOLUME	37
4.2.1	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	37
4.2.2	Espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR)	37
4.3	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	41
4.3.1	Modificação superficial por descarga corona	41
4.3.2	Estudo da composição química superficial após tratamento por descarga corona	45
4.3.3	Estudo da topografia da superfície após tratamento por descarga corona	47
4.4	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL	54
4.4.1	Ângulo de contato (θ)	54
4.4.2	Tensão superficial Crítica (γ_c)	56
4.4.3	Equação de estado (EE)	58
4.4.4	Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG)	60
4.4.5	Comparação entre as aproximações de determinação da energia livre superficial	65

SUMÁRIO	xxv
5 CONCLUSÕES	67
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
A PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PP ANTES E APÓS TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.	79
B REPRESENTAÇÃO ESPACIAL E SUPERFÍCIE 3D DOS VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO DE FILMES DE PP APÓS TRATAMENTO POR DESGARGA CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.	81
C RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS FILMES DE PP ANTES E APÓS MODIFICAÇÃO POR CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.	83

Capítulo 1

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi modificar a superfície dos filmes de PP, utilizando-se da técnica de descarga corona por tratar amostras dos filmes em temperatura ambiente e acima. Além de analisar a influência do fator temperatura no aumento da energia de superfície destes filmes, as mudanças químicas e topográficas superficiais também foram avaliadas em função da distância entre os eletrodos e o tempo de exposição ao tratamento corona.

Além disso, a energia livre superficial das amostras dos filmes foi estimada antes e após o tratamento corona em temperatura ambiente e acima utilizando diferentes métodos: γ_c , EE e aproximações de OW, Wu e VCG.

Capítulo 2

INTRODUÇÃO

2.1 POLIOLEFINAS

A escolha de um polímero para uso industrial é determinada através das propriedades específicas requeridas pelo material acabado para a aplicação e, para isso, pode ser necessário incluir o uso de aditivos e modificadores para aperfeiçoar o material polimérico para a tecnologia. As poliolefinas, dentre elas o polipropileno (PP), são polímeros que têm sido amplamente utilizados industrialmente para diferentes aplicações variando seu uso desde embalagens alimentícias até dispositivos medicinais além do uso em vestuário, tecnologia aeroespacial e automobilística. Isso se deve a muitas vantagens quando comparadas a outros materiais (metais e cerâmicas) por causa de sua ampla disponibilidade, baixa densidade, alta flexibilidade, boa processabilidade, excelente resistência química e baixo custo ressaltando, também, transparência e dureza. Entretanto, diante de tais características, possuem uma baixa energia livre superficial conduzindo a uma molhabilidade baixa e fraca adesão tornando-o inadequado para pintura, revestimento, adesão e metalização [1]–[11].

Para uma adesão ideal, a energia livre superficial do polímero deve ser maior que a do material o qual será ligado. Analogamente, o espalhamento de um líquido é governado pela sua tensão superficial e é favorecido em uma superfície energética superficialmente. Assim, para efetiva molhabilidade de um líquido, a energia livre superficial do sólido deve ser preferencialmente $10mN/m$ maior que a sua tensão superficial. A energia livre superficial de poliolefinas como polietileno (PE) e PP, por exemplo, é usualmente empregada como $32mN/m$ podendo, entretanto, variar de $30mN/m$ a $40mN/m$. Porém a tensão superficial de adesivos base água são $44–50mN/m$ e tintas base água são $54–56mN/m$ [1]–[3], [5], [10]–[14].

Nenhuma diferença significativa nos valores da energia de superfície foi encontrada para as formas atática e isotática do PP e nenhum valor foi encontrado para a forma sindiotática. Entretanto, quando fundido (a 200°C), valores significativamente diferentes da energia superficial foram reportados por Lewin *et al.* [13] variando de $19,3\text{mN/m}$ a $24,6\text{mN/m}$. É interessante notar, contudo, que os autores [13] afirmam que valores determinados sob temperatura ambiente (sendo estes medidos ou extrapolados) estão em conformidade variando entre $29,4\text{mN/m}$ e $30,1\text{mN/m}$.

Como resultado, para as aplicações acima citadas, a modificação superficial polimérica é usualmente requerida para aumentar a energia de superfície modificando suas propriedades superficiais, deste modo permitindo adesão, impressão, revestimento e metalização. Uma vez que elevando a polaridade da superfície do material a molhabilidade será melhorada, bem como, as forças adesivas.

2.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

Promotores de adesão e molhabilidade com uma variedade de mecanismos funcionais baseados em tratamentos químicos e físicos foram introduzidos na indústria e na academia para fornecer soluções para espalhamento de adesivos, fraca adesão polimérica, biocompatibilização, metalização e impressão. Alguns autores comprovaram que o tratamento físico melhora a energia livre superficial e molhabilidade de modo mais efetivo quando comparado com tratamentos químicos. Além disso, as modificações superficiais de origem química são perigosas à saúde humana além de aumentar a poluição da água e do ar [11].

Dentre as diferentes técnicas físicas de modificação superficial (mecânica, química, térmica, ozônio, ultravioleta, feixe de íons, plasma, etc.), a atenção foi focada para o tratamento por descarga corona a fim de promover a energia livre superficial. Comparada com outras técnicas, esta apresenta uma capacidade para obter uma extensa oxidação superficial e excelente molhabilidade com curtos espaços de tempo [1]–[7], [15], [16].

2.2.1 Tratamento químico

Tratamentos químicos superficiais visam criar novos grupos químicos funcionais na interface de dois materiais submetidos à adesão. O tratamento superficial de polímeros, especialmente borrachas sendo estas vulcanizadas ou não, através da modificação química com reagentes tais como oxidantes (*oxidisers*) e ácidos, mostrou que é eficaz em elevar a polaridade superficial [17].

Alguns autores afirmam que solventes como xileno, tolueno, peróxido de hidrogênio e mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, como também, soluções aquosas de permanganato e de ácido nítrico (apesar do fato de estes serem quimicamente perigosos) são utilizados amplamente como pré-tratamento para aumentar a adesão entre polímeros. Esses solventes agem na indução de mudanças moleculares sob a superfície favorecendo uma forte adesão através da introdução de grupos funcionais contendo oxigênio [17], [18].

Poliolefinas cloradas (POC) são amplamente utilizadas industrialmente, em especial, na manufatura de pára-choques de automóveis [17]. Estas são formuladas através da dissolução do polímero em uma mistura de tolueno e xileno. Esta mistura, então, é utilizada para revestir a superfície da poliolefina termoplástica a fim de melhorar as qualidades adesivas do sistema através do monitoramento quantitativo em termos de espessura, uniformidade e adesão. Imagens químicas obtidas por Raman têm sido utilizadas como medidas não invasivas para caracterização das poliolefinas modificadas, em particular, para visualização da distribuição em massa das fases POC, polipropileno e borracha etileno-propileno. Para a adesão e promoção da adesão entre um polímero e uma superfície orgânica, organosilanos foram amplamente empregados [17] devido sua propensão para interagir com hidroxilas e outros grupos funcionais. Solventes também podem fornecer um efeito de limpeza profunda nas superfícies tratadas uma vez que a formação de uma película superficial de óxido ou contaminação de origem orgânica pode reduzir muito o desempenho de adesão de um dado sistema [17].

Misturas de Poli(metil metacrilato) (PMMA) com p-xileno foram utilizadas por Debnath *et al.* [19] como agente de inchaço em polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para melhorar sua propriedade de molhabilidade. Os autores afirmam que essa melhoria pôde ser comparada com amostras de PEUAPM modificadas através do condicionamento por ácido e tratamento por plasma. Em pesquisas utilizando PMMA tratado por processo biomimétrico e encharcamento em solução de ácido clorídrico foi verificada a formação de grupos carboxílicos altamente polares resultando em aumento do fator de adesão quando comparado com amostras não tratadas [17], [20].

Beholz *et al.* [21] reportaram que a imersão de polietileno de alta densidade (PEAD) em mistura de hipoclorito de sódio com ácido aumenta a adesividade superficial. Eles utilizaram a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) para mostrar que átomos de cloro têm sido aderidos na superfície.

A superfície do poli(p-sulfeto de fenileno) (PPS) tem sido modificada via introdução de grupos polares através da combinação de oxidação química e tratamento por plasma. Os tratamentos superficiais foram caracterizados usando espectroscopia de FT-IR, XPS e medidas de ângulo de contato. Eles concluíram que o aumento na adesão foi devido

a dois fatores: o aumento da polaridade devido o tratamento superficial e um aumento na rugosidade devido a modificação superficial como medido através da microscopia de força atômica [17].

Muitos pesquisadores têm afirmado que modificações químicas de superfícies poliméricas não são adequadas por causa dos aspectos ambientais e dos custos associados a esta forma de tratamento além de ser empregada maciçamente para adesão de materiais [17].

2.2.2 Tratamento por plasma

O tratamento plasma é um meio muito efetivo para aumentar propriedades superficiais de polímeros e um curto tempo de tratamento plasma é requerido para aumentar a força de ligação entre dois substratos [17]. Esta forma de tratamento superficial permite modificação da superfície sem mudança total das propriedades de volume dos polímeros além de ser na maior parte das vezes ambientalmente amigável. O tratamento plasma das superfícies geralmente induz a formação de grupos funcionais contendo oxigênio, por exemplo, grupos hidroxilas resultando no aumento da molhabilidade superficial e melhoria da adesão. Em especial, o tratamento por plasma de nitrogênio aumenta a energia superficial do substrato devido à formação de amins e amidas além de hidroxilas [17]. Os grupos funcionais reportados para auxiliar a adesão na superfície dos polímeros como, por exemplo, o PP inclui carbonila ($C = O$), em particular, na forma de aldeído, cetona, éster e ácido, carboxila (COO), hidroxila (OH) e peroxi ($HOO\bullet$) [22], [23], [24].

A reorientação dos grupos superficiais e futuras reações químicas da superfície com o tempo, em muitos casos, resultam no efeito do envelhecimento (*ageing*), ou seja, a hidrofobicidade superficial é recuperada [17]. Esta é uma questão muito séria na indústria onde filmes tratados superficialmente podem ser armazenados para aplicações futuras. O efeito do envelhecimento introduz um elemento de incerteza no armazenamento por longo prazo de filmes tratados superficialmente.

Existem muitos métodos e técnicas de tratamento por plasma que têm sido investigados para melhorar a adesão superficial polimérica. O tratamento por plasma da superfície do polímero e os parâmetros de ajuste fluxo de gás, potência, pressão e o tempo de tratamento permitem que muitos refinamentos sejam feitos para a superfície sem mudanças nas propriedades de volume. Variáveis no tratamento por plasma, tais como, composição do gás e condições do plasma determinam como os íons, elétrons, nêutrons rápidos (*fast neutrals*) e radicais afetam a modificação, ativação e ligações cruzadas entre as superfícies poliméricas. Polimerização por plasma é utilizada para criar extrema aderência de

filmes finos poliméricos na superfície, permitindo adesão entre duas superfícies as quais não poderiam ser aderidas de outra forma [17].

Isto tem mostrado que curto pré-tratamento da superfície do PP, em alguns casos menor que 6s, podem resultar em uma maior força de ligação que aquela obtida quando um pré-tratamento por *primer* é utilizado nas mesmas circunstâncias [40]. Tratamentos por plasma de corrente direta, microondas, nitrogênio, oxigênio e ar foram os mais amplamente utilizados para aumentar a adesão através da oxidação superficial [17].

Experimentos de modificação superficial utilizando tratamento por plasma requer baixas pressões os quais requerem caros sistemas de vácuo. Novas técnicas envolvendo plasmas de pressões atmosféricas têm sido introduzidas para modificar as superfícies dos polímeros e blendas poliméricas. Assim, tratamento por descarga plasma luminescente sob pressão atmosférica (*atmospheric pressure glow discharge plasmas*) foi utilizado com sucesso para depositar grupos silano na superfície de filmes de PP como um método para melhoria das propriedades superficiais dos filmes [17].

Estudos utilizando uma combinação de técnicas de análises superficiais como XPS, microscopia de força atômica (AFM), espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) e análises óticas de ângulo de contato tem mostrado que tratamentos sob baixa pressão ou pressão atmosférica resultam em propriedades superficiais favorecendo a forte adesão [17], [22], [25], [26]. Modificações por plasma realizadas em PP mostraram que a energia superficial máxima foi atingida após 90s de tratamento plasma, com 100W de potência e razão de fluxo de gás de 6L/m [22]. A mudança na energia livre superficial para filmes de PP foi afetada através de rápidas ligações cruzadas na superfície devido a simultâneas formações e rompimentos de grupos polares. Entretanto, em estudos realizados em substratos de pára-choques de PP, os quais foram tratados com plasma de oxigênio, observou-se que para aperfeiçoar a adesão e a molhabilidade foi requerido um plasma com potência abaixo de 500W para uma exposição de tempo de 300s [17].

O tipo de plasma usado na modificação superficial de polímeros tem um efeito significativo na molhabilidade e nas propriedades gerais de adesão. Em estudos de caracterização de PP modificado através de plasma a Ar e O₂ foi observado que embora ambos os tratamentos plasma aumentarem a energia superficial das amostras o tratamento plasma em Ar foi mais efetivo em melhorar a molhabilidade do filme [26].

2.2.3 Tratamento por descarga corona

As descargas corona têm sido estudadas para aplicações em tratamento de materiais, precipitação eletrostática, produção de ozônio, controle de odor, remoção de compostos

orgânicos voláteis, eliminação de contaminantes gasosos e tratamento de água. Entretanto, são também responsáveis por efeitos indesejáveis na transmissão de energia como rádio ruídos e perdas energéticas [27].

Dentre as aplicações da descarga corona, o tratamento superficial de poliolefinas vem sendo empregado industrialmente por ser mais efetivo e ambientalmente amigável além de não requerer o uso de água ou solventes químicos [1]–[5], [15], [16]. Essas descargas são formadas preferencialmente em pontas finas, bordas ou fios finos onde o campo elétrico é suficientemente largo [27].

Mudanças nas propriedades adesivas promovidas por descarga corona são de suma importância e sua variação depende das condições utilizadas durante o processo. Como, por exemplo, a potência energética, as propriedades originais do material a ser modificado, o ambiente no qual as descargas ocorrerão e as características constitucionais do sistema gerador de corona [28].

Alguns autores reportam que modificações superficiais utilizando descarga corona, descarga de barreira dielétrica e plasma podem ser realizados sob diferentes atmosferas como, por exemplo, hélio, ar, argônio, nitrogênio e suas misturas com outros gases [27], [29], [30].

Diferentes formas da descarga corona auto-sustentada podem ser realizadas através de diferentes geometrias sob atmosfera ambiente. Algumas configurações de descarga corona são reportadas em Antao *et al.* [27].

Utilizando, por exemplo, o sistema de configuração ponta-plano em fluxo de ar, alguns autores [27], [29] observaram sob algumas condições operacionais: (1) formação de descarga corona negativa, (2) seguida de uma forma pouco conhecida de descarga (descarga luminosa difusiva e estável sob pressão atmosférica) a qual precede (3) a faísca transiente. Imagens destes possíveis modos de descargas são mostrados nas Fig.2.1 e Fig.2.2, as quais, são retiradas de Antao *et al.* [27] e Akishev *et al.* [29].

A Fig.2.1A apresenta uma visão típica de descarga corona negativa com geometria ponta-plano em ar ambiente. Devido à significativa concentração do campo elétrico exclusivamente ao redor do eletrodo pontiagudo, a descarga emite luz apenas da região cátodica próxima da ponta. A corrente de descarga típica neste modo não excede $200\mu A$ [27], [29]. A Fig.2.1B apresenta uma visão da descarga ponta-plano luminescente difusiva estável com fluxo de ar sob pressão atmosférica e esta descarga segue a descarga corona negativa. A corrente típica da descarga luminescente é muito maior quando comparada com correntes de descarga corona negativa variando de $0,3mA$ a $3mA$. Em oposição à descarga corona, o campo elétrico na descarga luminescente é maior ao longo de todo o espaço entre os eletrodos e, desta forma, a luz é emitida também através do espaço

intereletrodos [29]. Pesquisadores utilizando uma configuração ponta plano, também observaram uma similar descarga luminescente difusiva apenas em ar atmosférico e em mistura de hidrogênio-metano (quando utilizado nitrogênio e hélio não foi observada tal descarga), porém utilizando uma corrente de $70\mu A$ e voltagem requerida para sustentar a descarga variando de $1,58kV$ até $6,98kV$ [27].

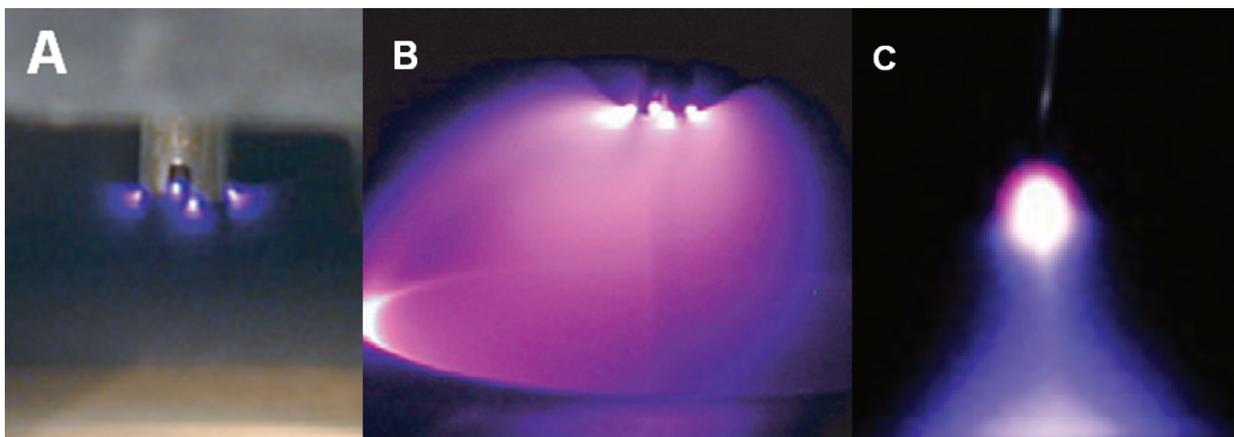


Fig. 2.1: Descarga corona em ar atmosférico (A) e descarga luminescente difusiva e estável com fluxo de ar atmosférico (B e C) com geometria ponta-plano e espaço entre eletrodos de $15mm$ (A e B) e $2mm$ (C).

A descarga luminescente difusiva é seguida de uma faísca transiente, a qual é apresentada na Fig.2.2A. A faísca é acompanhada de um nítido chapinhado (*splash*) cuja corrente pode variar de $0,3A$ a $1,3A$. A faísca transiente se decompõe rapidamente, portanto espontâneas transições entre descarga luminescente difusiva e faiscamento são observadas no fluxo de ar sob voltagem crítica [29]. Para os casos de uma descarga em ar estático, a faísca transiente pode ser acompanhada de descarga luminosa filamentar não estacionária, a qual é apresentada na Fig.2.2B. Estas parecem como descargas dançantes: um filamento de corrente aparentemente rosado move-se desordenadamente no espaço entre eletrodos devido a convecção do gás atmosférico aquecido através deste filamento. A corrente crítica para este caso sempre coincide com a rápida transição da corona para a faísca devido ao desenvolvimento de alguma instabilidade na ionização no espaço intereletrodos [29].

Durante o tratamento por descarga corona o PP sofre oxidação através do aparecimento de novos grupos químicos em sua superfície sem afetar propriedades de volume. Devido à oxidação, a superfície do PP torna-se mais polar conduzindo para aumento na energia livre superficial promovendo um caráter hidrofílico e melhorando as propriedades de molhabilidade e adesão [1]–[8], [15], [16], [31].

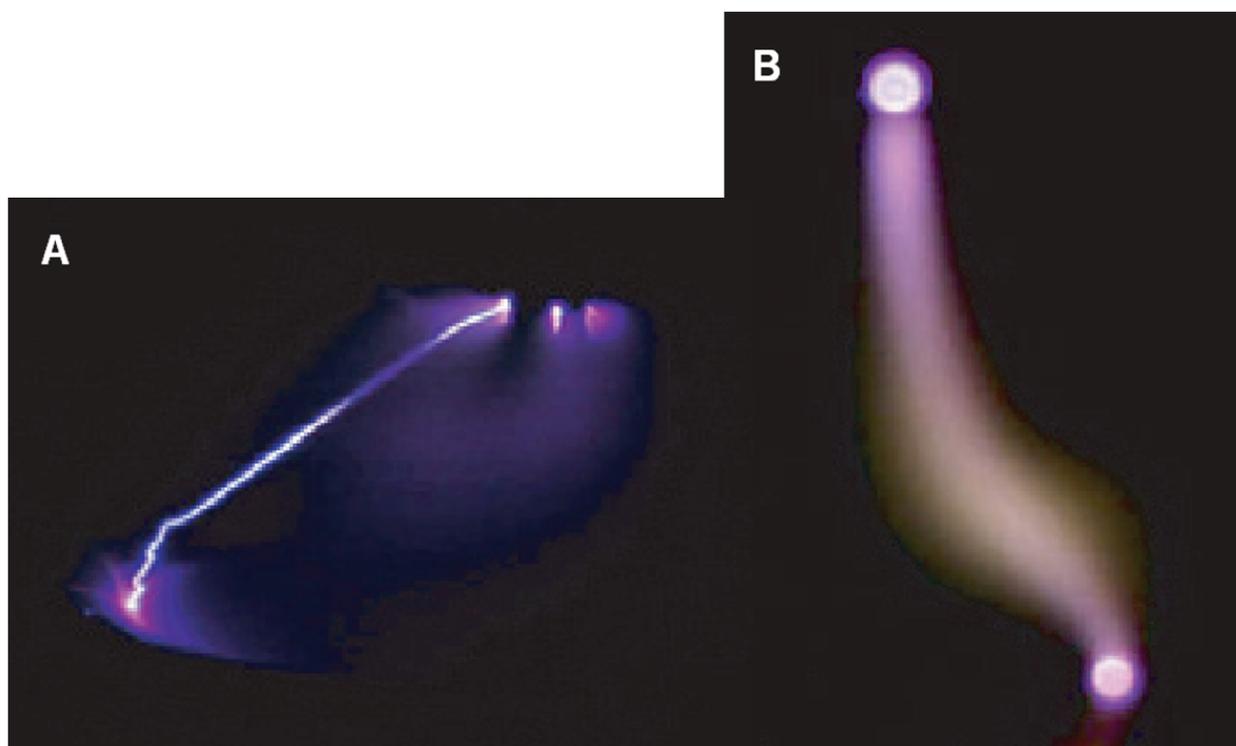


Fig. 2.2: Faísca transiente em ar atmosférico (A) e descarga luminosa filamentar não estacionária em ar ambiente (B) sob geometria ponta-plano com espaço entre eletrodos de 15mm.

Em alguns casos, os níveis de incorporação de compostos oxidados na superfície do polímero podem chegar a 40% variando de segundos a minutos o tempo de exposição à descarga. Contudo, os efeitos induzidos da modificação superficial não são permanentes e isto promove uma perda na característica hidrofílica na superfície tratada. O recobrimento hidrofóbico (envelhecimento) dificilmente é evitado devido à probabilidade de reorientação dos grupos químicos polares em direção a matriz polimérica durante e depois a descarga corona, um efeito lateral que degrada a superfície através da rápida interação do polímero com radicais e íons reduzindo a energia superficial. A modificação superficial pode ser perdida também através do contato da superfície com líquidos polares, por calor e/ou fricção. Alguns autores afirmam que a energia superficial de poliolefinas tratadas por corona diminuem acentuadamente entre em 2 e 3 dias [1], [3], [6]–[8], [10], [16], [17], [30].

Em estudos de efeitos do tratamento por descarga corona em poliéster não tecido foi observado que essas descargas provocam significantes mudanças na estrutura física e química da camada superficial das amostras, as quais resultaram em consideráveis mudanças nas propriedades tecnológicas e no desempenho do não tecido. Dentre as me-

lhorias tecnológicas promovidas pela descarga corona, os autores reportam o aumento quase duas vezes maior na força de delaminação das camadas superficiais, bem como, significativa melhoria na molhabilidade, aumento da energia livre superficial e crescimento do efeito de capilaridade nos não tecidos modificados. Os autores relatam que as melhorias foram provocadas pela formação de grupos ácidos e oxigenados na superfície [28], [32].

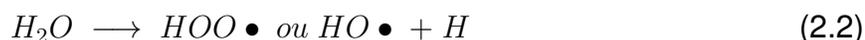
Foi amplamente discutido neste trabalho que a descarga corona atmosférica, a qual é atóxica, seca, de fácil operação e relativamente barata [11], [29], [33], é mostrada como um grande potencial para modificar as propriedades superficiais de molhabilidade e adesão para aplicação em polímeros. Entretanto, alguns autores estudaram o efeito que a descarga corona promove na superfície de ligas de alumínio. Deste modo, eles observaram que a descarga corona atmosférica resulta na formação de finas camadas oxidadas na superfície das ligas. Uma significativa redução da reatividade catódica e anódica foram observadas devido à formação do óxido durante o tratamento corona. A espessura da camada oxidada variou entre 150nm a 300nm depois de 20min de tratamento. Em estudos com folhas de alumínio, por exemplo, foi utilizada descarga plasma atmosférica para depositar filmes finos de organo-silício (*organosilicon*) para melhorar adesão e resistência a corrosão [33].

2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRUPOS POLARES

A modificação de polímeros por descarga corona é amplamente utilizada devido à simplicidade, rapidez, baixa produção de resíduos além de permitir tratamento sob condições ambiente de temperatura e pressão. A descarga corona, em ar atmosférico, consiste de íons, elétrons e espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio com energia média na faixa de 1eV a 20eV [6], [7], [30], [31], [34]. Os elétrons desta faixa de energia são muito efetivos para quebrar ligações carbono-carbono ($C - C$) e carbono-hidrogênio ($C - H$), correspondendo, respectivamente, a $2,54\text{eV}$ e $3,79\text{eV}$, da superfície do polímero e gerar radicais livres, os quais podem reagir com os átomos de oxigênio e formar grupos polares como, por exemplo, carbono-oxigênio ($C - O$) de carbonilas ($C = O$) e hidroxilas ($C - OH$). Outras funcionalidades contendo oxigênio podem ser formadas na superfície modificada do polímero através de reações com vapor d'água, ozônio, óxidos de nitrogênio e derivados, mesmo que em pequenas quantidades [3], [4], [6], [7], [15], [16], [30], [31].

O mecanismo que leva a formação de grupos polares durante o tratamento corona de filmes de PP corresponde primeiramente à formação de oxigênio atômico através da des-

carga corona que são responsáveis para a formação de radicais poliméricos alquila ($R\bullet$) através da retirada do hidrogênio. Menores contribuições para a retirada do hidrogênio, possivelmente devido à presença de umidade, também incluem a presença de radicais peroxi ($HOO\bullet$) e hidroxil ($HO\bullet$) sob corona [6], [7], [15], [31].



Os radicais poliméricos alquilas formados então reagem com o oxigênio atômico e ozônio para formar radicais alcóxidos ($RO\bullet$).



A cisão da cadeia e a redução do peso molecular do PP ocorrem primeiramente através da reação cisão- β dos alcóxidos.



Radicais alcóxidos poliméricos são os principais precursores dos materiais oxidados presentes na superfície dos filmes.

A Tab.2.1 apresenta os principais grupos funcionais formados após modificação superficial por descargas elétricas (corona, luminescente e plasma) nas superfícies de PE, PEBD, PP, polidimetilsiloxano e silicone elastomérico observados por vários autores [2]–[4], [6], [7], [34], [35]–[37] através de análise de FT-IR/ATR.

Tab. 2.1: Regiões do espectro de infravermelho correspondentes aos grupos funcionais formados após tratamento por descargas elétricas.

Grupo Polar	Localização do pico (cm^{-1})	Referência
$O - H$	3700–3100	[2]–[4], [6], [7], [34], [35]–[37]
$C = O$	1900–1600	[2]–[4], [6], [7], [34], [35]–[37]
$C = C$	1640–1630	[2], [34]
$C - O$	1300–1000	[2], [6], [7], [35]
$O = C - O - C$	1166	[3]

A formação de hidroxilas, carbonilas e carboxilas na superfície dos filmes seguem possivelmente cinética sugerida por [6], [7], [15], [31]. A energia que incide a superfície de filmes de PP após descarga corona provavelmente provoca cisão de cadeias superficiais com subsequente retirada de átomos de hidrogênio e formação de radicais livres na superfície. Simultaneamente, o ar entre os eletrodos do sistema corona é polarizado e moléculas de vapor d'água, oxigênio e gás carbônico atmosféricas são ionizadas pela elevada diferença de potencial existente entre os eletrodos da corona gerando oxigênio elementar, moléculas de oxigênio ativas entre outras espécies. Essas espécies ativas reagem com a superfície do polímero para formar uma superfície oxidada estável.

2.4 NOMENCLATURA

A nomenclatura de descargas elétricas sob pressão atmosférica pode ser bastante confusa. O processo muito utilizado para modificação superficial de polímeros tem sido a “descarga corona” (*corona discharge*). Contudo, devido à presença de materiais dielétricos em pelo menos um dos eletrodos da descarga, as descargas corona industriais são mais adequadamente consideradas como “descargas de barreira dielétrica sob pressão atmosférica” (*atmospheric-pressure dielectric-barrier discharges*) [15], [30], [38]. Além disso, alterando as configurações do sistema de descargas elétricas como, por exemplo, potência energética, campo elétrico e corrente é possível variar entre as diversas descargas elétricas modificadoras de superfície discutidas amplamente na literatura as quais podem gerar inúmeras nomenclaturas para os diversos processos de modificação superficial ou até mesmo para processos similares. Neste trabalho será considerada a terminologia “descarga corona” por ser mais adequada ao sistema gerador de corona adotado.

2.5 TERMODINÂMICA DO MECANISMO DE ADESÃO

2.5.1 Trabalho de adesão

A Energia Livre Superficial (ELS) é também chamada de Tensão Superficial (TS) em líquidos e é expressa no sistema CGS em dyn/cm ou erg/cm^2 ou no sistema SI em mN/m ou mJ/m^2 . Ambas as unidades nos diferentes sistemas são equivalentes. O símbolo geralmente utilizado para expressar ELS e TS é γ (letra grega gama) acompanhado de duas letras subscritas “SL”, “SV”. Essas duas letras indicam as duas fases presentes na

interface, isto é, sólido/ líquido ou sólido/ vapor [13].

A determinação da ELS de um sólido (γ_{SV}) é crucial para compreender uma extensa faixa de fenômenos no campo de ciência e engenharia de superfícies. Dentre várias relações para estimar γ_{SV} , acredita-se que relações utilizando medidas de ângulo de contato (θ) são mais interessantes desde que, em princípio, θ possam ser facilmente medidos em superfícies sólidas devidamente preparadas. O ângulo de contato (Fig.2.3) representa o equilíbrio mecânico de uma gota depositada numa superfície sólida e pode avaliar a propriedade de molhabilidade do sólido. Essas relações empregam a equação de Young (Eq.2.6) para obter a ELS do sólido relacionando a TS e o θ de um líquido [23], [24], [39].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (2.6)$$

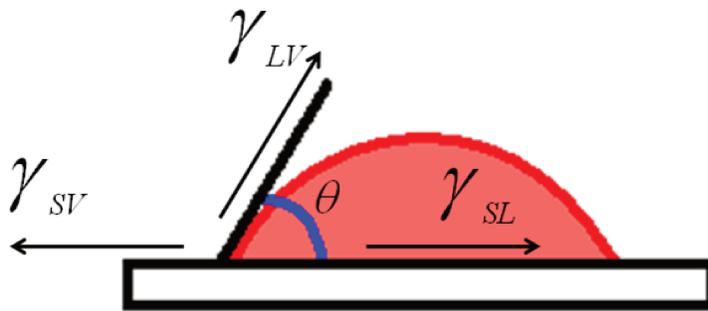


Fig. 2.3: Ângulo de contato.

Onde:

γ_{SV} : Energia interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m);

γ_{LV} : Energia interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m);

γ_{SL} : Energia interfacial entre as fases sólido e líquido (mN/m);

θ : Ângulo de contato (*graus*);

Embora, a Eq.2.6 necessite o uso do equilíbrio do θ medido em uma situação ideal (superfície quimicamente homogênea e perfeitamente lisa), medidas reais podem ser realizadas em superfícies possivelmente heterogêneas e ligeiramente ásperas, mas serão sistematicamente maiores que os θ obtidos em sistema ideal [39].

Kwok & Neumann [40] afirmam que, a parte da aplicabilidade da equação de Young, existem algumas suposições que devem ser seguidas para estimar a γ_{SV} : (1) Para medidas de θ o líquido utilizado deve ser puro. Soluções surfactantes ou misturas de líquidos não devem ser empregadas uma vez que estas podem apresentar adsorção preferencial, (2) o valor da γ_{LV} deve ser constante durante medidas de θ , isto é, reações químicas ou físicas não devem ocorrer entre o sólido e o líquido e (3) a γ_{LV} do líquido de teste deve ser maior que a γ_{SV} prevista. Se $\gamma_{LV} \approx \gamma_{SV}$ ou $\gamma_{LV} < \gamma_{SV}$ pode ocorrer uma completa molhabilidade ou uma mudança induzida no valor de γ_{SV} através do contato sólido/ líquido (autofobicidade).

A ELS do sólido não pode ser facilmente estimada através da equação de Young uma vez que existem dois parâmetros desconhecidos, ou seja, γ_{SV} e γ_{SL} . Desta forma, através do θ de no mínimo um, dois ou três líquidos associado a relações adicionais é possível estimar tais parâmetros [39]. Contudo, as correspondentes TS e componentes superficiais destes líquidos devem ser conhecidas. Diferentes aproximações para determinar γ_{SV} dos filmes de PP são descritas sucintamente a seguir.

2.5.2 Aproximação de Zisman (γ_c)

A aproximação de Zisman [23], [39], [41], [42] consiste na caracterização superficial de um sólido determinando a tensão superficial crítica (TSC) ou, simplesmente, energia superficial crítica (γ_c) através da medida do θ entre diferentes líquidos e sua superfície a qual é definida como a tensão superficial de um líquido referência que molha completamente a superfície do sólido ($\gamma_{LV} = \gamma_c$). Reunindo os valores de θ em um gráfico $\cos\theta$ versus tensão superficial pode-se obter uma relação linear extrapolada até o ponto em que o $\cos\theta$ se iguala a unidade a qual representa experimentalmente os valores de completa molhabilidade. Este ponto de interseção projetado no eixo das abscissas corresponde ao valor da tensão superficial crítica do sólido. Uma representação gráfica da aproximação de Zisman é apresentada na Fig.2.4 onde a γ_c de quatro sólidos teóricos é estimada.

Quando líquidos homólogos são utilizados como líquidos de teste na aproximação de Zisman uma linha reta é geralmente obtida. Entretanto, quando líquidos não-homólogos são utilizados os dados são geralmente distribuídos dentro de uma banda ou linha curva [42].

O valor do θ pode variar, de acordo com as Fig.2.3 e Fig.2.5, entre 0° e 180° . Porém, quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido completamente e espalha-se livremente sobre a superfície a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da ru-

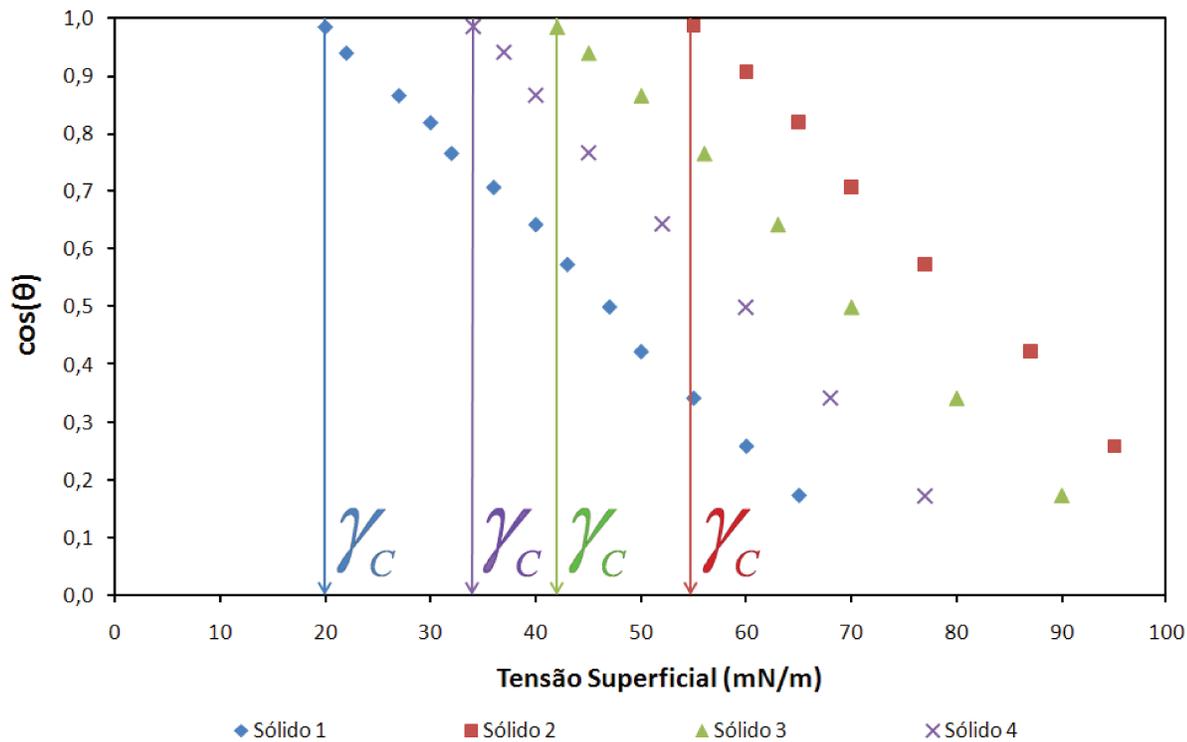


Fig. 2.4: Representação gráfica da aproximação de Zisman.

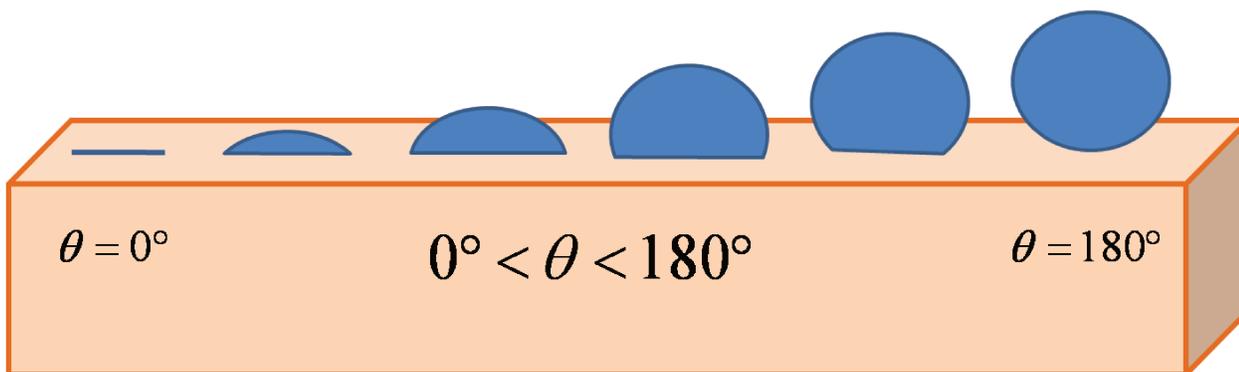


Fig. 2.5: Variações do ângulo de contato sob uma superfície sólida.

gostade da superfície sendo caracterizado como hidrofílico. Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não espalha completamente sobre a superfície. Alguns experimentos revelam que cada líquido molha um tipo de sólido em alguma extensão de modo que $\theta < 180^\circ$. Líquidos que molham a superfície fazendo θ próximo de 180° são considerados hidrofóbicos [7], [41]. Assim, menores θ indicam uma maior molhabilidade com uma maior energia superficial e desta forma um maior trabalho de adesão. Como a energia superficial e a molhabilidade estão relacionadas com a adesão, θ fornece uma medida indireta da adesão, permitindo

uma comparação entre o trabalho de adesão e métodos de adesão diretos [17].

2.5.3 Equação de Estado (EE)

Considerando que para uma dada superfície sólida o valor da γ_{SV} deve ser constante, Kwok & Neumann sugerem que a γ_{LV} e θ dependem apenas da γ_{SV} . Assim, sabendo que quando propriedades intensivas são representadas por uma relação esta recebe o nome de equação de estado, foi proposta uma função hipotética F que representasse γ_{SL} a partir apenas de γ_{LV} e γ_{SV} como variáveis independentes [40].

$$\gamma_{SL} = F(\gamma_{LV}, \gamma_{SV}) \quad (2.7)$$

Baseando-se em estudos pioneiros de Zisman, os quais correlacionavam a interpretação do θ a descrição da energia crítica, associados ao método modificado da média geométrica de Berthelot e, por fim, utilizando a equação de Young (Eq.2.6), Neumann e colaboradores desenvolveram a Equação de Estado (EE) (Eq.2.8) para determinação da γ_{SV} através da medida de θ de um único líquido cuja tensão superficial seja conhecida [12], [17], [23], [39], [40].

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}\gamma_{SV})^{1/2} \exp[-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2] \quad (2.8)$$

Para um dado par de γ_{LV} e θ em uma mesma superfície sólida, a constante empírica (β) e os valores da γ_{SV} podem ser determinados por meio da análise de mínimos quadrados em um processo iterativo a fim de identificar o par de valores que forneça o melhor ajuste experimental da Eq.2.8. A partir de medidas de θ em diversos sólidos, um valor médio para β de $1,247 \times 10^{-4} (m/mN)^2$ foi obtido [12], [39], [40].

Com o objetivo de ratificar o uso da EE, Kwok & Neumann afirmam que outras formas do método modificado da média geométrica de Berthelot ou qualquer equação na forma da Eq.2.7 pode ser utilizada para determinação da γ_{SV} desde que esta seja capaz de descrever a tendência dos valores de θ . Assim, uma diferente forma do método modificado de Berthelot foi proposta com o objetivo de produzir os mesmos valores da γ_{SV} obtidos pela Eq.2.8 resultando na Eq.2.9 [17], [40].

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}\gamma_{SV})^{1/2} [1 - \beta_1(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2] \quad (2.9)$$

Onde β_1 é a nova constante empírica determinada a partir de medidas de θ em diversos sólidos. O valor médio obtido para β_1 foi $1,057 \times 10^{-4} (m/mN)^2$ [40]. Não são observadas variações nos valores de γ_{SV} quando determinados a partir de valores de β

ou β_1 que apresentam ligeiras variações [39].

A resolução da Eq.2.9 é similar a da Eq.2.8, logo β_1 e γ_{SV} podem ser determinados por meio da análise de mínimos quadrados a partir de valores de γ_{LV} e θ em um processo iterativo a fim de identificar o par de valores de γ_{SV} e β_1 que forneça o melhor ajuste experimental da Eq.2.9 [17], [40].

2.5.4 Teoria de Fowkes

Uma abordagem para estimar a γ_{SV} é a utilização de suas componentes da energia livre superficial. Este método é baseado na consideração de interações moleculares entre as fases líquida e sólida. O conceito geral da interação atrativa entre átomos neutros foi proposto inicialmente por van der Waals em 1873 a fim de explicar certas propriedades de gases e líquidos não ideais. Três diferentes fenômenos relatados foram subsequentemente mostrados para contribuir as interações de “van der Waals”: 1 – Interações (ou orientações) dipolo-dipolo aleatoriamente orientadas descritas por Keesom; 2 – Interações (ou induções) dipolo-dipolo induzido aleatoriamente orientadas descritas por Debye; 3 – Interações (ou dispersões) dipolo induzido-dipolo flutuante descritas por London. Dessas três, as interações de Keesom e Debye são encontradas em moléculas que tem movimentos de dipolo permanente. As interações de London são universais e estão presentes também em interações átomo-átomo [43].

As relações mais populares para determinar a γ_{SV} fundamentadas na teoria de interações existentes entre componentes da tensão superficial são: aproximação de Owens/Wendt, Wu e van Oss/ Chaudhury/ Good. Entretanto, são mais aconselhadas para sólidos com uma significativa componente polar da energia livre superficial [24]. Essas relações foram desenvolvidas através do estudo pioneiro de Fowkes [44]. Ele dividiu a energia livre superficial total do sólido em duas partes: a parte dispersiva e a parte não dispersiva (ou polar) como apresentado na Eq.2.10 [23], [24], [39], [44]–[46].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (2.10)$$

Onde:

γ_{SV}^d : Componente dispersiva ou apolar da energia livre superficial do sólido (mN/m);

γ_{SV}^p : Componente polar da energia livre superficial do mesmo sólido (mN/m);

A γ_{SV}^d resulta das interações moleculares devido às forças de London e a γ_{SV}^p é devido a todas as outras não forças de London [39]. Fowkes [44], por exemplo, afirma que as

principais forças intermoleculares para água são as forças de dispersão e forças de ligação dipolo-hidrogênio (*hydrogen bonding*). Além disso, ele propôs uma relação (Eq.2.11) para a γ_{SL} decorrente apenas de interações devido às forças de London.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

2.5.5 Teoria da média geométrica (Aproximação de Owens/ Wendt)

Owens & Wendt [23], [24], [39], [45] estenderam a relação de Fowkes (Eq.2.11) e incluíram o termo referente às ligações de hidrogênio. Eles utilizaram a técnica da média geométrica para combinar as forças de dispersão com as forças de ligação dipolo-hidrogênio e obtiveram a Eq.2.12.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left[\left(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d \right)^{1/2} \right] \quad (2.12)$$

Combinando a Eq.2.12 com a equação de Young (Eq.2.6), obtém-se a relação referente à Aproximação de Owens/ Wendt (OW) (Eq.2.13).

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left[\left(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d \right)^{1/2} \right] \quad (2.13)$$

Para obter as γ_{SV}^p e γ_{SV}^d é requerido o uso de dois líquidos um polar e outro apolar. Estima-se inicialmente o valor de γ_{SV}^d através do θ do líquido apolar utilizando a Eq.2.14.

$$\gamma_{SV}^d = \left(\frac{1}{4} \right) \left[\gamma_{LV} (1 + \cos\theta)^2 \right] \quad (2.14)$$

O valor de γ_{SV}^p é então estimado a partir do valor de γ_{SV}^d calculado, do valor do θ , da γ_{LV} e das componentes $(\gamma_{LV}^d, \gamma_{LV}^p)$ do líquido polar utilizando a Eq.2.15.

$$\gamma_{SV}^p = \left[(A - B)^2 \right] / (4\gamma_{LV}^p) \quad (2.15)$$

Onde:

$$A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta);$$

$$B = 2 \left(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d \right)^{1/2};$$

2.5.6 Teoria da média harmônica (Aproximação de Wu)

Wu [23], [24], [39], [46] usou o método da média harmônica para combinar as γ_{SV}^p e γ_{SV}^d do sólido e as γ_{LV}^p e γ_{LV}^d do líquido e obteve a Eq.2.16.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} + \frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} \right] \quad (2.16)$$

Combinando a Eq.2.16 com a equação de Young (Eq.2.6) a relação referente à Aproximação de Wu (Wu) (Eq.2.17) pode ser obtida.

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} + \frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} \right] \quad (2.17)$$

Similar ao método da média geométrica, para obter a γ_{SV}^p e γ_{SV}^d do sólido é requerido o uso de dois líquidos um polar e outro apolar. Estima-se inicialmente o valor de γ_{SV}^d através do θ do líquido apolar utilizando a Eq.2.18.

$$\gamma_{SV}^d = [\gamma_{LV} (1 + \cos\theta)] / (3 - \cos\theta) \quad (2.18)$$

O valor de γ_{SV}^p é então estimado a partir do valor de γ_{SV}^d calculado, do θ , da γ_{LV} e das componentes $(\gamma_{LV}^d, \gamma_{LV}^p)$ do líquido polar utilizando a Eq.2.19.

$$\gamma_{SV}^p = [\gamma_{LV}^p (A - C)] / [4\gamma_{LV}^p - (A - C)] \quad (2.19)$$

Onde:

$$A = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta);$$

$$C = (4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d) / (\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d);$$

2.5.7 Teoria ácido/ base de Lewis (Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good)

A teoria mais utilizada para cálculo da energia superficial de materiais de baixa energia baseada em medidas de θ foi desenvolvida por van Oss, Chaudhury e Good [42], [43], [47] e o nome desta teoria leva o nome de seus autores.

Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG) (Eq.2.22), também conhecida como “Modelo de Interação Ácido/ Base de Lewis”, é vista atualmente como o melhor e mais inovador método para obtenção da energia livre superficial [11], [13], [42] e, nesta

relação, os autores decompõem a energia livre superficial em outras diferentes componentes, isto é, *Lifshitz-van der Waals* (LW) ou dispersiva, parâmetro ácido (+) e parâmetro básico (−) tais que a γ_{SV} é definida conforme a Eq.2.20. Entretanto, esta relação é aplicável apenas para sólidos que tenham a componente polar menor que $72mN/m$ [11]–[13], [23], [24], [39], [42], [48], [49].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^{LW} + 2 \left(\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^- \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

As forças atrativas de LW são forças de atração entre moléculas de fase condensada ou superfícies, as quais incluem forças de dispersão, indução e orientação. A constante de Hamaker é um importante parâmetro para avaliação das forças de LW.

A componente polar da energia de superfície do sólido, a qual é chamada de energia superficial ácido/base $\left(\gamma_{SV}^p = \gamma_{SV}^{AB} = 2 \left(\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^- \right)^{1/2} \right)$, é calculada através da propriedade ácido(+)/base(−) de Lewis, ou seja, propriedade de receber elétrons (γ^+) ou propriedade de doar elétrons (γ^-) de um sólido.

De acordo com essa relação (Eq.2.20), a tensão interfacial do sistema sólido/ líquido é calculada através da Eq.2.21.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left[\left(\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^- \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+ \right)^{1/2} \right] \quad (2.21)$$

Consequentemente, quando a equação de Young (Eq.2.6) é introduzida na Eq.2.21 esta leva a forma da Eq.2.22 que representa a aproximação de VCG.

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left[\left(\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^- \right)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+ \right)^{1/2} \right] \quad (2.22)$$

O valor de γ_{SV}^{LW} pode ser determinado primeiramente utilizando um líquido apolar. Então dois outros líquidos polares podem ser empregados para determinar as propriedades remanescentes do sólido.

Para o líquido apolar, $\gamma_{LV}^+ = \gamma_{LV}^- = 0$ e $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{LW}$. Deste modo, a Eq.2.22 toma a forma da Eq.2.14, mas $\gamma_{SV}^d = \gamma_{SV}^{LW}$. Assim, o valor de γ_{SV}^{LW} pode ser determinado diretamente.

Para o líquido polar, a Eq.2.22 pode ser escrita conforme a Eq.2.23.

$$D = E \left(\gamma_{SV}^+ \right)^{1/2} + G \left(\gamma_{SV}^- \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Onde:

$$D = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) - 2 \left(\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW} \right)^{1/2};$$

$$E = 2 \left(\gamma_{LV}^- \right)^{1/2};$$

$$G = 2 \left(\gamma_{LV}^+ \right)^{1/2};$$

Então, os valores de γ_{SV}^+ e γ_{SV}^- são determinados através de soluções simultâneas da equação obtida através do θ , da γ_{LV} e dos parâmetros de energia superficial conhecidos $\left(\gamma_{LV}^{LW}, \gamma_{LV}^+, \gamma_{LV}^- \right)$ de dois líquidos polares utilizando a Eq.2.23. Assim, dispondo dos valores das componentes da energia de superfície, o valor de γ_{SV} é determinado utilizando a Eq.2.20.

Em geral, a parte apolar ou γ_{SV}^{LW} da tensão superficial é raramente um fator dominante para estudo superficial sob consideração. Porém, uma das mais importantes propriedades superficiais é o parâmetro γ_{SV}^- doador de elétrons da tensão superficial que é utilizado adequadamente para avaliar a hidrofobicidade ou hidrofiliidade da superfície do substrato [13], [49], [50].

Deste modo, o valor da componente polar $\left(2\sqrt{\gamma_{SV}^+ \gamma_{SV}^-} \right)$ da tensão superficial pode ser negativo ocasionando uma atração hidrofóbica ou positivo causando uma repulsão hidrofílica. Para um material ser considerado nem hidrofóbico nem hidrofílico, o parâmetro γ_{SV}^- para a partícula deve ser aproximadamente $28mN/m$ [13], [50].

Materiais hidrofóbicos, ou seja, substâncias que tendem a se agregar na água, terão uma energia livre de interação negativa. Isso significa que o parâmetro γ_{SV}^- para a partícula será menor que $28mN/m$. À medida que substâncias que tendem a se dispersar na água terão uma energia livre de interação positiva e, logo, γ_{SV}^- será maior que $28mN/m$. Adicionalmente, os autores afirmam que substâncias que têm o valor do γ_{SV}^- maior que $28mN/m$ terão também um valor muito pequeno do parâmetro γ_{SV}^+ ou zero. Desta forma, todas as partículas tendo um valor do γ_{SV}^- maior que $28mN/m$ serão hidrofílicas [13], [49], [50], [51].

Os resultados obtidos para determinação de γ_{SV} a partir da aproximação de VCG indicam que os filmes de PP mesmo após modificação por corona apresentam propriedades hidrofóbicas. Contudo, alta energia superficial e altas contribuições ácido/ base $\left(\gamma_{SV}^- \right)$ melhoram substancialmente a molhabilidade superficial e aumentam as propriedades adesivas através promoção do contato molecular interfacial [10], [17]. Que mostra que o tratamento corona é eficaz em promover molhabilidade e adesão aos filmes de PP após $10s$ de descarga corona sendo possível adesão, impressão, metalização e revestimento nos filmes estudados.

2.5.8 Correlação entre as representações matemáticas para determinação da energia livre superficial

Uma comparação final entre as representações matemáticas de cada teoria termodinâmica é apresentada na Tab.2.2.

Tab. 2.2: Resumo das representações matemáticas das diferentes teorias termodinâmicas para determinação da γ_{SV} .

Teoria	Representação matemática	Referência
Zisman	$\cos\theta = 1 - b(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})$	[23]
EE	$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}\gamma_{SV})^{1/2} \exp\left[-\beta(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2\right]$ $\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}\gamma_{SV})^{1/2} \left[1 - \beta_1(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2\right]$	[12], [17], [23], [39], [40]
OW	$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left[(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} + (\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \right]$	[1], [3], [16], [23], [24], [39], [42], [45]
Wu	$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 4 \left[\frac{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} + \frac{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} \right]$	[23], [24], [39], [42], [46]
VCG	$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left[(\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW})^{1/2} + (\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^-)^{1/2} + (\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+)^{1/2} \right]$	[11]–[13], [23], [24], [39], [42], [48], [49]

Alguns autores reportam que geralmente, a γ_c utilizando a aproximação de Zisman e a γ_{SV} utilizando a EE apresentam menores valores quando comparados a γ_{SV} determinados por outras aproximações (OW, Wu e VCG) que utilizam medidas de θ . Entretanto, Gindl *et al.* [23] relatam, em especial, que através de estudos em polímeros foi observado que a γ_c é na ordem de 10% a 15% menor que a γ_{SV} se a EE, as aproximações de OW ou Wu forem utilizadas. Além disso, eles ressaltam que a γ_c não é a γ_{SV} , mas apenas um parâmetro empírico que descreve uma quantidade equivalente e que, mesmo em muitos casos onde a aproximação de Zisman e o modelo da EE fornecem aceitáveis ajustes, estes ignoram os efeitos de espalhamento que envolvem as interações líquido-sólido, em particular, as forças de ligação dipolo-hidrogênio. Desta forma, uma fundamentação teórica contendo considerações moleculares é necessária. Destaca-se também que a EE é melhor aplicada quando as interfaces envolvidas são apenas relacionadas as interações de dispersão [17], [23], [39].

Uma séria desvantagem da aproximação de Zisman e da EE é o fato destas requererem que para estimar a energia de superfície haja uma dependência com os líquidos

escolhidos e, portanto, não poder ser considerada como universalmente válida. Ahadian *et al.* [39] relatam que foi experimentalmente demonstrado que é possível obter diferentes valores de energia superficial para uma mesma superfície sólida dependendo de quais líquidos sejam utilizados.

Maiores valores da γ_{SV} de materiais poliméricos obtidos através da aproximação de Wu, que utiliza a teoria da média harmônica, são esperados devido este método ser mais indicado para sistemas de baixa energia (molhabilidade em polímeros) quando comparado a aproximação de OW e VCG, que utilizam a teoria da média geométrica, que melhor se ajustam em sistemas de elevada energia (molhabilidade em metais). Evidências para essa afirmação podem ser observadas em [7], [23], [39], [45], [46].

Em contra partida, valores da γ_{SV} de materiais poliméricos determinados através da aproximação de VCG são menores quando comparados a aproximação de Wu porque este método avalia a γ_{SV}^{AB} do sólido através da propriedade de ácido/ base de Lewis que leva esta componente de um sólido sem modificação superficial a valores baixos [13], [39]. Porém, utilizado esta teoria para o cálculo da γ_{SV} quando comparada as outras aproximações, muitos autores afirmam que a aproximação de VCG fornece melhor entendimento da interação molecular para a superfície devido o conhecimento de uma informação a mais a respeito da composição química superficial [14], [17], [23], [24], [42].

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Utilizaram-se filmes de polipropileno (PP) isotático tubular obtidos por extrusão produzidos pela empresa Policast com $28\mu m$ de espessura. Deste material recortaram-se amostras retangulares nas dimensões $(70 \times 20)mm$ para análises.

Para limpeza das amostras de PP foram utilizados Álcool etílico comercial ($99,3^\circ INPM$) e Acetona PA.

Para caracterização superficial através do ângulo de contato fez-se uso dos seguintes líquidos: Água deionizada obtida através do sistema Milli-Q; Glicerina; Formamida; Diiodometano e Etileno Glicol.

3.2 LIMPEZA

Higienizaram-se as amostras de filme de PP através do arraste de um tecido de algodão macio embebido em acetona PA ou etanol comercial. Depois de limpas, as amostras foram submetidas em capela por $60s$ para evaporação do líquido. Diferenças no teor de limpeza e influência desses não-solventes na modificação superficial dos filmes foram estudadas observando possíveis alterações nos valores de ângulo de contato antes e após tratamento corona.

3.3 TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA

O sistema ponta-plano gerador de descarga corona (A) e seu respectivo esquema (B) são apresentados na Fig.3.1. Onde ponta e plano são eletrodos metálicos, amostra

corresponde aos filmes de PP em estudos, o sistema de aquecimento é representado pela resistência e V_0 é a tensão de polarização.

Realizou-se tratamento superficial das amostras de filme de PP em atmosfera ambiente a $23^\circ C \pm 3^\circ C$ e umidade em $50,7\% \pm 3,3\%$ aplicando-se uma tensão de polarização entre os eletrodos de $5kV$ dispersos em uma geometria do tipo ponta-plano. O sistema gerador de corona (Fig.3.1A) utilizado e desenvolvido no Laboratório do Grupo de Física de Polímeros (FisPol) coordenado pelo Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos e utilizado em vários trabalhos do grupo FisPol [6]–[8], [31] é descrito detalhadamente em [38]. O tempo de tratamento corona empregado nas amostras de PP e a distância entre os eletrodos foram parâmetros experimentais analisados a fim de estudar e compreender suas influências durante o tratamento.

Após limpeza, submeteram-se amostras higienizadas de filmes de PP ao tratamento corona em temperatura ambiente ($25^\circ C \pm 2^\circ C$) cuja distância entre os eletrodos do sistema gerador de corona foi de $3mm$ durante $5s$ e $20s$ de modificação. Amostras de filmes de PP higienizadas e sem tratamento corona também foram utilizadas para estudo da influência do não-solvente na modificação destes filmes. Porém, amostras de filmes de PP não limpas e sem tratamento corona serviram como padrão de controle para avaliar as alterações observadas após a limpeza dos filmes.

Para estudo da modificação superficial dos filmes de PP, submeteram-se os filmes a tratamento por descarga corona em ar atmosférico mantendo a geometria do sistema corona do tipo ponta-plano. Avaliaram-se os efeitos da modificação superficial em função do tempo de tratamento ($2s$ e $90s$), da distância entre os eletrodos ($3mm$ e $5mm$). Além disso, com o intuito de observar possíveis modificações na superfície dos filmes de PP após descarga, a temperatura a qual os filmes foram submetidos a alteração superficial sob aquecimento também foi estudada. O sistema de aquecimento do tratamento por descarga corona consistiu na elevação de temperatura de uma placa de alumínio que foi depositada sobre o eletrodo plano aplicando-se duas diferentes condições de aquecimento: temperatura ambiente ($25^\circ C \pm 2^\circ C$) e temperatura acima da ambiente ($55^\circ C \pm 2^\circ C$). Escolheu-se $55^\circ C$ para estudos do tratamento corona sob temperatura acima da ambiente devido à boa estabilidade do sistema de aquecimento haja vista que temperaturas maiores que $60^\circ C$ provocam enrugamento dos filmes devido amolecimento ou, até mesmo, derretimento destes. Um termômetro digital infravermelho Mira Laser marca Incoterm modelo 7662 foi utilizado para controle instantâneo do sistema de aquecimento durante a descarga corona. Amostras de filmes de PP sem tratamento corona serviram como padrão de controle para avaliar as alterações observadas após o tratamento. Além disso, amostras que depois de modificadas apresentaram esbranquiçamento, enruqa-

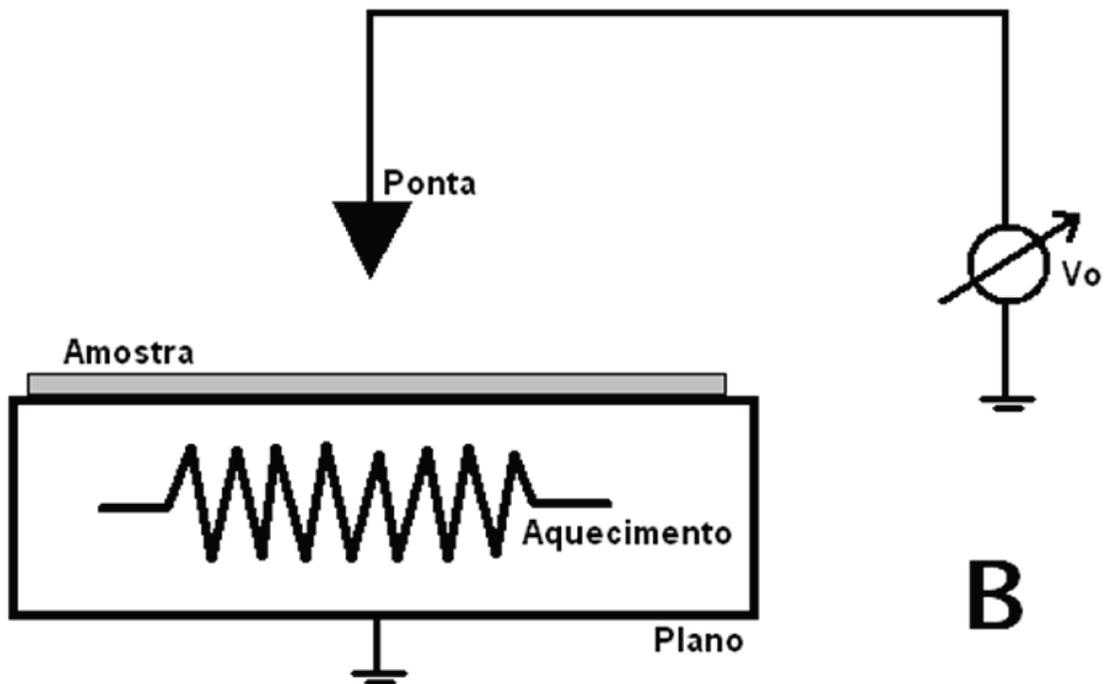


Fig. 3.1: Sistema gerador de descarga corona (A) e respectivo circuito elétrico (B) com geometria do tipo ponta-plano.

mento ou perfuração foram descartadas em virtude da dificuldade de se medir o ângulo de contato com conseqüente baixa reprodutibilidade.

Para estudo da energia livre superficial, amostras de filmes de PP higienizadas por etanol comercial foram submetidas a tratamento por descarga corona com distância entre os eletrodos de 5mm e tempo de exposição ao tratamento de 2s a 90s . Sob temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e acima da ambiente ($55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Filmes higienizados sem tratamento corona serviram como padrão de controle para avaliar as alterações observadas após o tratamento.

3.4 ÂNGULO DE CONTATO (θ)

A análise ótica de θ é uma técnica superficial sensível a qual caracteriza propriedades de molhabilidade e energia superficial das amostras investigadas a partir de líquidos polares e não-polares distribuídos em sua superfície [17].

Estudaram-se os efeitos de modificação superficial dos filmes de PP através de medidas do ângulo formado entre uma gota d'água depositada na superfície do filme utilizando um goniômetro Tantey modelo CAM-MICRO. As medidas foram conduzidas após 10s da deposição da gota com volume aproximado de $2\mu\text{L}$ preferencialmente no período da noite sob temperatura controlada de $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ para controle da umidade ($50,7\% \pm 3,3\%$). Para os estudos de limpeza dos filmes, modificação superficial e determinação da energia de superfície, neste trabalho, cada valor do ângulo de contato equivale à média de 40 medidas.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA EXPLORATÓRIA (MEV)

A microscopia eletrônica exploratória (MEV) é uma conhecida técnica de feixe de elétrons a qual o escaneamento eletrônico é usado para formar uma imagem da topografia da superfície da amostra que está sobre investigação. O feixe de elétrons se desloca sobre a superfície da amostra a qual deve ser condutiva ou revestida com material condutor e um sinal da emissão secundária de elétrons é recebido via um detector de elétrons. O microscópio eletrônico exploratório tem um potencial para gerar imagens com resolução espacial de pouco nanômetros e tem uma relativa larga profundidade de campo em alguns casos superior a 100 vezes que um microscópio ótico. Isto fornece informação topográfica da superfície da amostra permitindo um maior entendimento da relação entre tratamento superficial e substrato [17].

Obtiveram-se micrografias de filmes de PP através de microscopia eletrônica exploratória (MEV) após 30s, 60s e 90s de tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima com ampliação de 6mil e 40mil vezes a fim de estudar possíveis alterações topográficas, formação e propagação de trincas nas amostras após exposição à descarga corona. Filmes sem tratamento serviram como padrão de controle. Para estudos de prováveis formações de trincas, ampliações sucessivas das imagens de 3mil, 6mil, 10mil, 15mil, 20mil e 40mil vezes em filmes de PP modificados por corona foram realizadas. A cada nova ampliação uma exploração na superfície dos filmes foi realizada a fim de observar alterações superficiais que, de alguma forma, não correspondem ao padrão de modificação por descarga corona.

Assim, filmes de PP foram recobertos metalicamente com ouro aproximadamente 10nm através do *Sputter Coater* POLARON, marca VG Microtech, modelo SC7620. As micrografias foram obtidas utilizando-se do microscópio eletrônico exploratório marca LEO Electron Microscopy, modelo Leo-440i com resolução de 10nm, tensão de aceleração igual a 20kV e corrente do feixe de 250pA.

3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como calorimetria diferencial exploratória (DSC). Nesta técnica, a variação em função da temperatura é medida pela variação de entalpia entre o material em estudo, sendo usada uma amostra inerte como referência ou padrão. A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade de variação de temperatura programável. As curvas obtidas por esta técnica representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema e não apenas a variação de temperatura. Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação [52].

Curvas de DSC, foram realizadas em filmes de PP tratados por corona sob temperatura ambiente com 5mm de distância entre os eletrodos após 10s, 20s, 30s, 60s e 90s de descarga. Filmes sem tratamento serviram como padrão de controle. Utilizou-se de 1,37mg ± 0,28mg de filmes de PP para obtenção das curvas de DSC sob taxa de aquecimento de 20°C/min variando de 25°C até 250°C. Os ensaios foram realizados num equipamento de DSC, Mettler Toledo modelo FP90 sob atmosfera ambiente.

Massas maiores (na ordem de 10mg a 15mg indicadas através da norma ASTM D 3418–08) não foram utilizadas devido à limitação em volume das cápsulas porta-amostra e, assim, por causa desta pequena quantidade em massa o calorímetro não possui sensibilidade suficiente em determinar de modo significativo as variações de entalpia que ocorrem em cada transformação sendo, por conseguinte, descartadas.

3.7 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÕES DE FOURIER – REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FT-IR/ATR)

A espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR) utilizando o dispositivo de refletância total atenuada (ATR) (Fig.3.2) é conduzida através da passagem de radiação infravermelha dentro de um cristal que transmita radiação infravermelha para obter múltiplas reflexões entre o cristal ATR e a superfície sob investigação. Esta técnica fornece espectros qualitativos independente da espessura da amostra uma vez que uma pequena distância de penetração além da superfície é alcançada. O aumento da sensibilidade espectral e redução da profundidade da análise atingida fazem com o que a análise de FT-IR/ATR seja utilizada para caracterização molecular superficial [9], [53].

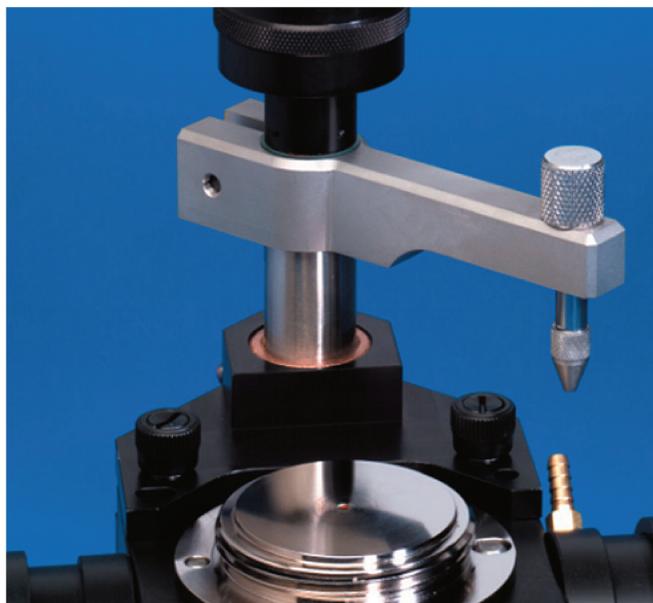


Fig. 3.2: Acessório de refletância total atenuada marca MIRacle [9].

Espectros de FT-IR e FT-IR/ATR foram obtidos a partir de filmes de PP modificados por descarga corona sob temperatura ambiente e acima. Espectros de filmes de PP sem tratamento superficial foram também determinados e serviram como padrão de controle. Espectros de filmes de PP determinados por transmissão (FT-IR) na região de 4200cm^{-1} a 900cm^{-1} após 10s de tratamento corona com distância entre eletrodos de 5mm sob temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) e acima ($55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) foram obtidos para analisar a influência do tratamento corona nas propriedades de volume. Espectros de filmes de PP determinados por atenuância (FT-IR/ATR) na região de 4200cm^{-1} a 900cm^{-1} após tratamento por descarga corona variando o tempo de modificação de 10s a 90s com distância entre eletrodos de 5mm sob temperatura ambiente e acima foram obtidos para analisar a composição química superficial. Para atenuância foi utilizado cristal de germânio com angulação de 45° como elemento óptico de reflexão interna. Todos os espectros foram coletados com 2cm^{-1} de resolução espectral.

3.8 ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

A γ_{SV} dos filmes de PP foi estimada através de diferentes métodos indiretos por utilizarem valores de θ de diferentes líquidos orgânicos (água, glicerina, formamida, diiodo-metano e etileno glicol) para determinação. Os métodos utilizados foram: aproximação de Zisman (γ_c); Equação de estado (EE) e aproximações de Owens/ Wendt (OW), Wu (Wu) e van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INFLUÊNCIA DA LIMPEZA DOS FILMES NO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA

A Tab.4.1 apresenta valores de ângulo de contato (θ) de amostras de filmes de PP antes e após limpeza com acetona PA e álcool etílico comercial, sem qualquer tipo de modificação superficial. O valor de θ das amostras limpas corresponde à média aritmética dos valores de θ dos filmes limpos com acetona PA e álcool etílico comercial, respectivamente, $93^\circ \pm 2^\circ$ e $90^\circ \pm 2^\circ$. Observou-se que amostras limpas apresentam maiores valores de θ quando comparadas a amostras sujas [7]. A diferença observada foi de aproximadamente 9° correspondendo a uma variação maior que 10% indicando remoção de possíveis contaminantes presentes na superfície das amostras de PP que tendem a diminuir os valores de θ destas amostras.

Tab. 4.1: Valor do ângulo de contato de filmes de PP não submetidos ao tratamento corona.

Ensaio	Ângulo de contato (<i>graus</i>)
Não higienizadas	82 ± 1
Higienizadas ^a	$91,5 \pm 2,0$

^a As amostras de filmes de PP higienizadas correspondem a média aritmética dos valores de ângulo de contato dos filmes limpos com acetona PA e álcool etílico comercial.

A partir da Tab.4.1, cujos valores de θ para filmes não higienizados são consideravelmente menores quando comparados a filmes higienizados, pode-se inferir que a presença destes contaminantes possivelmente forma uma monocamada de caráter hidrofílico sobre

a superfície dos filmes diminuindo os valores de θ entre amostra e gota d'água [7]. Isso tende a encobrir reais valores de propriedades superficiais como molhabilidade, adesão, tensão superficial crítica e energia livre, influenciando no tratamento da superfície destes materiais.

Condições de armazenamento inadequado, modo de processamento equivocado e/ou manuseio inapropriado destes filmes podem ser uma possível origem de contaminantes presentes em monocamadas superficiais de materiais poliméricos. Durante o armazenamento pode-se acumular poeira sobre os filmes devendo acondicioná-los em local adequado. Entretanto, durante o processamento de polímeros são utilizados diversos tipos de aditivos a fim de promover melhores propriedades físico-químicas que, por sua vez, podem migrar do volume para a superfície. Tais aditivos podem, por exemplo, ser: plastificantes, lubrificantes, estabilizantes, antiestáticos [54]. Contaminações durante o manuseio podem surgir devido à impregnação de gordura das mãos na superfície do filme ou devido o contato do filme com solventes pouco voláteis ou viscosos.

Com o intuito de observar possível diferença significativa no caráter de limpeza, ou seja, poder de descontaminação da superfície dos filmes de PP entre os não-solventes utilizados (acetona PA e etanol comercial) a partir dos valores de θ entre água deionizada e amostra de filme obteve-se a Fig.4.1. Esta apresenta valores de θ de filmes de PP submetidos ao tratamento corona sob temperatura ambiente e higienizados pelos dois não-solventes em diferentes tempos de tratamento. Amostras sem tratamento corona não higienizadas e amostras sem tratamento corona e higienizadas por acetona PA e etanol comercial serviram como padrão de controle.

De acordo com a Fig.4.1, após a limpeza dos filmes de PP com diferentes líquidos observou-se aumento nos valores de θ destes filmes em 10% indicando remoção de possíveis contaminantes na superfície dos filmes. Após tratamento corona durante 5s nos filmes de PP previamente higienizados constatou-se redução significativa nos valores de θ em 34° correspondendo a uma redução significativa de aproximadamente 38% dos valores de θ . Percebe-se, também, segundo a Fig.4.1, que para maiores tempos de tratamento corona maiores reduções nos valores destes ângulos são observadas. Assim, após 20s de tratamento, os valores dos θ entre amostra e gota d'água foram reduzidos em aproximadamente 44% quando comparados aos filmes sem tratamento corona e reduzidos em aproximadamente 10% quando comparados aos filmes tratados após 5s de corona.

Ademais, observando-se a Fig.4.1, não se percebe diferenças significativas entre os líquidos selecionados em nenhum dos pontos experimentais estudados. Deste modo, decidiu-se adotar o etanol comercial 99,3°INPM como não-solvente padrão para limpeza

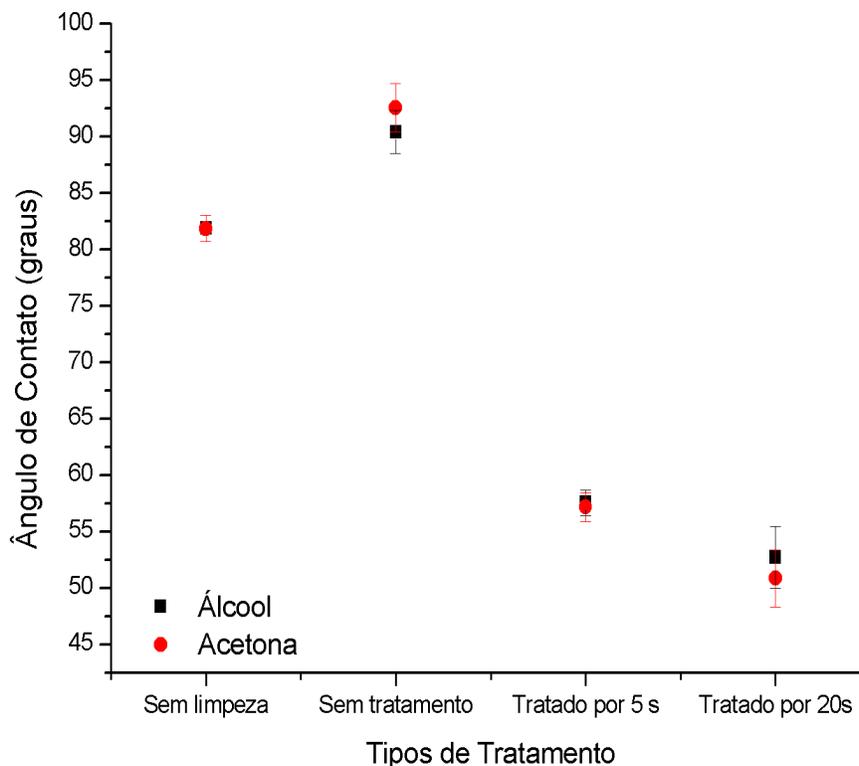


Fig. 4.1: Valores de ângulo de contato de filmes de PP submetidos ao tratamento corona e higienizados com acetona PA ou álcool etílico comercial. Amostras de filmes não higienizados e sem tratamento corona serviram como padrão de controle.

das amostras de filmes de PP deste trabalho devido ao seu baixo custo, fácil acesso e baixo grau de diluição.

Com a finalidade de observar possível influência do não-solvente selecionado (acetona PA e etanol comercial) no tratamento por descarga corona de amostras de filmes de PP a partir dos valores de θ entre água deionizada e amostra de filme obteve-se a Fig.4.2. Esta apresenta valores de θ de amostras de filmes de PP em função do tipo de não-solvente utilizado após tratamento corona sob temperatura ambiente em diferentes tempos de tratamento.

A partir desta, observou-se influência do tempo de tratamento corona para modificar amostras de filmes de PP independente do não-solvente utilizado para higienizar as amostras. Ou seja, maiores tempos de tratamento conduzem a menores valores de θ ou vice-versa. Assim, como para maiores tempos de corona menores foram os valores θ observados e como foi apresentada diferenciação significativa nos valores de ângulo

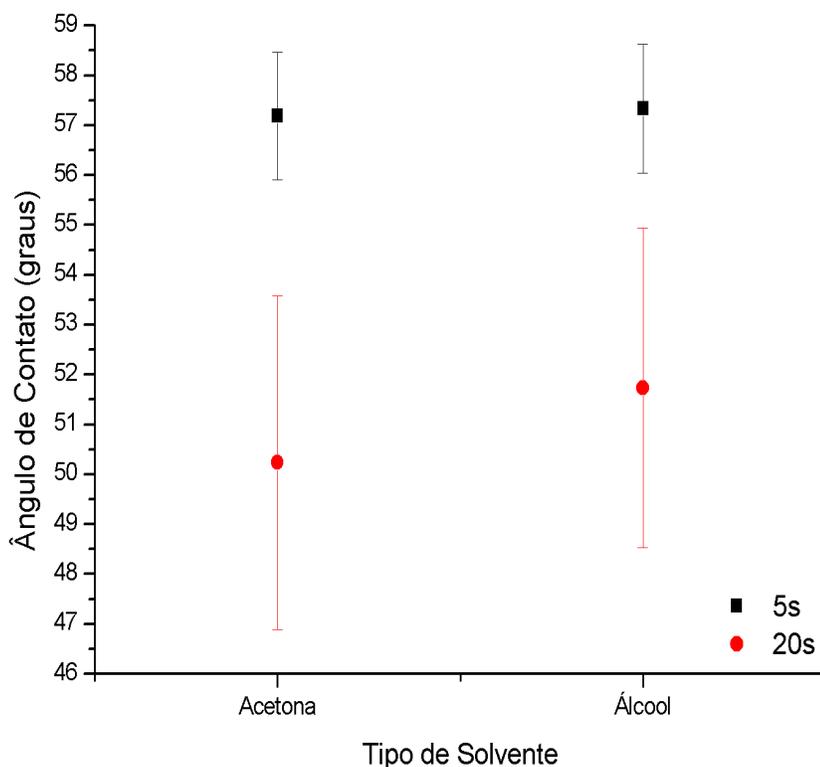


Fig. 4.2: Valores de ângulo de contato de filmes de PP submetidos ao tratamento corona com diferentes tempos de tratamento e higienizados com acetona PA ou álcool etílico comercial.

de após 5s e 20s de tratamento corona indica-se que, a partir da Fig.4.2, o não-solvente utilizado neste estudo não altera a modificação superficial.

O valor médio do θ dos filmes de PP não submetidos ao tratamento corona limpos previamente com etanol comercial conforme observado na Fig.4.1 é $90^\circ \pm 2^\circ$ e será utilizado como padrão de controle para análises posteriores das amostras de filmes de PP submetidas ao tratamento corona sobre diferentes temperaturas.

4.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NAS PROPRIEDADES DE VOLUME

4.2.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A influência do tratamento corona nas propriedades de volume dos filmes de PP tratados por corona sob temperatura ambiente e acima com $5mm$ de distância entre os eletrodos foram avaliadas através de DSC.

A Fig.4.3 apresenta as curvas calorimétricas e a Tab.4.2 agrupa os valores da temperatura de fusão (T_m) obtidos por DSC dos filmes tratados por corona após $0s$, $10s$, $20s$, $30s$, $60s$ e $90s$ de tratamento por corona sob temperatura ambiente (Fig.4.3A) e acima (Fig.4.3B). Filmes sem modificação serviram como padrão de controle. Observa-se a partir da Fig.4.3 que todas as amostras de filmes apresentaram um pico de fusão em aproximadamente $155,8^\circ C$. Além disso, a partir da ANOVA apresentada na Tab.4.2 não foi observada influência significativa do tratamento por corona em modificar a temperatura de fusão de filmes de PP quando são variados a temperatura a qual a modificação é realizada, como também, o tempo de exposição do filme à corona indicando que propriedades de volume do filme não foram alteradas (Observar APÊNDICE – A). Sellin [7] em seus estudos em filmes sem modificação e modificados por descarga corona sob diferentes tempos de tratamento observou que todas as amostras apresentaram pico de fusão (T_m) em $165^\circ C$ e cristalinidade de 46% não observando modificação nas propriedades de volume dos filmes pós-corona.

4.2.2 Espectrometria de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR)

As Fig.4.4 e Fig.4.5 apresentam espectros, respectivamente, na região de $4200cm^{-1}$ a $900cm^{-1}$ e $1500cm^{-1}$ a $900cm^{-1}$ de filmes de PP após $10s$ de tratamento por corona sob temperatura ambiente e acima. Filmes de PP sem modificação superficial serviram como padrão de controle. As mudanças na composição química da massa polimérica destes filmes são investigadas através destes espectros obtidos por transmissão direta.

Analisando os espectros apresentados na Fig.4.4, pode-se inferir que estes correspondem aos espectros característicos de alcanos ramificados. Na região de $2900cm^{-1}$ a $2600cm^{-1}$ observa-se a presença de deformação axial de $C - H$. Essas deformações são de origem simétrica e assimétrica para CH_2 e CH_3 se apresentando de forma acoplada devido a quantidade dessas ligações presente na amostra gerando um pico intenso

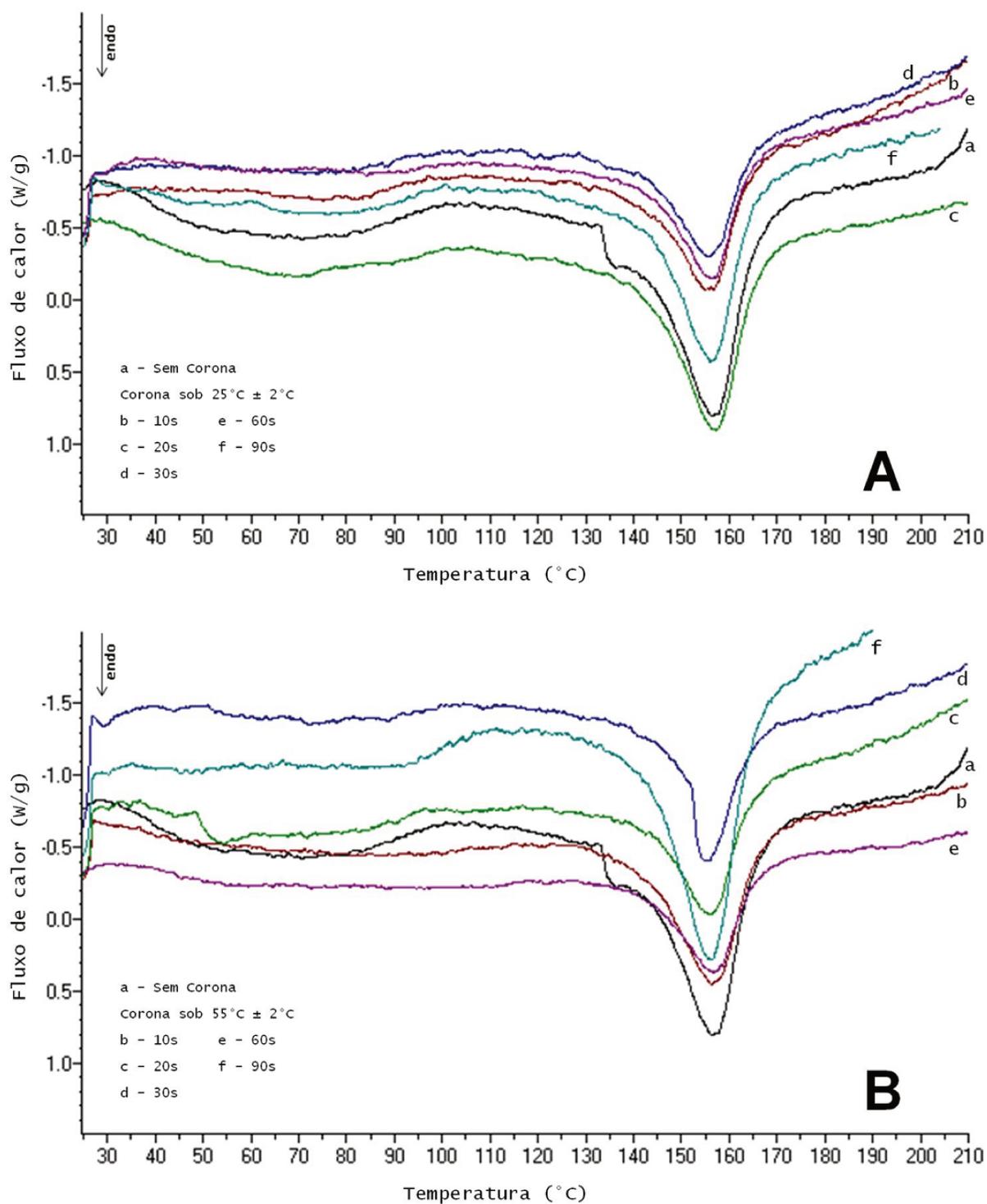


Fig. 4.3: Curvas de DSC de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente (A) e acima (B).

Tab. 4.2: Valores da temperatura de fusão de filmes de PP após tratamento por descarga corona.

Tempo de tratamento (s)	T_m ($^{\circ}C$)	
	Corona sob $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$	Corona sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$
0 ¹	155,8 ^{aA}	155,8 ^{aA}
10	154,8 ^{aA}	155,8 ^{aA}
20	156,7 ^{aA}	155,8 ^{aA}
30	155,6 ^{aA}	155,0 ^{aA}
60	156,3 ^{aA}	156,3 ^{aA}
90	155,6 ^{aA}	155,9 ^{aA}
Média	155,8 \pm 0,7 ^{aA}	155,8 \pm 0,4 ^{aA}

¹ Filmes sem tratamento serviram como padrão de controle.; ^a Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.;

^A Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa. Foi considerado um desvio padrão hipotético superior e inferior de 1 $^{\circ}C$ entre as médias.

e largo característico de polipropileno. Na região de 1600cm^{-1} a 1400cm^{-1} observa-se deformação angular de $C - H$. Essas deformações são de origem simétrica para CH_2 e de origem simétrica e assimétrica para CH_3 .

A partir da Fig.4.4 pode-se observar na região de 3600cm^{-1} a 3300cm^{-1} nos espectros dos filmes de PP sob temperatura ambiente antes e após tratamento por corona há presença de voláteis ou moléculas de baixo peso molecular que, após aquecimento, sua incidência foi substancialmente reduzida. Estes voláteis ou moléculas de peso molecular diminuto possivelmente são vapor d'água depositado na superfície do filme e/ou resquícios do líquido de limpeza (álcool comercial) não foram retirados por completo da superfície do filme após secagem em estufa. Além disso, a indicação de maior mobilidade de cadeia é evidenciada na região de 4050cm^{-1} a 3600cm^{-1} nos espectros dos filmes de PP após aquecimento sob temperatura acima da ambiente antes e após modificação por corona. Por exemplo, o pico evidenciado em 2575cm^{-1} nos espectros dos filmes de PP após aquecimento sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ correspondem à maior "presença" (percepção de CH_2 pelo espectrômetro de infravermelho) de CH_2 na massa polimérica.

Destacando-se a região de 1500cm^{-1} a 900cm^{-1} da Fig.4.4 obteve-se a Fig.4.5. A partir desta, observa-se um padrão diferenciado de modificação na superfície dos filmes de PP. Sugere-se que a formação de grupos funcionais polares na superfície dos filmes apresenta uma ordem definida de estágios (como indicado no capítulo 2.3 referente ao mecanismo de formação de grupos polares) em que sob temperatura ambiente

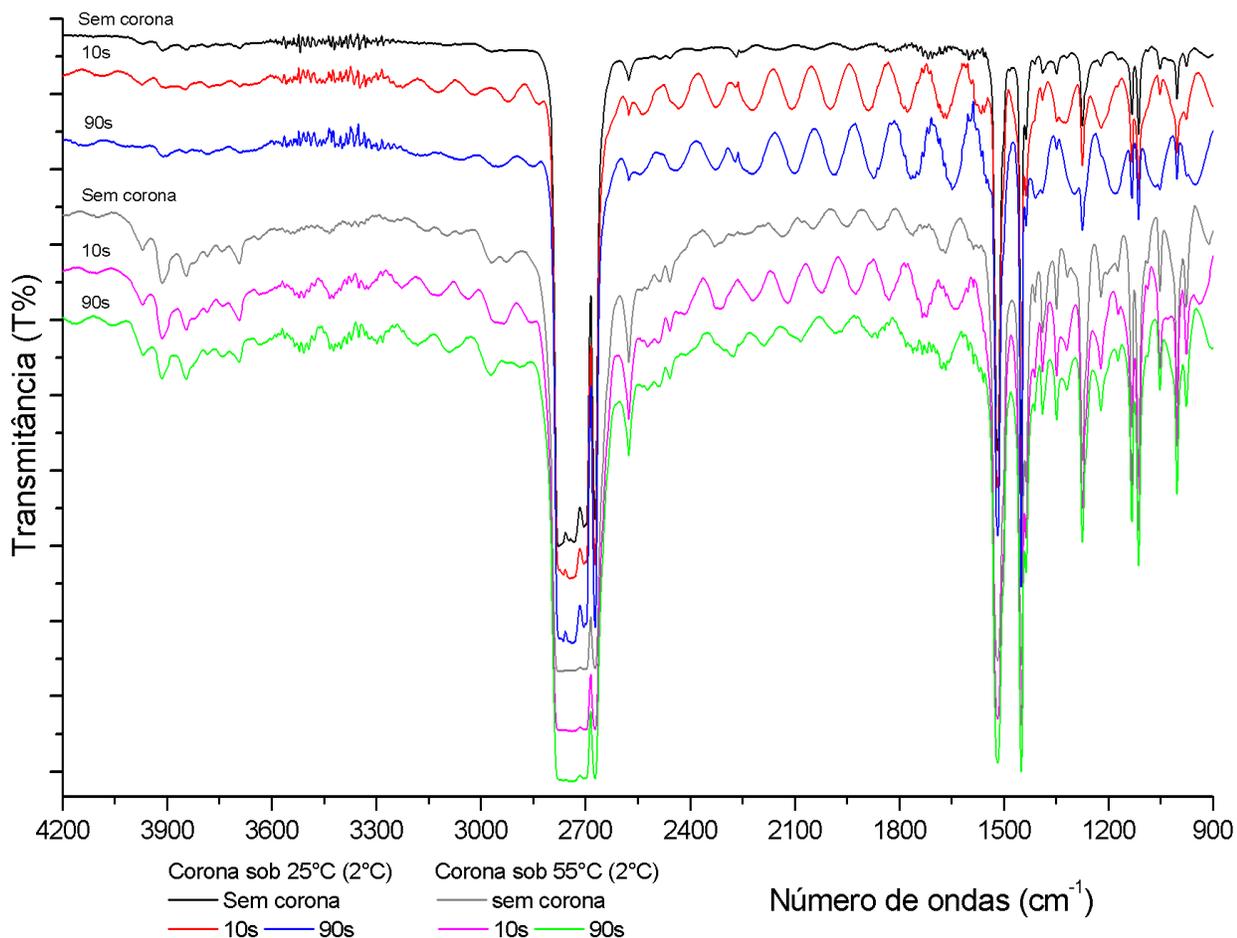


Fig. 4.4: Espectros de FT-IR na região de $4200cm^{-1}$ a $900cm^{-1}$ em filmes de PP antes e após 10s e 90s de descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) possivelmente os grupos polares são formados através dos radicais alcóxidos (Eq.2.1 a Eq.2.4) e sob temperatura acima da ambiente ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) os grupos polares são possivelmente formados a partir dos radicais alcóxidos associados à nova geração de radicais alquila através da reação cisão- β (Eq.2.1 a Eq.2.5). Tais afirmações podem ser evidenciadas nos diferentes padrões de intensidade e acoplamento de bandas observados nos espectros de FT-IR em filmes de PP antes e após descarga corona sob temperatura ambiente e acima (Fig.4.5) nos picos observados em: $1387cm^{-1}$; $1349cm^{-1}$; $1275cm^{-1}$; $1219cm^{-1}$; $1133cm^{-1}$; $1113cm^{-1}$; $1052cm^{-1}$; $1003cm^{-1}$ e, por fim, em $974cm^{-1}$.

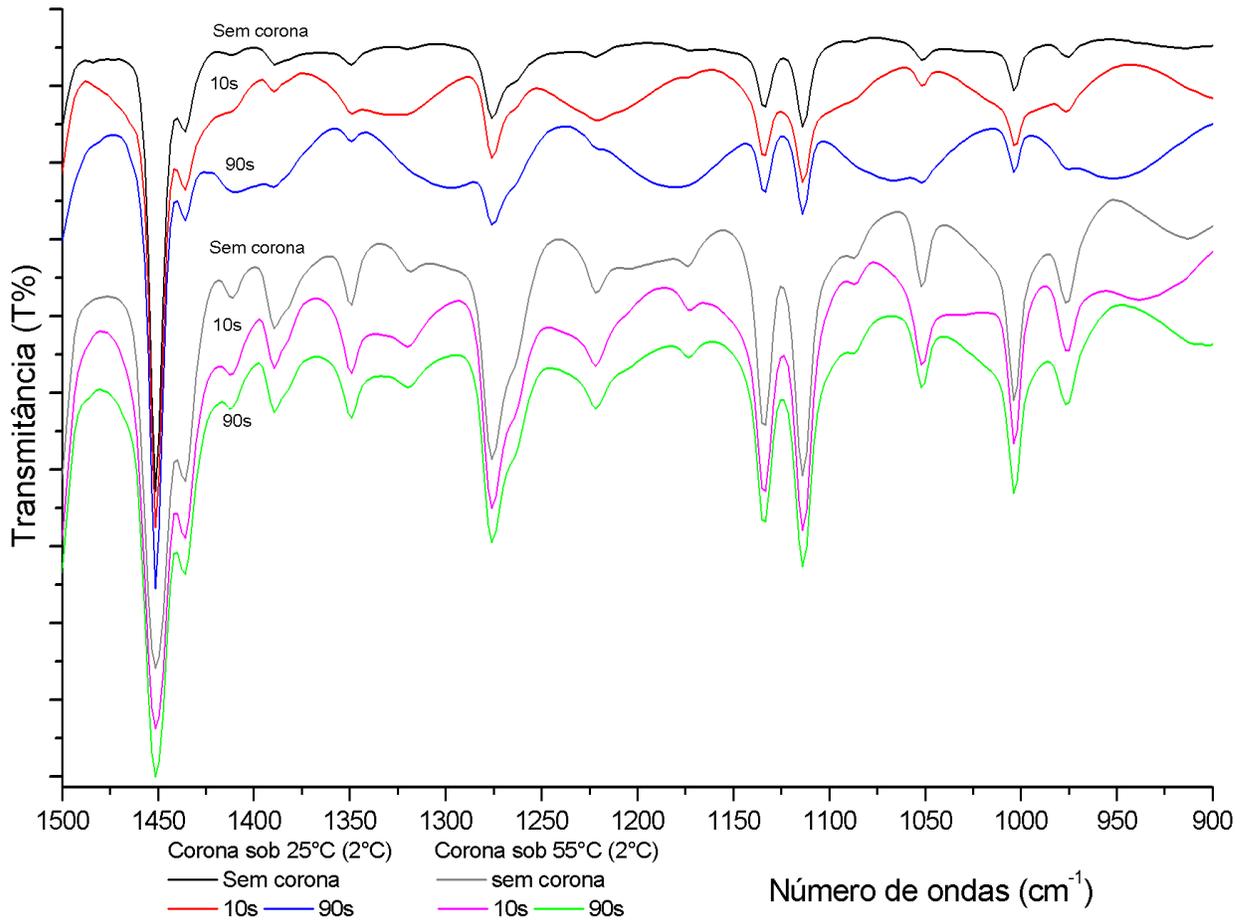


Fig. 4.5: Espectros de FT-IR na região de 1500cm^{-1} a 900cm^{-1} em filmes de PP antes e após 10s e 90s de descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

4.3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE

4.3.1 Modificação superficial por descarga corona

Os valores de θ dos filmes de PP tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e acima da ambiente ($55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) são representados na Fig.4.6. Representação espacial e superfície em 3D desta figura são apresentadas no APÊNDICE – B.

Observou-se a partir destes que o θ entre amostra e gota d'água tende a diminuir depois de tratados por descarga corona. Comparando valores de θ das amostras sem tratamento corona (Fig.4.1: $90^{\circ} \pm 2^{\circ}$) e após 5s de tratamento com distância entre os

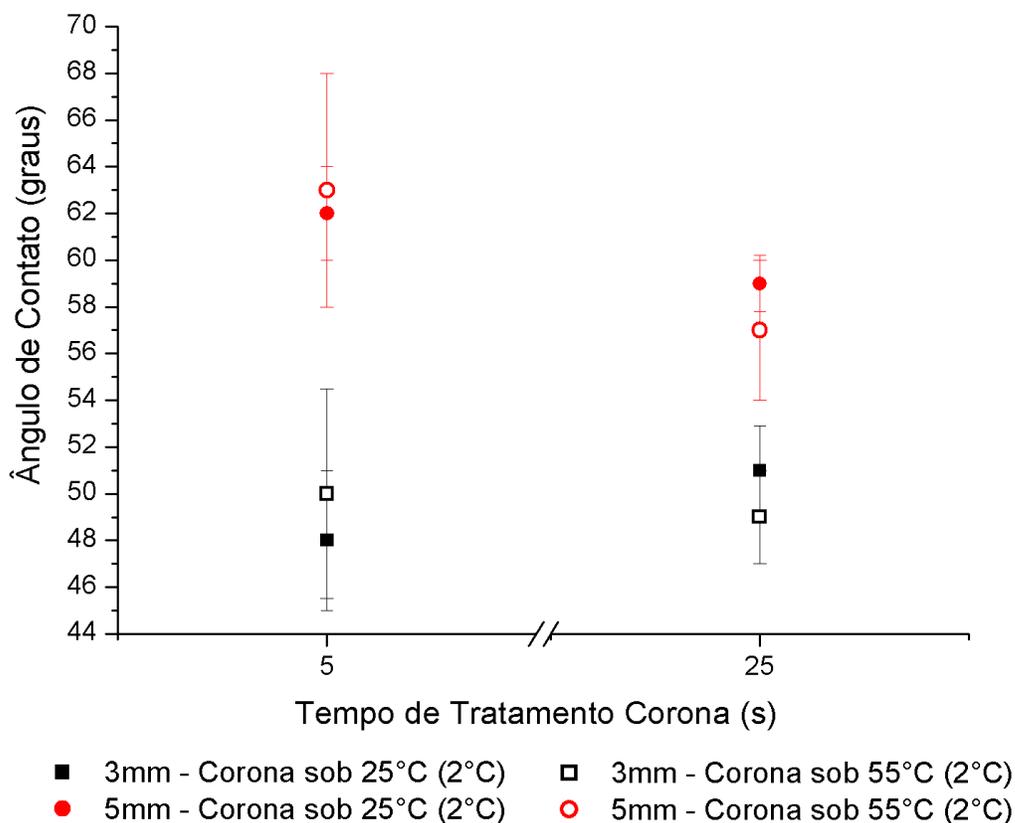


Fig. 4.6: Valores de ângulo de contato de filmes de polipropileno tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente e acima.

eletrodos de 5mm (Fig.4.6: $63^\circ \pm 4^\circ$) constatou-se a redução de 31% destes valores. Entretanto, quando comparados os valores de θ entre filmes não tratados por corona com os modificados após 5s de corona com distância entre os eletrodos de 3mm (Fig.4.6: $49^\circ \pm 5^\circ$) constatou-se redução de 46% (destes valores). Isto indica que o tratamento corona de filmes de PP com menores distâncias entre os eletrodos promove uma maior redução dos valores de θ aumentando, assim, a energia de superfície.

Quando aliado a maiores tempos de tratamento pode-se alcançar melhores reduções do θ . Por exemplo, para modificações nos filmes de PP após 25s de tratamento corona e sob 5mm de distância entre os eletrodos (Fig.4.6) a média dos valores de θ obtida foi $58^\circ \pm 3^\circ$, ou seja, uma redução 5% maior dos valores de θ quando comparado a filmes tratados após 5s. A redução do θ após tratamento corona indica aumento da energia de superfície do material [2]–[8], [15], [31]. Segundo Fig.4.6, observou-se que modificações superficiais por corona com distância de 3mm entre os eletrodos em filmes de PP não

afetaram os valores de θ nos diferentes tempos de tratamento empregado.

Observando os desvios padrão dos valores de θ na Fig.4.6 para $5s$ e $25s$ de tratamento corona pôde-se observar significância da distância entre os eletrodos, pós tratamento corona, indicando que menores valores de θ são obtidos para menores distâncias intereletrodos.

Diante dos estudos realizados adotou-se $5mm$ como distância padrão para tratamentos dos filmes de PP neste trabalho. Distância de $3mm$ intereletrodos ou inferiores conduzem a maior quantidade de filmes de PP perfurados, enrugados e esbranquiçados. Além disso, menores distâncias levam a uma diminuição da área da amostra a ser tratada e, conseqüentemente, uma menor área de oxidação [7].

Valores de θ dos filmes de PP tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) e acima da ambiente ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) são representados na Fig.4.7. Observa-se a partir desta, que maiores tempos de exposição do filme à descarga corona conduzem a menores valores de θ . Após $2s$ de tratamento, observa-se redução de aproximadamente 20% nos valores de θ variando de $88^{\circ} \pm 4^{\circ}$ para $71^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Porém, após $10s$ de tratamento, observa-se estabilidade na diminuição dos valores de θ com redução de 33% variando de $88^{\circ} \pm 4^{\circ}$ sem tratamento corona para $59^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

Em estudos de filmes de PP modificados por descarga de barreira dielétrica foi observada mudança no valor do θ de $99,5^{\circ}$ em amostras não tratadas para 41° após $20s$ de tratamento quando um estado de saturação foi alcançado [30]. Fang *et al.* [30] reportam que este estado de saturação corresponde ao valor crítico mínimo do θ após modificação superficial e que maiores tempos de tratamento não alteram significativamente seus valores.

A significativa e evidente redução dos valores de θ após modificação superficial e a saturação de grupos polares formados na superfície do substrato como o decorrer do tempo de tratamento, que reflete em uma constância nos valores de θ , independente do processo de modificação superficial por descarga elétrica utilizado, é amplamente observado na literatura [2], [4]–[8], [14], [30], [49], [35]–[37], [55], [56].

A diferença foi pouco significativa entre os valores de θ de filmes de PP tratados por corona em temperatura ambiente e acima da ambiente indicando não ser necessária a elevação da temperatura para promover a modificação do filme a fim de melhorar sua propriedade hidrofílica.

Dentre os fatores estudados, a distância entre os eletrodos é o fator de maior intervenção para elevar a γ_{SV} dos filmes de PP tratados sob descarga corona. Conforme ilustrado na Tab.4.3, a influência da distância reduz em 17% os valores de θ pós-tratamento. En-

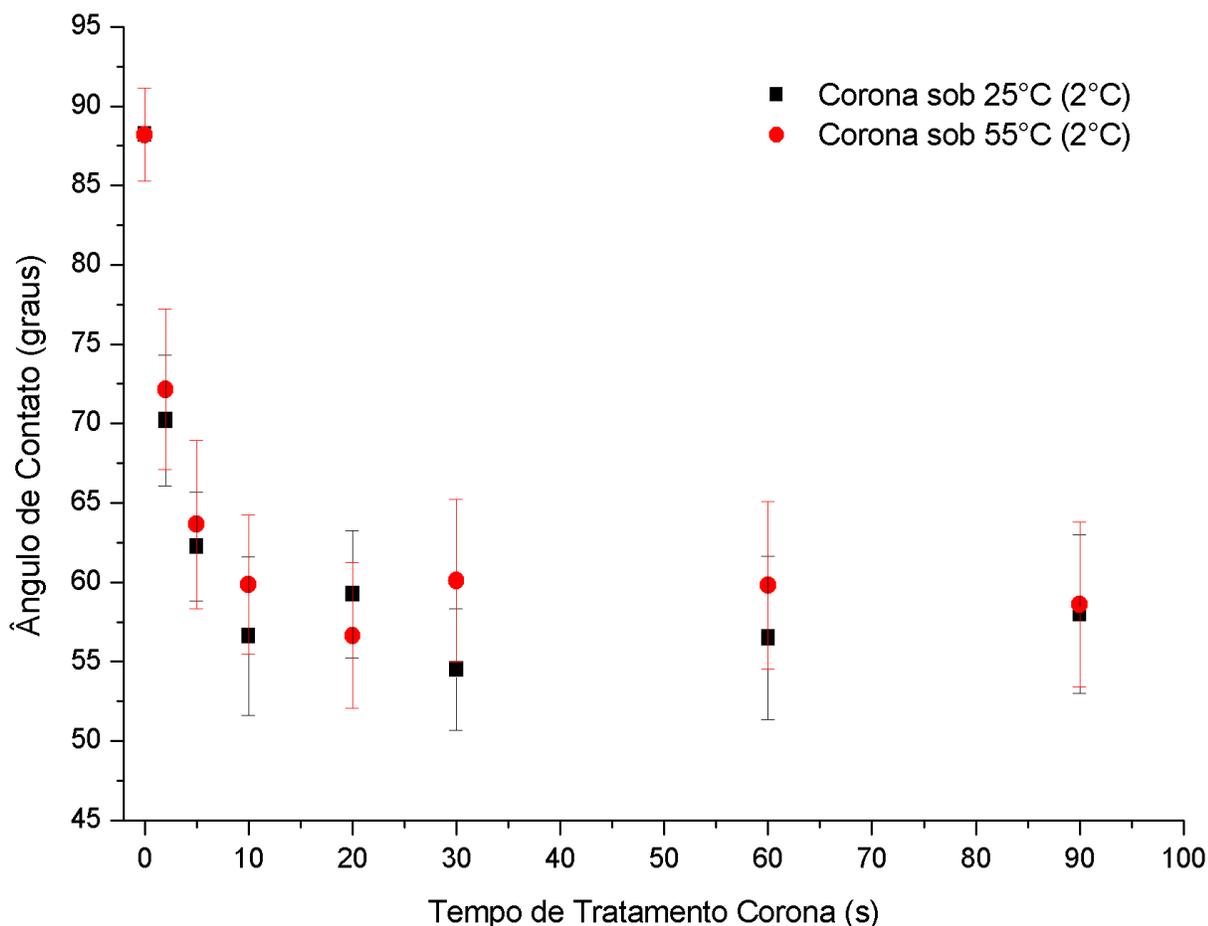


Fig. 4.7: Valores de ângulo de contato de filmes de polipropileno tratados por descarga corona em função do tempo de tratamento sob temperatura ambiente e acima da ambiente.

tretanto, quando se analisa a influência do tempo de tratamento corona e a temperatura a qual o tratamento foi submetido a redução dos valores de θ nas amostras de PP após modificação por corona cai para 4% e zero, respectivamente.

Tab. 4.3: Parâmetros (distância, tempo e temperatura) e respectivos ângulos de contato de filmes de PP tratados por descarga corona.

Fator	Nível	θ (graus)	%	Nível	θ (graus)	%	$\Delta\%$
Distância (mm)	5	60	100	3	50	83	17 ± 5
Tempo (s)	5	56	100	25	54	96	4 ± 3
Temperatura ($^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$)	25	55	100	55	55	100	0

A redução dos valores de θ , o que indica melhoria nas propriedades de molhabilidade e adesão e, por conseguinte, aumento na γ_{SV} de PP não tecido, filmes de PE e filmes de PP após tratamento por descarga corona é provavelmente devido à presença de grupos carbono oxidados [1], [2], [4], [5], [14]–[16], [49]. Durante o tratamento corona, os filmes de PP submetem-se a oxidação conduzindo a formação de grupos funcionais em sua superfície tais como: hidroxilas [1], [3], [14], [16], carbonilas [1], [3], [14]–[16], carboxilas [15], [16], alcoóis [2], aldeídos [2], cetonas [2], peróxidos [1], [15], [16], hidroperóxidos [1], [15], [16], carbonatos [16] e ésteres [1], [3], [16].

Através de XPS, alguns autores [4], [5], [30] observaram na superfície de PP não tecido e de filmes de PP após tratamento dielétrico a formação de grupos $C - O$; $C = O$; $C - O - O$; $O - C = O$ e $O - CO - O$. Antes e depois de 20s de descarga de barreira dielétrica utilizando espectros de XPS em filmes de PP, Fang *et al.* [30] observaram que quantidades atômicas percentuais de carbono diminuiram enquanto quantidades percentuais de oxigênio aumentaram. A quantidade de oxigênio contida nas amostras de filmes de PP aumentou de 1,57% (não tratado) para 12,43% (após tratamento) indicando, deste modo, que a elevação do oxigênio na estrutura dos filmes é devido a oxidação superficial durante o tratamento por descarga de barreira dielétrica.

Dos resultados observados nas Fig.4.6, Fig.4.7 e Tab.4.3, a propriedade hidrofílica superficial dos filmes de PP tratados por descarga corona melhora significativamente. A diminuição do θ das amostras de PP pode ser atribuída à implantação de grupos polares durante tratamento dielétrico elevando a γ_{SV} .

4.3.2 Estudo da composição química superficial após tratamento por descarga corona

As Fig.4.8 e Fig.4.9 apresentam, respectivamente, os espectros de transmissão por refletância total atenuada (FT-IR/ATR) de filmes de PP nas regiões de 4200cm^{-1} a 900cm^{-1} e 1900cm^{-1} a 900cm^{-1} após 10s, 30s e 90s de descarga corona sob temperatura ambiente e acima. Filmes sem modificação superficial serviram como padrão de controle. As mudanças na composição química superficial destes filmes são caracterizadas através destes espectros haja vista a possibilidade de oxidação da superfície dos filmes após descarga corona.

A partir da Fig.4.8 indica-se não haver formação de grupos hidroxila (OH) na superfície dos filmes de PP depois de modificados superficialmente, porém após 10s de tratamento por descarga corona observa-se na região de 1800cm^{-1} a 1600cm^{-1} formação de grupos carbonila ($C = O$) na superfície destes filmes [2]–[4], [6], [7], [34], [35]–[37]. Além

disso, observa-se também nesta região que, com o aumento do tempo de tratamento por corona, há uma intensificação dos picos e alargamento das bandas nos espectros dos filmes de PP após descarga (quando comparados aos espectros dos filmes sem modificação superficial) indicando que tais grupamentos são oriundos das reações químicas superficiais provocadas por descarga corona sugeridas no Cap.2.3. A Intensificação dos picos e o alargamento das bandas de $C = O$ após modificação superficial por corona também são reportados por Carneiro [6] e Sellin [7].

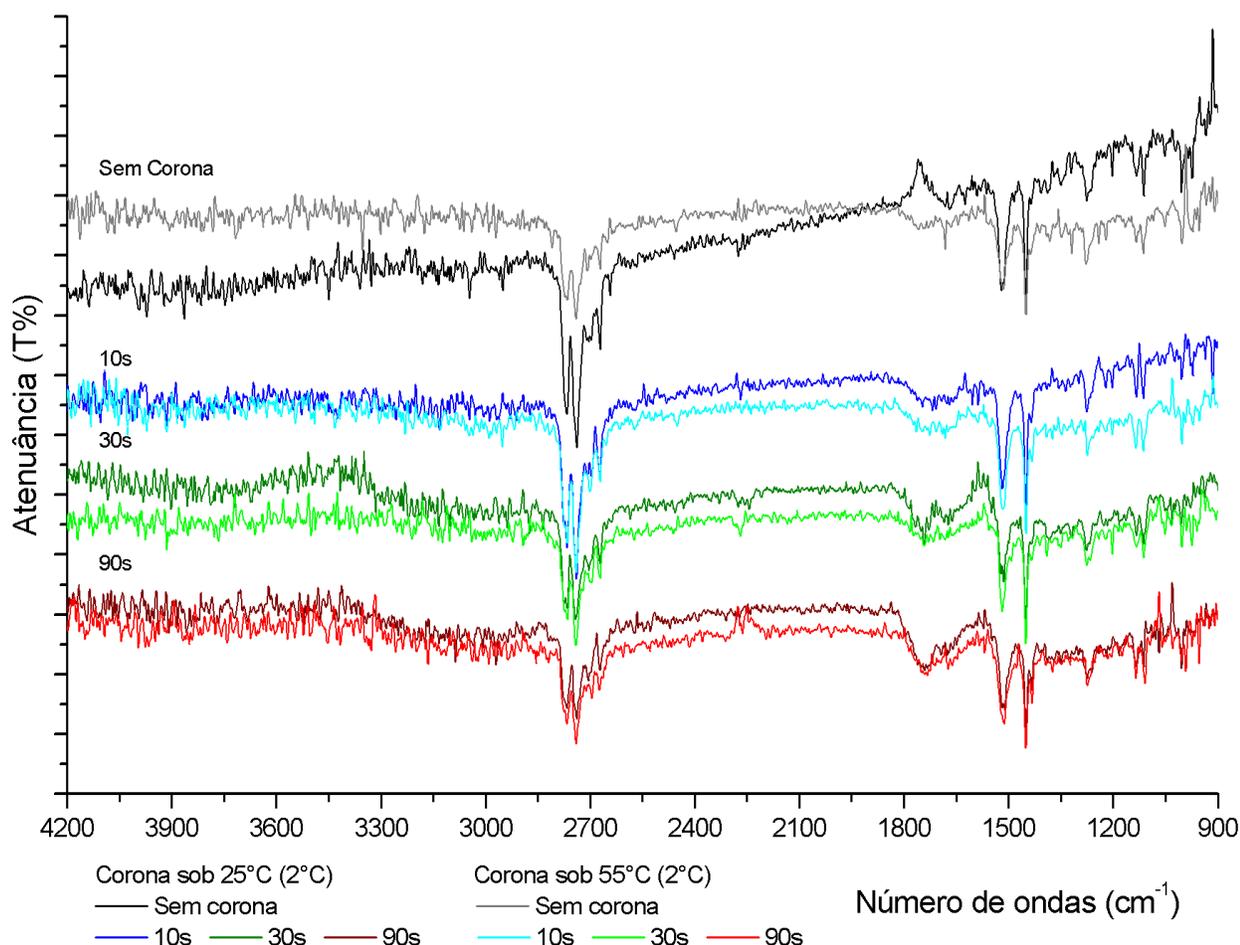


Fig. 4.8: Espectros de FT-IR/ATR na região de 4200cm^{-1} a 900cm^{-1} de filmes de PP antes e após 10s, 30s e 90s de tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

Na Fig.4.9 é observado que o pico de carbonila ($C = O$) pós corona ocorre em 1740cm^{-1} e que na região de 1400cm^{-1} a 1000cm^{-1} observa-se a presença de grupos carbono-oxigênio ($C - O$) de carbonilas, hidroxilas e/ou ésteres. Evidências da formação de grupos funcionais polares contendo oxigênio na superfície de materiais poliméricos após descargas elétricas são apresentadas em [2], [6], [7], [35].

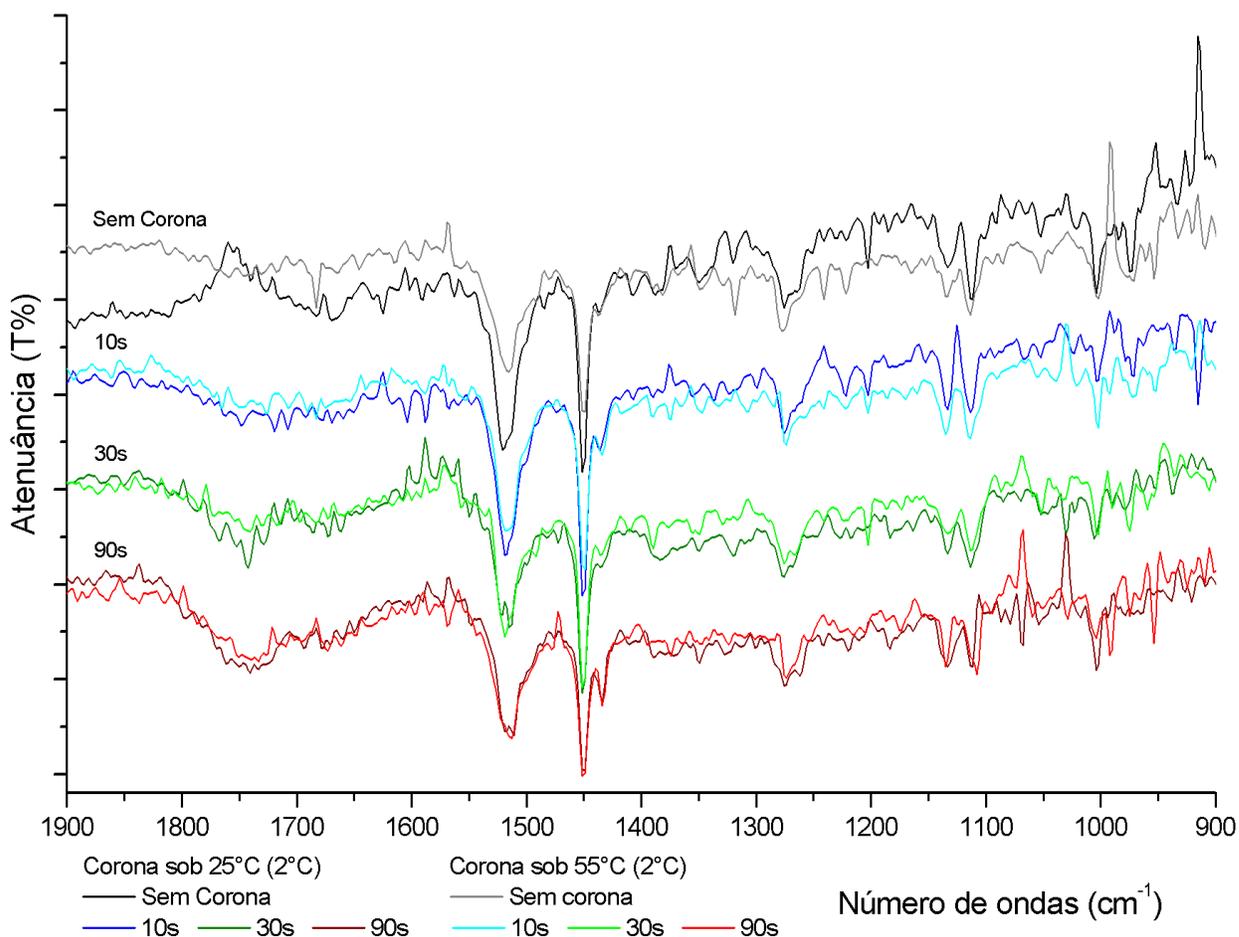


Fig. 4.9: Espectros de FT-IR/ATR na região de 1900cm^{-1} a 900cm^{-1} de filmes de PP antes e após 10s, 30s e 90s de tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

4.3.3 Estudo da topografia da superfície após tratamento por descarga corona

Emprega-se MEV a fim de examinar alterações na estrutura superficial, como também, possíveis formações e propagações de trincas em filmes de PP após tratamento por descarga corona. A Fig.4.10 apresenta micrografia de filme de PP ampliada seis mil vezes sem modificação por descarga corona a qual será adotada como padrão de controle. A Fig.4.11 apresenta micrografias de filmes de PP tratados por corona após 30s, 60s e 90s de descarga sob temperatura ambiente com ampliações de 6mil e 40mil vezes, entretanto a Fig.4.12 apresenta micrografias de filmes de PP tratados por corona sob temperatura acima da ambiente com tempos de tratamento e ampliações semelhantes.

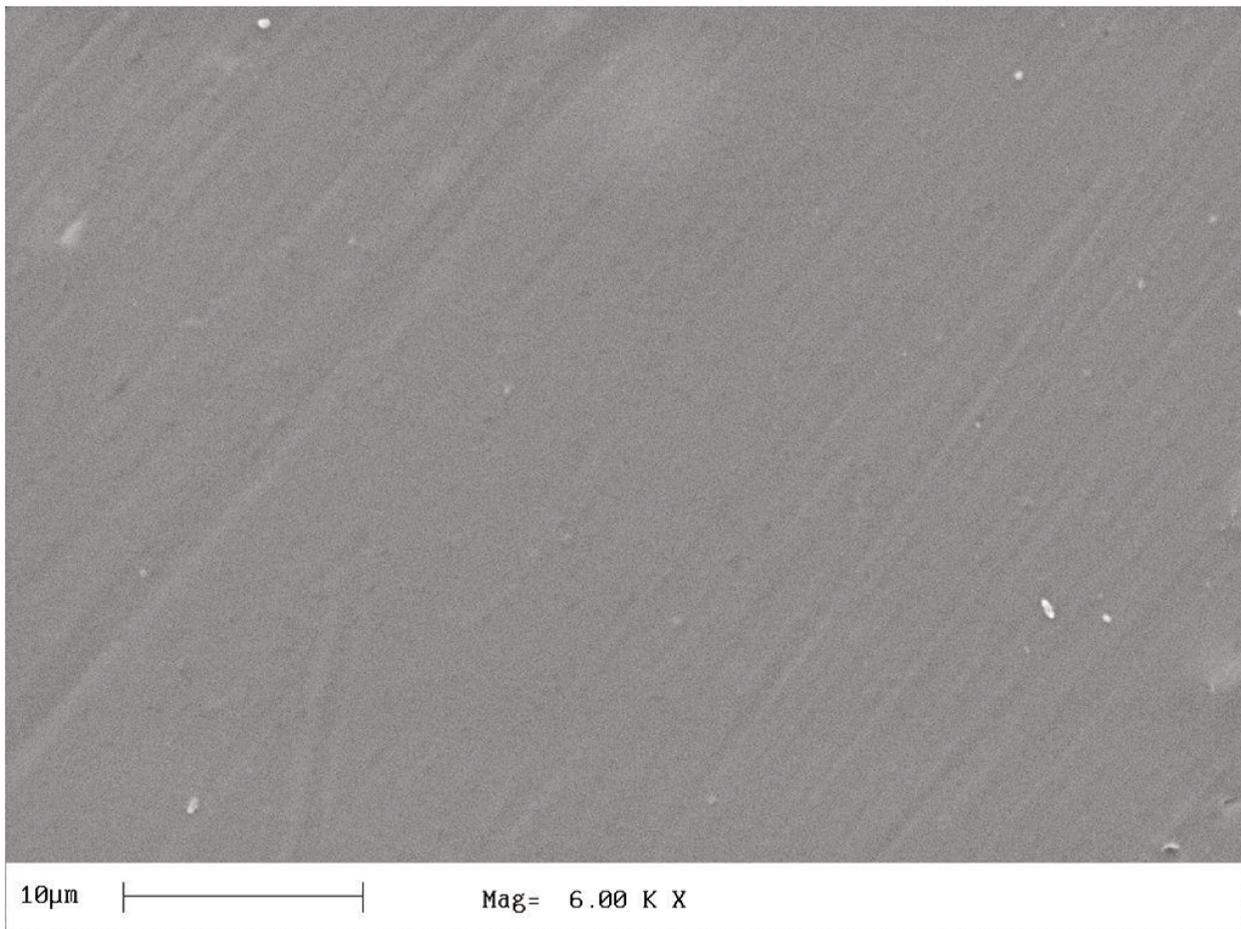


Fig. 4.10: Micrografia obtida por MEV da superfície de filme de PP sem tratamento por descarga corona com ampliação de $6 \times 10^3 X$.

Observa-se a partir da Fig.4.10 que filmes de PP sem tratamento por descarga corona apresentam superfície inteiramente lisa, homogênea, livre de defeitos e sem aspectos morfológicos esféricos [5],[30] e que, após modificação, estes filmes apresentam alterações em sua superfície conforme diferentes condições de descarga corona. Superfícies de poliimidas também são caracterizadas como muito lisas com rugosidade abaixo de $10nm$ antes de modificação superficial por descarga dielétrica [57]. Maiores ampliações (até de 40mil vezes) em imagens superficiais de filmes de PP sem tratamento foram realizadas, porém foram descartadas por apresentarem micrografias inteiramente negras sem qualquer tipo de alteração visível entre elas.

Uma modificação morfológica depois de ambos os tratamentos é observada. Comparando as superfícies após modificação por corona, percebe-se que a rugosidade aumenta (Observar o APÊNDICE – C) em filmes tratados por temperatura ambiente e acima, entretanto o tratamento por corona sob $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ (Fig.4.11) conduz a maiores alterações

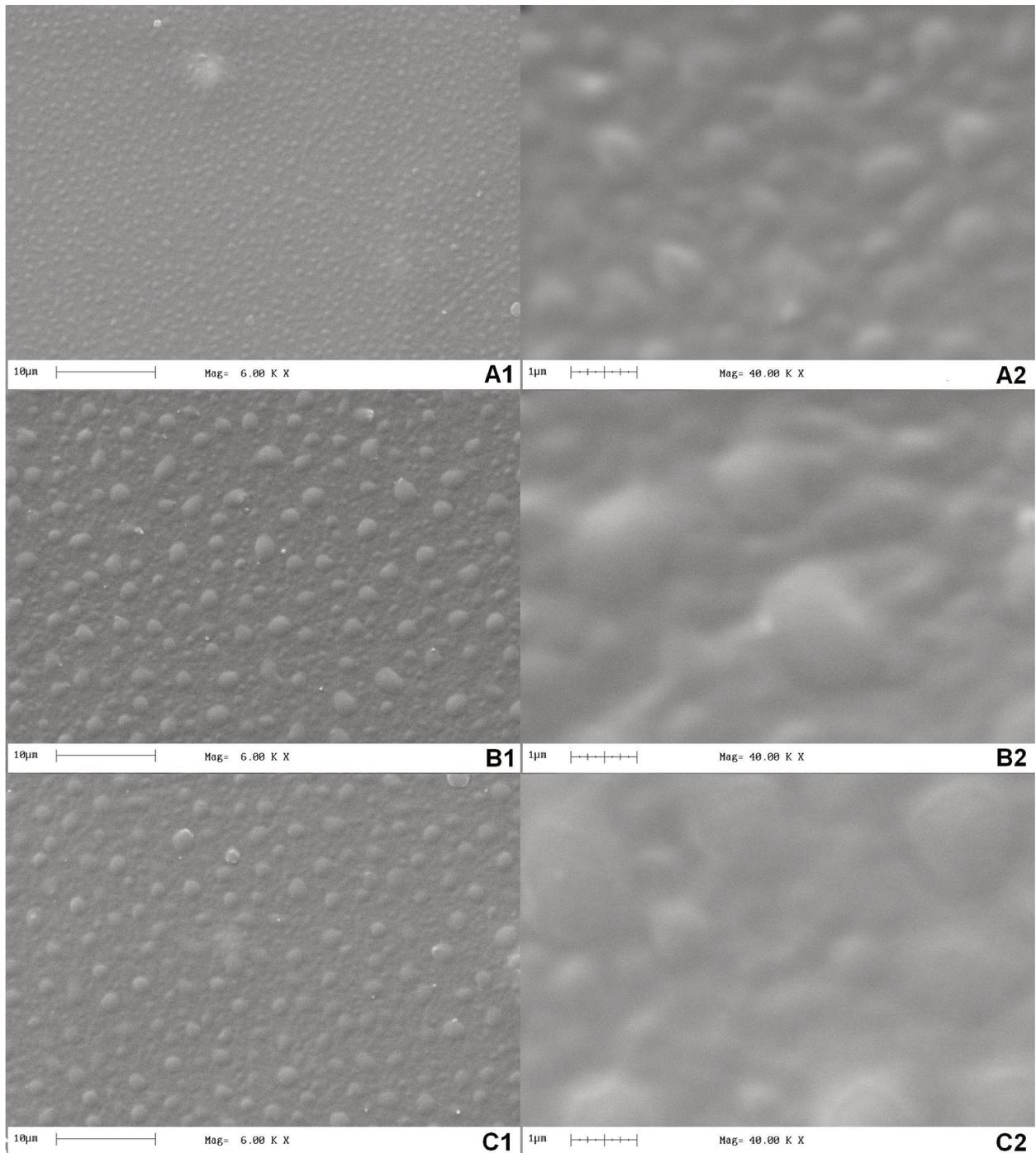


Fig. 4.11: Micrografias obtidas por MEV da superfície de filmes de PP após 30s (A), 60s (B) e 90s (C) de tratamento por corona sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) com ampliação de $6 \times 10^3 X$ (1) e $40 \times 10^3 X$ (2).

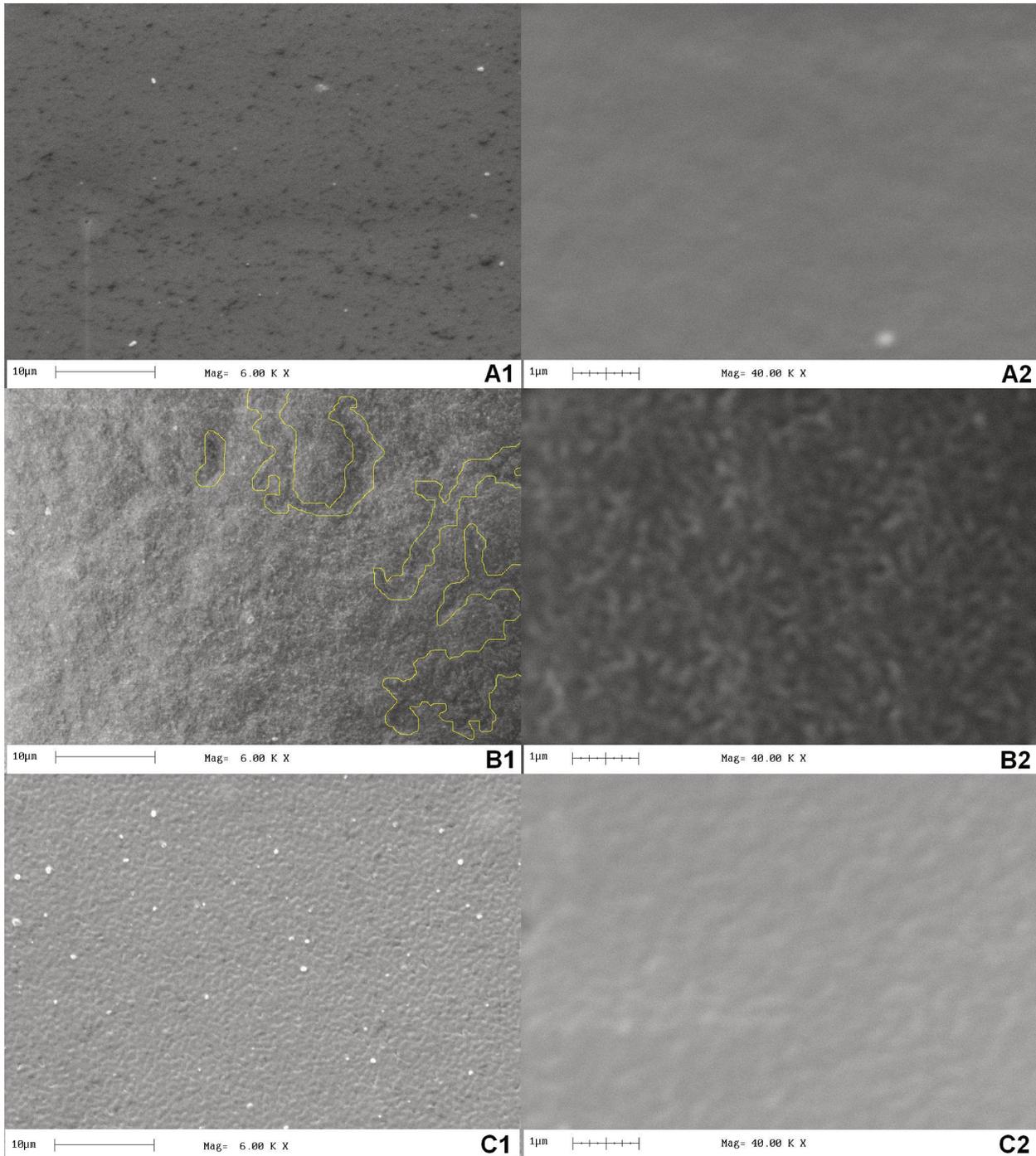


Fig. 4.12: Micrografias obtidas por MEV da superfície de filmes de PP após 30_s (A), 60_s (B) e 90_s (C) de tratamento por corona sob temperatura acima da ambiente (55°C ± 2°C) com ampliação de 6x10³ X (1) e 40x10³ X (2).

superficiais correspondendo a uma maior rugosidade das superfícies tratadas quando comparado com superfícies modificadas sob $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Fig.4.12).

Após 30s de descarga corona sob $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Fig.4.11-A1) foi observada formação de protuberâncias (com aspecto semelhante a bolhas) na superfície do filme de PP sugerindo que o tratamento superficial é efetivo para alterar a topografia destes filmes. Contudo, entre 30s e 60s de corona, um aumento significativo da rugosidade do filme foi observado com a formação de protuberâncias com maiores dimensões distribuídas de modo irregular. Após 60s de tratamento (Fig.4.11-B1 e Fig.4.11-C1) não foram observadas alterações na topografia indicando que as mudanças morfológicas na forma de protuberâncias atingem um máximo. Alguns autores também reportam a elevação da rugosidade na superfície dos substratos após maiores tempos de modificação [5], [14], [30]. Leroux *et al.* [5] também constataram que a rugosidade de filmes de PP atinge um valor máximo mesmo com elevações na potência de tratamento observando que as dimensões máximas das protuberâncias são 500nm de largura e 60nm de altura.

Após 30s de descarga corona em filmes de PP sob $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Fig.4.12-A1) foi observada formação de uma estrutura fino granulada com um amplo espalhamento de grãos. Esta aspereza observada na superfície de PP tratado pode ser caracterizada como eriçamento superficial [57].

A partir da Fig.4.12-B1, observa-se que após 60s de tratamento por corona sob $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ o dano causado pela descarga à superfície é intensificado conduzindo a uma alteração morfológica significativa por elevar o eriçamento superficial devido a uma formação maior, aleatória e mais grosseira de grânulos na superfície do filme. Deste modo, a superfície do PP após 60s de modificação torna-se mais áspera e grandes erupções de forma randômica podem ser claramente observadas devido à elevada irregularidade da superfície. Depressões significativas e em grande quantidade também são observadas na superfície pós tratamento (em destaque). Erupções de forma aleatória e depressões em micro escala também foram observadas por Borcia *et al.* [58] em superfícies de PE após tratamento por descarga de barreira dielétrica em ar atmosférico.

Como apresentado na Fig.4.12-C1, maiores tempos conduzem a maiores danos a superfície haja vista que o aspecto da forma eriçada da modificação superficial provocada por corona sob $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ aumenta consideravelmente após 90s de tratamento devido a numerosa e visível distribuição aparentemente regular de grânulos com dimensões significativas conforme observado nas micrografias que apresentam variação de tempo de corona após 30s (Fig.4.12-A1) e após 90s (Fig.4.12-C1) de modificação.

Para a Fig.4.12 sugere-se que estrutura granulada, erupções e depressões são um estágio intermediário para eriçamento efetivo da superfície pós tratamento e que a elevada

temperatura ameniza os danos superficiais provocados pela descarga corona devido o seu aspecto relativamente mais homogêneo haja visto que alguns autores sugerem que a forma eriçada após modificação corresponde a protuberâncias uniformemente distribuídas [30]. Depois de tratamento por descarga dielétrica amostras superficiais de poliimida apresentaram a formação de uma estrutura granular. Seebock e coautores [57] sugerem que esses grânulos podem ser de zonas de composição química diferentes.

O aumento da rugosidade superficial nos filmes de PP, observado nas análises de MEV, através da formação de grânulos, depressões, eriçamentos e protuberâncias promovido após descarga corona resulta em melhorias na propriedade hidrofílica superficial haja vista que menores valores de θ foram obtidos após 10s de tratamento [4], [30]. Alguns autores também observaram alterações topográficas na superfície de alguns filmes após tratamento superficial. Por exemplo, puderam ser observadas protuberâncias (*bumps*) na superfície de filmes de polipropileno após descarga de barreira dielétrica [5], [30], [35]. A elevação da rugosidade também foi observada por Borcia *et al.* [58] após tratamento por descarga de barreira dielétrica em filmes de PE. Estudando a dimensão da rugosidade média na superfície de filmes de PE e PP após 7s de tratamento por descarga filamentar de barreira dielétrica em nitrogênio, Sira *et al.* [14] observaram que a rugosidade determinada foi de 23,4nm e 30,1nm para superfície de PE e PP, respectivamente, após tratamento. Em superfícies de polipropileno tecido não tecido (*non-woven fabric*) modificadas por descarga plasma de barreira dielétrica em atmosfera de nitrogênio sob pressão ambiente numerosas adesões e rachaduras nos fios puderam ser observadas [4]. Utilizando descarga de barreira dielétrica sob pressão atmosférica para modificar superfícies de filmes de polietileno de alta densidade observou-se a formação de depressões e microescalas após 5s de tratamento [54].

Pesquisadores afirmam que o aumento da rugosidade dos filmes de PP após tratamento por descarga de barreira dielétrica é menor quando comparado a resultados obtidos após tratamento corona. Além disso, eles reforçam que o tratamento corona aumenta bastante a rugosidade do filme quando comparado a tratamentos por descarga plasma a pressão atmosférica e concluem que tais descargas são mais homogêneas e, portanto, menos agressiva fisicamente com a superfície polimérica [5], [14], [30].

Leroux *et al.* [5] propõem que a criação de protuberâncias na superfície de filmes de PP pode ser explicada através da modificação local do nível de cristalinidade superficial. Deste modo, eles especulam que quando a descarga atinge a superfície do polímero, neste ponto, o polímero irá fundir por causa da energia da descarga tornando-se mais amorfo a nível superficial. Uma segunda hipótese proposta por eles [5] é o processo de molhamento (*dewetting process*) da extrema superfície do PP. Assim, quando finas

camadas do polímero são aquecidas acima de sua transição vítrea zonas secas podem aparecer. O PP puro possui uma baixa energia livre superficial então a camada oxidada será a molhada. Além disso, o polipropileno oxidado possui uma alta mobilidade da cadeia macromolecular que favorece este fenômeno por causa da cisão das cadeias provocada pelo plasma.

Utilizando microscopia de força lateral para obter um mapa cartográfico do coeficiente de fricção dos filmes de PP, foi observado que o tratamento por descarga de barreira dielétrica modifica a superfície química do polímero [5]. Esta modificação ocorre apenas sob as zonas circulares esféricas dos filmes. Os autores observaram que o diâmetro das zonas circulares é semelhante as dimensões das protuberâncias observadas por microscopia de força atômica. Logo, eles deduziram que a oxidação ocorre apenas nas protuberâncias estando de acordo com a hipótese do processo de molhamento. Então, os autores concluíram que durante o tratamento por descarga de barreira dielétrica as primeiras camadas do PP são aquecidas e a camada oxidada estará molhada dentro de gotículas formando protuberâncias em um PP não oxidado. Isto porque estas protuberâncias são oxidadas e ao seu redor o PP é considerado como virgem [5].

Deste modo, pode-se inferir, diante das informações apresentadas, que o ancoramento de grupos polares formados após descarga corona em filmes de PP ocorre provavelmente apenas sobre as protuberâncias e eriçamentos observados nas micrografias superficiais destes filmes. Isto indica que essas micrografias confirmam o comportamento sugerido pelas medidas de θ uma vez que tratamentos por descarga corona em ordem de poucos segundos são, de fato, suficientes para acometer grandes mudanças nas propriedades superficiais levando a alterações na superfície tratada. Além do mais, devido à conformação topográfica de eriçamento após tratamento por corona sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ sugere-se que, sob esta temperatura, o tratamento corona possui um dano mais brando à superfície comportando-se como uma descarga de barreira dielétrica ou até luminescente.

De acordo com a escala das micrografias com ampliação de $40 \times 10^3 \times$ pode-se observar imagem com redução de até $125nm$. Nessas dimensões seria possível verificar alguma alteração superficial fora dos padrões de modificação morfológica produzidos pela descarga corona na superfície, sobretudo nas imagens sob $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ (Fig.4.11-A2, Fig.4.11-B2 e Fig.4.11-C2) que se apresentam mais nítidas quando comparadas as imagens sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ (Fig.4.12-A2, Fig.4.12-B2 e Fig.4.12-C2), isto é, sugere-se que a degradação que o tratamento por descarga corona provoca nos filmes de PP atinge apenas as camadas superficiais não sendo observada formação de trincas na escala em estudo. Imagem com ampliações maiores que $40 \times 10^3 \times$ foram evitadas devido à evidente

deterioração na qualidade da imagem a qual não apresentava nitidez e foco.

Devido o filme de PP não petrificar quando submerso à nitrogênio líquido, não foi possível obter micrografias das superfícies fraturadas das amostras após tratamento superficial por descarga corona.

Em aplicações da descarga corona para modificar a superfície de poliéster, foi observado que, após corona, o desenvolvimento energético superficial foi elevado através da formação de grupos ácidos e oxigenados na superfície sem uma visível deterioração das propriedades mecânicas [32].

4.4 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA NA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL

Valores de θ de água, glicerina, formamida, diiodometano e etileno glicol foram determinados sob a superfície de filmes de PP a fim de avaliar sua γ_{SV} através da γ_c e EE. Os dados de tensão superficial dos líquidos e suas componentes são apresentados na Tab.4.4.

Tab. 4.4: Parâmetros da Tensão superficial de diferentes solventes (mN/m a $20^\circ C$) [12], [13], [23], [24], [39], [42].

Solvente	γ_{LV}	γ_{LV}^d ou γ_{LV}^{LW}	γ_{LV}^p	γ_{LV}^+	γ_{LV}^-
Água	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Glicerina	64	34	30	3,92	57,4
Formamida	58	39	19	2,28	39,6
Diiodometano	50,8	50,8	0	0	0
Etileno Glicol	48	29	19	1,92	47

4.4.1 Ângulo de contato (θ)

A Fig.4.13 apresenta valores de θ de diferentes líquidos sobre a superfície de filmes de PP modificados por descarga corona sob temperatura ambiente e acima após 10s de descarga com 5mm de distância entre os eletrodos. Valores de θ de filmes sem tratamento corona serviram como padrão de controle.

Observa-se, a partir da Fig.4.13, que maiores valores de θ foram obtidos para filmes de PP sem tratamento corona. Contudo, filmes tratados por corona apresentaram considerável redução na ordem de 23° nos valores de θ entre os diferentes líquidos estudados.

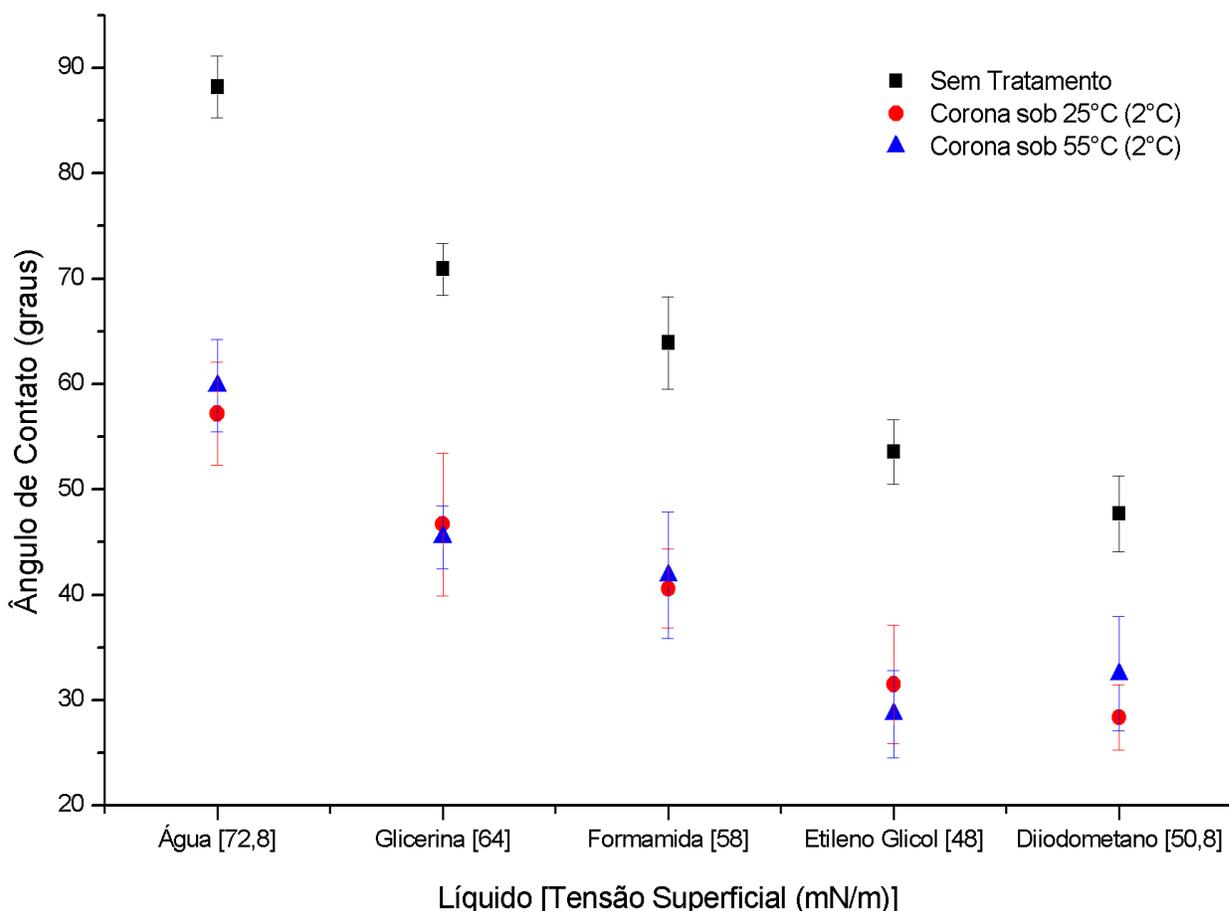


Fig. 4.13: Valores de ângulo de contato de diferentes líquidos sob as superfícies de filmes de PP.

A maior redução no θ foi observada quando o líquido de medida foi água correspondendo a uma redução de aproximadamente 30° em relação aos filmes não tratados. Ademais, observa-se que existe uma relação direta entre a tensão superficial do líquido e o valor do θ entre o líquido e a superfície do filme de PP. A promoção da molhabilidade ocorre possivelmente através da semelhança físico-química entre superfície do sólido e líquido de medida, logo, líquidos de baixa energia tendem a molhar mais superfícies de também baixa energia, como o caso do etileno glicol e a superfície dos filmes de PP. Todavia, menores θ foram observados para medidas realizadas com o diiodometano que apresenta γ_{LV} superior ao etileno glicol. Isso se deve possivelmente as forças de interação iônicas entre líquido e superfície do filme devido à presença do iodo.

Após modificação superficial por corona destes filmes sob temperatura ambiente, bem como, sob temperatura acima da ambiente não se observa influência da temperatura (Fig.4.13) para modificar os valores de θ dos filmes de PP obtidos através dos diferentes

líquidos estudados.

4.4.2 Tensão superficial Crítica (γ_c)

A partir dos valores de θ da Fig.4.13 foi possível obter a γ_c dos filmes de PP através da aproximação de Zisman representada na Fig.4.14 e a γ_c para diferentes sistemas de líquidos utilizados obtendo a Tab.4.5. Obtida por extrapolação, esta figura apresenta o cosseno dos valores de θ de filmes de PP após 10s de tratamento corona com 5mm de distância entre os eletrodos a fim de estimar a γ_c destes filmes em função da tensão superficial decrescente de diferentes líquidos sob diferentes condições de modificação por corona. Cossenos dos valores de θ de filmes de PP sem tratamento corona serviram como padrão de controle.

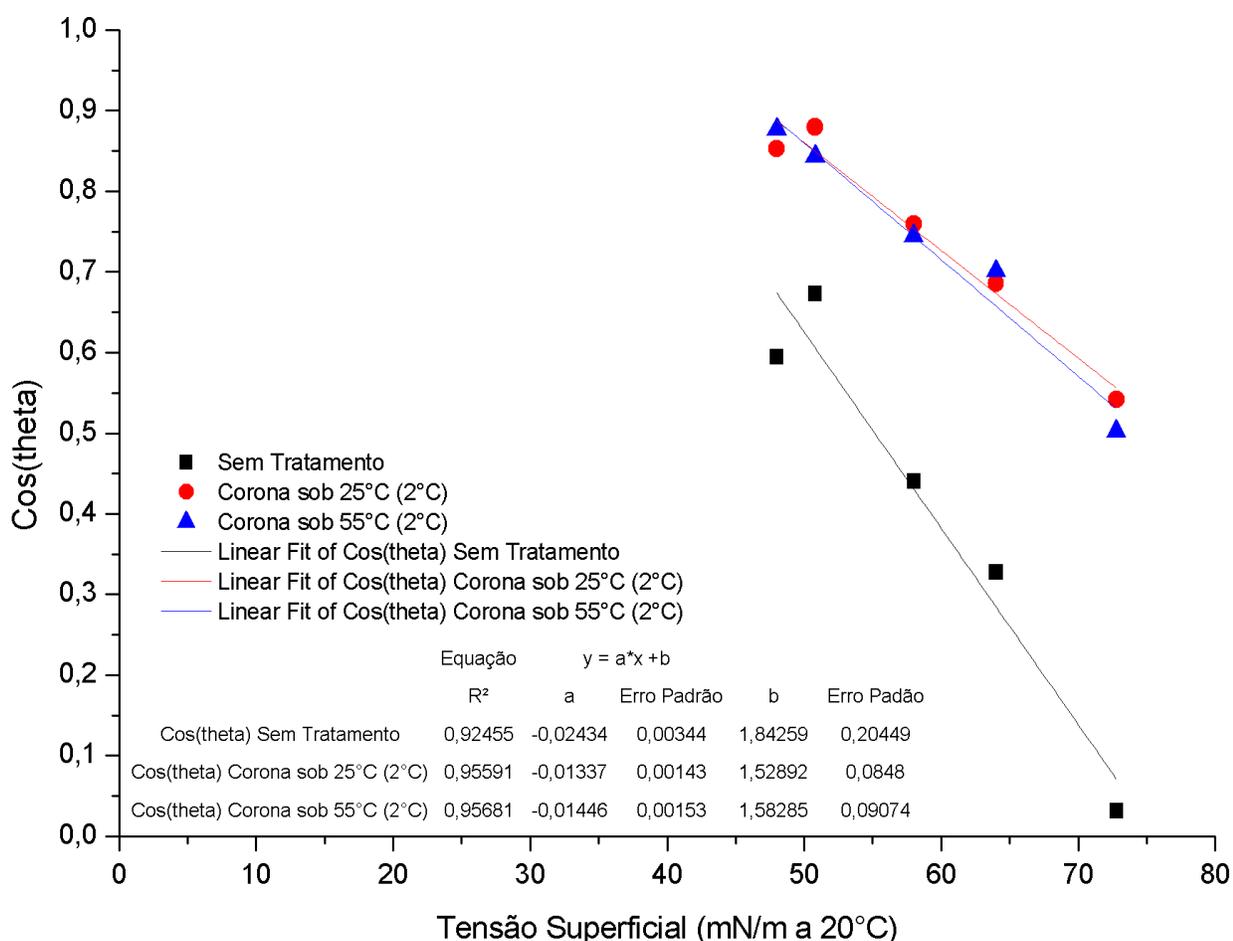


Fig. 4.14: Tensão superficial crítica de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

Filmes sem modificação por corona apresentam γ_c igual a $34,6mN/m$. Entretanto, após $10s$ de modificação sob temperatura ambiente e acima, o valor da γ_c dos filmes de PP aumentou para $39,6mN/m$ e $40,3mN/m$, respectivamente. Logo, conforme a Fig.4.14, pode-se inferir que a modificação por corona é eficaz em elevar a γ_c dos filmes de PP em aproximadamente 15%. Refletindo os valores de θ observados na Fig.4.13, não há diferença significativa entre a γ_c de filmes tratados em diferentes condições de temperatura ambiente. Zisman em seus estudos [41] obteve γ_c para o PE na ordem de $31mN/m$ a $20^\circ C$. Em filmes de resina epóxi não reticulados Abbasian *et al.* [42] observaram que o valor da γ_c não apresentou variação significativa entre as diferentes espessuras de filme apresentando aproximadamente $32mN/m$.

Tab. 4.5: Energia crítica determinada pela aproximação de Zisman para diferentes sistemas de líquidos.

Sistema de líquidos	γ_c (mN/m) a $23^\circ C \pm 3^\circ C$		
	Sem tratamento	Corona sob $25^\circ C \pm 2^\circ C$	Corona sob $55^\circ C \pm 2^\circ C$
AG-GL-FO-DI	39,2 ^{aA}	42,8 ^{bA}	41,2 ^{abA}
AG-GL-FO-EG	31,5 ^{aB}	37,3 ^{bB}	40,6 ^{cA}
GL-FO-DI-EG	30,6 ^{aB}	37,8 ^{bB}	36,9 ^{bB}
AG-FO-DI-EG	34,8 ^{aC}	39,8 ^{bB}	39,6 ^{bAB}
AG-GL-DI-EG	34,5 ^{aC}	39,3 ^{bB}	40,2 ^{bA}
AG-GL-FO-DI-EG	34,7 ^{aC}	39,5 ^{bB}	40,2 ^{bA}

AG = água; GL = Glicerina; FO = Formamida; DI = Diiodometano; EG = Etileno glicol
^{a,b,c} Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.; ^{A,B,C} Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa. Foi considerado um desvio padrão hipotético superior e inferior de $1mN/m$ entre as médias.

A partir da Tab.4.5 observa-se que independente do líquido de medida utilizado para determinar a γ_c existe variação significativa entre os valores da γ_c de filmes de PP antes e após tratamento por corona. Contudo, entre as diferentes temperaturas ambiente utilizadas neste estudo não foi observada diferença estatística, exceto para o sistema AG-GL-FO-EG (água, glicerina, formamida e etileno glicol) que diferiu significativamente entre as diferentes condições de corona. Quando é realizado o estudo de significância em uma mesma superfície, por exemplo, para filmes sem tratamento por corona observa-se nitidamente variação significativa entre os diferentes líquidos utilizados para determinar a γ_c . Transferindo a análise para as superfícies de filmes de PP tratados por corona sob temperatura ambiente e acima se observa também a variação significativa na γ_c quando

obtida através dos diferentes sistemas de líquidos.

A γ_c determinada pela aproximação de Zisman equivale à γ_{SV} [23], [45], [46]. Entretanto, a aproximação de Zisman é estritamente dependente do líquido empregado e, portanto, não possui validade universal [12], [23], [42], [45]. Assim, existe a possibilidade de obter diferentes valores da γ_c de um sólido dependendo de quais líquidos sejam utilizados.

4.4.3 Equação de estado (EE)

A partir de valores de θ de diferentes líquidos foi possível determinar a γ_{SV} de filmes de PP utilizando a EE. Assumindo valores iniciais para γ_{SV} e β ou γ_{SV} e β_1 para a Eq.2.8 ou Eq.2.9, respectivamente, e resolvendo tais equações através da análise de mínimos quadrados [40] obteve-se a Tab.4.6 a qual apresenta valores da γ_{SV} de filmes de PP após 10s de tratamento por descarga corona sob diferentes condições de temperatura ambiente. Filmes sem tratamento superficial serviram como padrão de controle.

Tab. 4.6: Energia Livre Superficial de filmes de PP determinada através da equação de estado (Eq.2.8) e da equação de estado modificada (Eq.2.9) sob diferentes condições de tratamento corona.

Tipo de tratamento corona	γ_{SV} (mN/m)	
	[Eq.2.8] ¹	[Eq.2.9] ²
Sem tratamento ³	17,1 ^{aA}	33,1 ^{bA}
Corona sob 25°C ± 2°C	39,7 ^{aB}	46,9 ^{bB}
Corona sob 55°C ± 2°C	39,0 ^{aB}	46,3 ^{bB}

$$^1 \beta = 1,247 \times 10^{-4} (m/mN)^2; ^2 \beta_1 = 1,057 \times 10^{-4} (m/mN)^2;$$

³ Filmes sem tratamento corona serviram como padrão de controle.; ^{a,b} Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.;

^{A,B} Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa. Foi considerado um desvio padrão hipotético superior e inferior de 1mN/m entre as médias.

Utilizando diferentes EE e medidas de θ de diferentes líquidos, a partir da resolução por mínimos quadrados, para determinar γ_{SV} constatou-se não haver reprodutibilidade dos resultados indicando que tais EE não são similares. A partir da Tab.4.6, observa-se que todos os valores de γ_{SV} obtidos pela Eq.2.8, são diferentes significativamente dos valores obtidos pela Eq.2.9 independente do tipo de modificação realizada no filme e que a γ_{SV} obtida através desta equação para filmes de PP sem modificação superficial é aproximadamente 17mN/m. Este valor está muito abaixo do determinado pela aproximação

de Zisman ($34,6mN/m$), como também, abaixo dos valores da γ_{SV} para filmes de PP reportados em literatura que podem variar entre $30mN/m$ e $40mN/m$ [1]–[3], [5], [10]–[14]. Logo, os valores da γ_{SV} determinados através da Eq.2.8 não são considerados aceitáveis para caracterizar superfícies de PP por não ser possível a obtenção de um bom ajuste desta equação aos valores previstos da γ_{SV} . A partir desta análise, infere-se que γ_{SV} para filmes de PP tende a não ser significativamente representada quando obtida através da Eq.2.8. Deste modo, a Eq.2.9, ou seja, a EE modificada será adotada para cálculo da energia livre superficial assumindo que as propriedades de molhabilidade e adesão serão melhor representadas por esta equação gerando valores aceitáveis para γ_{SV} antes e após modificação superficial por corona.

Valores da γ_{SV} a partir de medidas de θ apresentados na Fig.4.13 determinados através da Eq.2.9 (com β_1 igual a $1,057 \times 10^{-4} (m/mN)^2$) são reproduzidos na Tab.4.7. A partir desta, observa-se elevação em aproximadamente 37% nos valores da γ_{SV} dos filmes após tratamento por descarga corona, entretanto maior elevação da energia de superfície foi observada para a água e menor para o diiodometano, $18mN/m$ e $7mN/m$ respectivamente. Deste modo, para uma mesma superfície, a partir de estudos estatísticos de significância, foi constatado que existe uma variação significativa entre a γ_{SV} de filmes de PP quando determinada através da EE utilizando diferentes líquidos. Adicionalmente, para as diferentes superfícies estudadas (não tratadas e tratadas por corona sob diferentes condições), independente do líquido utilizado, a γ_{SV} obtida a partir de filmes sem tratamento por corona diferiu estatisticamente das γ_{SV} obtidas após modificação superficial. Além disso, não foi observada variação significativa entre as γ_{SV} obtidas pós-corona nas diferentes temperaturas ambiente estudadas. Assim, o processo de modificação adotado melhora as propriedades de molhabilidade e adesão dos filmes de PP por elevar a energia de superfície de $33,4mN/m \pm 2,7mN/m$ para $45,9mN/m \pm 2,9mN/m$ quando determinadas através da EE.

A obtenção de valores variados da γ_{SV} para as diferentes equações de estado utilizadas, bem como, para os diferentes líquidos empregados contradizem as afirmações propostas por Kwok e Neumann [40] que atestam que a γ_{SV} é constante, para uma mesma superfície sólida, quando determinada através das diferentes equações de estado ou de outras formulações que sejam capazes de descrever a tendência experimental dos θ independentemente de quais líquidos sejam utilizados para estudo.

Tab. 4.7: Energia livre superficial de filmes de PP determinada através da equação de estado modificada (Eq.2.9) antes e após tratamento corona sob temperatura ambiente e acima.

Líquido	γ_{SV}^1 (mN/m)		
	Sem tratamento ²	Corona sob $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$	Corona sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$
Água	29,9 ^{aA}	48,9 ^{bA}	47,3 ^{bA}
Glicerina	34,3 ^{aB}	47,8 ^{bAB}	48,6 ^{bA}
Formamida	34,0 ^{aB}	46,2 ^{bA}	45,4 ^{bAB}
Diiodometano	37,0 ^{aBC}	45,1 ^{bAB}	43,5 ^{bB}
Etileno glicol	32,1 ^{aAB}	41,4 ^{bB}	42,5 ^{bB}
Média	$33,4 \pm 2,7$ ^{aB}	$45,9 \pm 2,9$ ^{bAB}	$45,5 \pm 2,57$ ^{bAB}

¹ $\beta_1 = 1,057 \times 10^{-4} (m/mN)^2$; ² Filmes sem tratamento serviram como padrão de controle.; ^{a,b} Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.; ^{A,B,C} Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.; Índices iguais não representam variação significativa.; Foi considerado um desvio padrão hipotético superior e inferior de $1mN/m$ entre as médias.

4.4.4 Aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG)

A dependência dos valores de θ utilizando água, formamida e diiodometano em função do tempo de corona para filmes de PP em ambos os tratamentos superficiais (sob temperatura ambiente e acima) é mostrada na Fig.4.15 e a dependência da γ_{SV} e de suas componentes (γ_{SV}^{LW} e γ_{SV}^{AB}) determinadas pela aproximação de VCG em função do tempo de tratamento é mostrada na Fig.4.16.

Observa-se através da Fig.4.15 que o tratamento corona reduz os valores de θ nos diferentes líquidos utilizados indicando melhoria na molhabilidade e promoção da adesão, dentre os quais, menores valores foram observados para θ medidos por diiodometano. Após 10s de modificação, não foram observadas alterações significativas nos valores de θ possivelmente devido à saturação da oxidação superficial. Além disso, não foram observadas diferenças significativas em medidas de θ quando realizadas em filmes após modificação nas diferentes condições de temperatura.

De acordo com os resultados apresentados na Fig.4.16, observa-se elevação dos valores da γ_{SV} , bem como, das componentes dispersiva (γ_{SV}^{LW}) e polar (γ_{SV}^{AB}) dos filmes de PP com a evolução do tempo de tratamento corona. Estes alcançaram um valor máximo após 10s de modificação e, depois disso, o tratamento não acarretou em mudanças na energia de superfície e nem em suas componentes. Isso sugere que o tratamento rea-

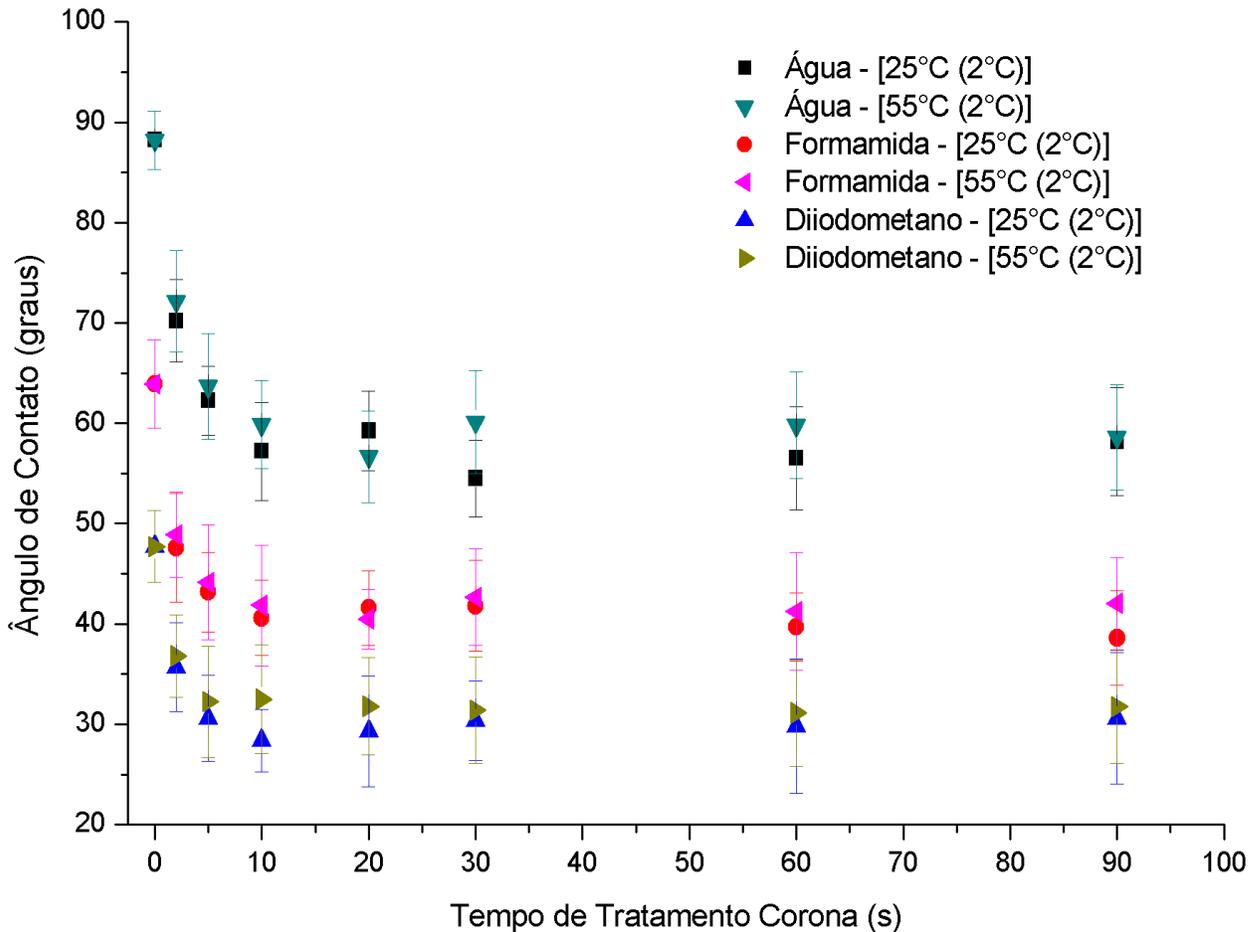


Fig. 4.15: Variações de ângulo de contato sob a superfície de filmes de PP em função do tempo de tratamento corona para diferentes líquidos.

lizado por descarga corona aliado a maiores tempos de modificação promove melhorias nas propriedades de molhabilidade e adesão (observado na diminuição dos valores de θ para água, formamida e diiodometano apresentados na Fig.4.15). No entanto, o tratamento por corona não apresentou influência em elevar a γ_{SV} em função das diferentes temperaturas estudadas.

Neste trabalho, filmes de PP sem tratamento superficial apresentaram energia de superfície determinada pela aproximação de VCG igual a $36,9mN/m$ que corresponde a valores observados por outros autores [5], [12]–[14]. Além disso, através dos diferentes métodos utilizados neste estudo o valor da γ_{SV} dos filmes de PP sem modificação são equivalentes e reprodutivos correspondendo, respectivamente, a $33,4mN/m$ e $34,6mN/m$ quando determinados pela Equação de estado e pela aproximação de Zisman.

Após modificação superficial por corona, a γ_{SV} variou aproximadamente $11mN/m$ chegando a $47,85mN/m \pm 2,3mN/m$ representando elevação em 30%. A γ_{AB}^{LW} foi sub-

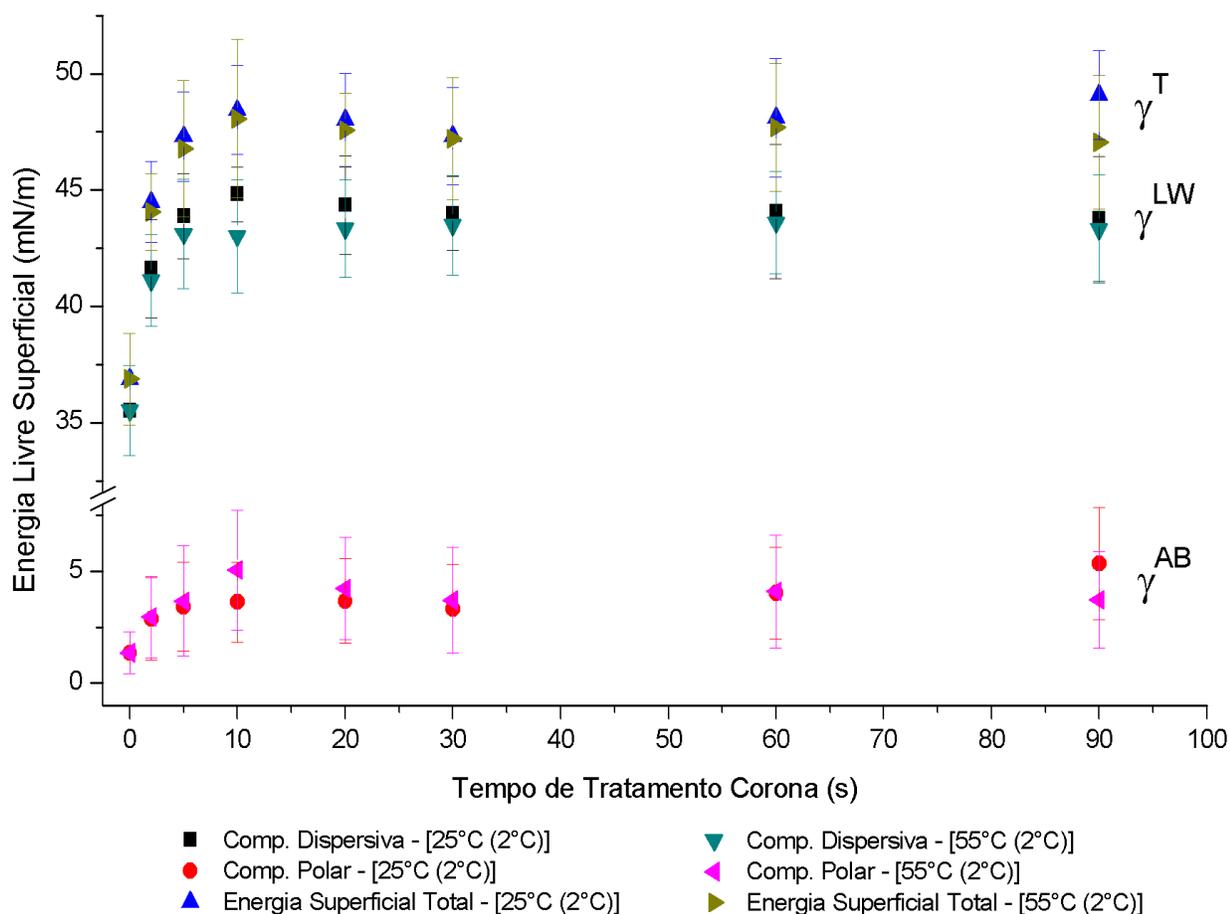


Fig. 4.16: Variações da energia livre superficial e de suas componentes de filmes de PP determinados através da aproximação de VCG após descarga corona.

tancialmente maior que γ_{SV}^{AB} e em ambas as componentes não foi observada variação dos seus valores com a evolução do tempo de tratamento sem distinção da temperatura ambiente utilizada durante os ensaios. A mesma tendência para outros polímeros similares também foi observada, ou seja, a γ_{AB}^{LW} é normalmente maior que a γ_{SV}^{AB} e, adicionalmente, a γ_{SV}^- é consideravelmente maior que a γ_{SV}^+ [14], [17], [23], [24], [42].

Alguns autores também reportam a elevação da γ_{SV} após modificação superficial. A γ_{SV} de PE e PP após 7s de tratamento em descarga luminescente sob pressão atmosférica de nitrogênio foi, respectivamente, $54mN/m$ e $53mN/m$ com θ para água, formamida e diiodometano de 40° , 22° e 40° para o PE e 42° , 31° e 49° para o PP [14]. Também utilizando descarga luminescente, Kumar *et al.* [35] observaram que a superfície de PP após 35s descarga com 5W de potência foi $60mN/m$.

Aparentemente discreta, a elevação da γ_{SV}^{AB} é superior a 300% após modificação por corona. Alguns autores [23], [30], [32], [35], [55] reportam que a elevação da energia

superficial é especialmente devido ao aumento da γ_{SV}^{AB} sugerindo que as superfícies pós-tratamento contêm elevado número de grupos polares hidrofílicos. Utilizando descarga luminescente sob nitrogênio Sira *et al.* [14] observaram que a γ_{SV}^{AB} alcançou valor máximo em $13mN/m$ para PE e $7mN/m$ para PP após $7s$ de tratamento.

A componente γ_{SV}^{AB} da energia livre superficial pode ser decomposta nos parâmetros ácido receptor de elétrons (γ_{SV}^+) e básico doador de elétrons (γ_{SV}^-) segundo a Eq.2.20. A Fig.4.17 apresenta valores desses parâmetros de filmes de PP após descarga corona sob diferentes temperaturas.

O valor do γ_{SV}^+ na energia livre superficial não foi alterado após $90s$ de modificação, bem como, não apresentou mudanças em filmes tratados sob temperatura ambiente e acima. Em ambos os casos, γ_{SV}^+ exibiu um valor muito baixo antes da modificação por corona ($0,31mN/m \pm 0,28mN/m$), como também, após $90s$ de modificação sob temperatura ambiente e acima $0,30mN/m \pm 0,29mN/m$ e $0,38mN/m \pm 0,44mN/m$, respectivamente. Atesta-se que γ_{SV}^+ não é influenciado pela modificação superficial através de descarga corona, uma vez que a γ_{SV} aumentou com o decorrer do tratamento e este não.

Alguns autores informam que o parâmetro γ_{SV}^+ receptor de elétrons não têm papel significativo em determinar hidrofobicidade ou hidrofiliidade de um substrato. Em vez disso, o parâmetro γ_{SV}^- doador de elétrons é que determina a natureza da superfície [49].

Em estudos com PEBD não são observadas diferenças nos valores do γ_{SV}^+ entre as amostras exibindo um valor muito baixo a após tratamento por corona ($\gamma_{SV}^+ = 0,13mN/m$) [10]. Nenhuma alteração do γ_{SV}^+ foi observada em amostras originais e modificadas de policarbonato (PC) e PP solidificadas em diferentes superfícies [12]. Para amostras de PE e PP tratados em descarga luminescente sob pressão atmosférica de nitrogênio, γ_{SV}^+ apresenta valor aproximadamente $0mN/m$ sem que sejam observadas variações em função do tempo de modificação, como também, em função da densidade de potência aplicada [14].

A elevação da componente polar em filmes de PP pós-corona é devido ao aumento do γ_{SV}^- . Através dos resultados mostrados na Fig.4.17, pode ser visto que os valores do γ_{SV}^+ dos filmes de PP são menores e inalterados quando comparados aos valores do γ_{SV}^- . Contudo, existe uma diferença significativa entre os valores dos doadores de elétrons e sua variação vai de aproximadamente $2,8mN/m \pm 1,9 mN/m$ para filmes de PP sem modificação a $20,4mN/m \pm 6,6mN/m$ para filmes modificados após $10s$ de descarga corona ($21,2mN/m \pm 6,4mN/m$ e $19,6mN/m \pm 6,8mN/m$) para corona sob temperatura ambiente e acima, respectivamente) enquanto γ_{SV}^+ continua inalterado. Essa elevação no poder de polaridade superficial originária do γ_{AB}^- supera 700% após tratamento por corona. Alguns autores corroboram que a elevação da componente polar

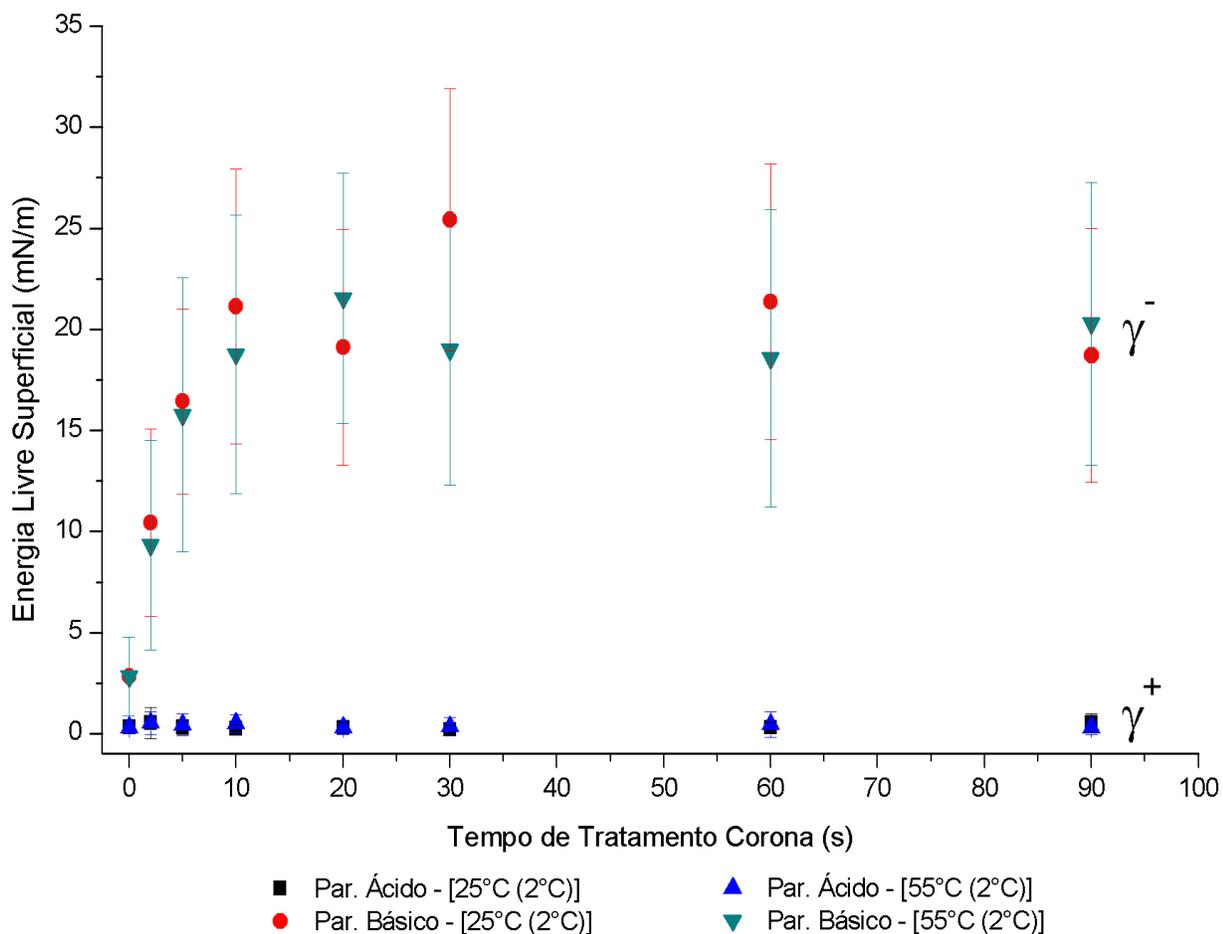


Fig. 4.17: Variações dos parâmetros ácido e básico de filmes de PP determinados através da aproximação de VCG após descarga corona.

é devido apenas ao aumento do parâmetro básico [14], [23], [49], [50] e que a polaridade superficial aumentada fortalece as interações moleculares entre substratos e, portanto, há um aumento na força de adesão, como também, promove maior espalhamento do adesivo no substrato devido melhoria na propriedade de molhabilidade [17].

Os valores do γ_{SV}^- encontrados para amostras de filmes de PP nestes estudos estão de acordo com os encontrados por alguns pesquisadores em diferentes materiais analisados. Assim sendo, o valor do γ_{SV}^- nas superfícies de PE e PP após tratamento por descarga luminescente sob pressão atmosférica sob nitrogênio é aproximadamente a $24mN/m$ e $25mN/m$, respectivamente [14]. Bem como, para superfícies de PEBD após tratamento por descarga corona, γ_{SV}^- é aproximadamente $25mN/m$ [10].

4.4.5 Comparação entre as aproximações de determinação da energia livre superficial

A Fig.4.18 e Tab.4.8 apresentam a γ_{SV} dos filmes de PP em função dos diferentes métodos de determinação utilizando os valores de θ entre água, glicerina e diiodometano e a superfície dos filmes de PP.

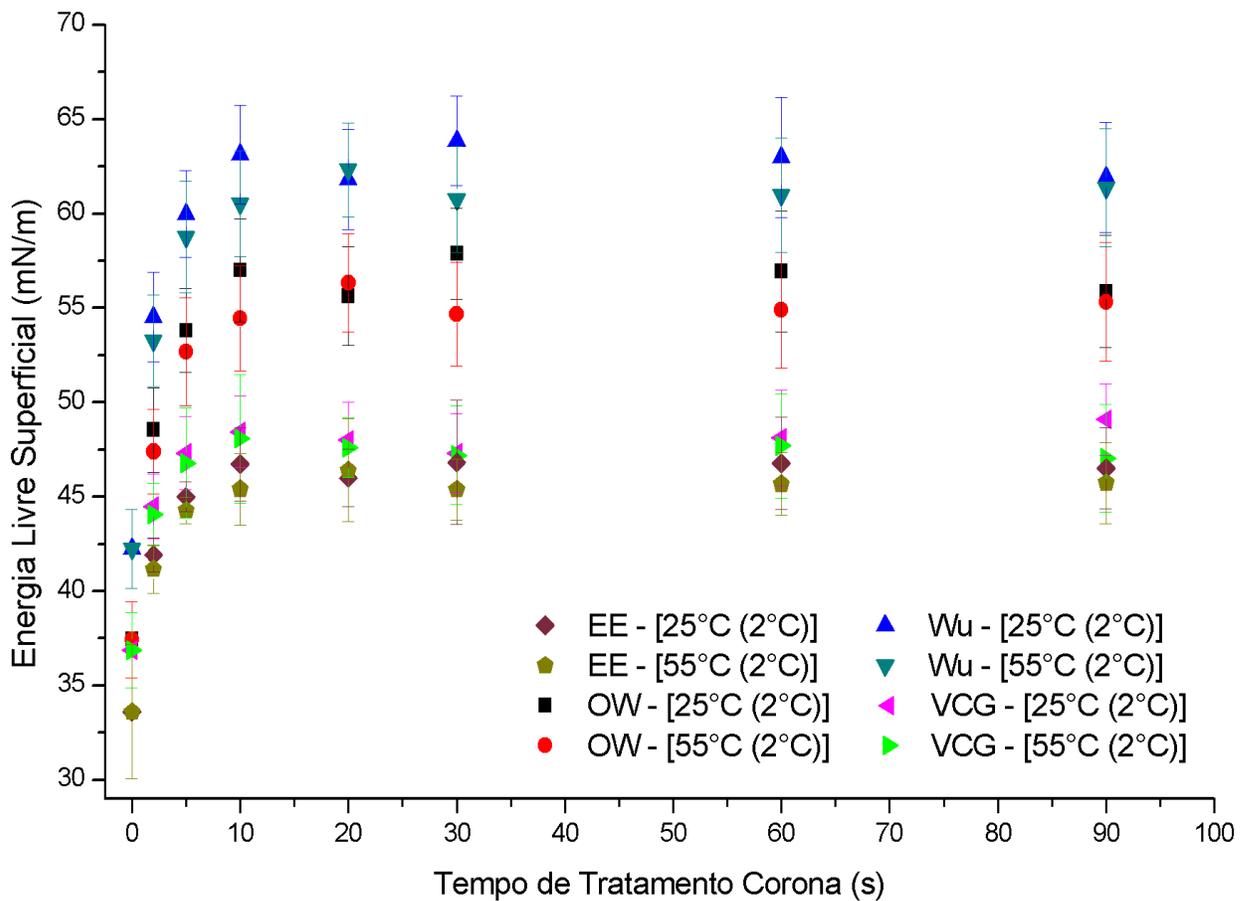


Fig. 4.18: Energia livre superficial de filmes de PP em função dos diferentes métodos de determinação.

Maiores valores da γ_{SV} dos filmes de PP foram obtidos através da aproximação de Wu após 10s de modificação por corona ($61,95mN/m$) e menores valores da γ_{SV} foram obtidos através da aproximação de Zisman ($39,85mN/m$). Todos os valores de γ_{SV} determinados pelas diferentes aproximações apresentaram diferenças significativas entre si, exceto para as γ_{SV} determinadas pela EE e pela aproximação VCG que são estatisticamente semelhantes.

Tab. 4.8: Energia livre superficial de filmes de PP em função das diferentes aproximações de determinação.

Corona	γ_{SV} (mN/m)				
	Zisman	EE	OW	Wu	VCG
Sem tratamento	34,6 ± 3,1 ^a	33,4 ± 2,7 ^a	37,4 ± 2,0 ^{ab}	42,2 ± 2,1 ^b	36,9 ± 2,0 ^{ab}
25°C ± 2°C ¹	39,6 ± 1,8 ^a	45,9 ± 2,9 ^b	56,7 ± 2,8 ^c	62,7 ± 2,7 ^d	48,2 ± 2,1 ^b
55°C ± 2°C ¹	40,3 ± 1,9 ^a	45,5 ± 2,6 ^b	55,1 ± 2,9 ^c	61,2 ± 2,8 ^d	47,5 ± 2,6 ^b

¹ Filmes de PP modificados por corona após 10s de tratamento com distância entre eletrodos de 5mm. Os líquidos utilizados para determinar γ_{SV} foram água, glicerina e diiodometano.;
^{a,b,c,d} Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa.;

Correlacionando as aproximações de OW, Wu e VCG, aponta-se que o valor das γ_{SV}^p das aproximações de OW e Wu após tratamento corona de filmes de PP (12,15mN/m e 17,95mN/m, respectivamente) não são correspondentes aos valores observados do θ porque, segundo Gindl *et al.* [23], as medidas de θ deveriam ter valores menores devido a elevada γ_{SV} obtida. Para a aproximação de VCG, foi observado que a componente polar, isto é, γ_{SV}^{AB} reproduz a contribuição do caráter ácido e básico através da superfície correspondendo mais adequadamente aos valores encontrados para o θ indicando que esta aproximação reproduz mais adequadamente a superfície química dos filmes de PP antes e após tratamento.

Em relação à determinação da energia livre superficial não existe um consenso geral sobre qual o método mais correto para sua avaliação [23] especialmente quando são avaliadas as duas grandes vertentes da termodinâmica de superfícies: a teoria da equação de estado e a teoria das componentes da energia superficial. Desta forma, este presente estudo também não possui o objetivo de elucidá-la. No entanto, o modelo de interação ácido/base de Lewis correspondendo à aproximação de VCG possui uma vantagem por prever uma informação adicional em termos dos parâmetros ácido e básico sendo amplamente utilizada com sucesso para esclarecer propriedades de revestimentos em polímeros.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

- A configuração e a qualidade funcional do sistema corona empregado neste estudo foram apropriados sendo possível a modificação dos filmes de PP sem substanciais danos aos filmes após modificação.
- Observa-se influência significativa do tratamento corona a fim de elevar a energia de superfície dos filmes de PP através do decréscimo dos valores de ângulo de contato entre a amostra e a gota d'água até 10s de tratamento. Assim, a propriedade hidrofílica da superfície de PP após tratamento corona pode ser melhorada através da implantação de grupos funcionais polares na superfície do PP.
- Dentre os parâmetros e condições estudados, observou-se influência significativa da distância intereletrodos e do tempo de tratamento corona para promover melhorias nas propriedades de molhabilidade destes filmes. Entretanto, não foi observada influência da temperatura para modificar os valores de ângulo de contato, bem como, a energia de superfície dos filmes de PP.
- Alterações na topografia dos filmes de PP foram observadas após tratamento por descarga corona através da formação de grânulos, depressões, eriçamento e protuberâncias na superfície destes.
- Após 10s de descarga corona a energia livre superficial dos filmes de PP variou aproximadamente de $36,9mN/m$ para $47,9mN/m$ em filmes sem tratamento superficial e tratados por descarga corona, respectivamente, quando se utilizou a aproximação de van Oss/ Chaudhury/ Good (VCG).

- As aproximações de Zisman, OW e Wu desviaram claramente do valor da γ_{SV} quando determinadas pela EE e aproximação de VCG. Além disso, a aproximação de Zisman e a EE não são indicadas para determinar a γ_{SV} por não serem aproximações consideradas universalmente válidas.
- A aproximação de VCG apresenta com maiores detalhes a química de superfície por levar em consideração a propriedade de troca eletrônica da superfície a partir de γ_{SV}^{AB} sendo extensamente utilizada para cálculo de γ_{SV} .

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção de nova fonte de descargas elétricas a fim de estudar novos parâmetros operacionais, ampliar a aplicação e uso de descargas elétricas industrialmente e propor novas aplicações deste processo haja vista seu baixo custo, fácil aplicação e geração quase nula de resíduos.
- Estudo de novas configurações e novos parâmetros operacionais em descarga corona com o intuito de encontrar uma configuração operacional adequada para modificação superficial a fim de evitar a geração de danos (modificação topográfica irregular, esbranquiçamento, amolecimento, enrugamento e perfuração) e aumentar a possibilidade de aplicação da descarga corona industrialmente e expandir a utilização do processo.
- Realizar testes de impressão, revestimento e metalização nos filmes de PP após modificação por descarga corona levando em consideração a elevação da energia livre superficial em mais de $10mN/m$.
- Aplicação do estudo de termodinâmica de superfícies a novos materiais com o objetivo de elucidar questões em estudos de engenharia de superfícies como fenômenos de transporte de massa, surfactantes e biosurfactantes, super hidrofilidade, super hidrofobicidade (superfícies auto-limpantes), encapsuladores e condutividade superficial.

Referências Bibliográficas

- [1] NOVÁK, I.; POLLÁK, V.; CHODÁK, I. Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma. *Plasma Processes and Polymers*, v.3, p.355–364, 2006.
- [2] DE GEYTER, N.; MORENT, R.; LEYS, C. Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR/FT-IR spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, v.40, p.608–611, 2008.
- [3] PASCUAL, M.; BALART, R.; SÁNCHEZ, L.; FENOLLAR, O.; CALVO, O. Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface. *Journal of Materials Science*, v.43, p.4901–4909, 2008.
- [4] WANG, K.; WANG, W.; YANG, D.; HUO, Y.; WANG, D. Surface modification of polypropylene non-woven fabric atmospheric nitrogen dielectric barrier plasma., *Applied Surface Science*, v.256, p.6859–6864, 2010.
- [5] LEROUX, F.; CAMPAGNE, C.; PERWUELZ, A.; GENGEMBRE, L. Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.328, p.412–420, 2008.
- [6] CARNEIRO, M. P. *Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona*. 2001, 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP.

- [7] SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. 2002, 112p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP.
- [8] ALVES, A. J. **Estudo dos efeitos do tratamento corona em superfícies de filmes EPDM/PP através de medidas de ângulo de contato**. 2003, 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP.
- [9] **Analysis of polymers by ATR/FT-IR spectroscopy: Application note – 0603**. MIRacle ATR, Product data sheet, PIKE Technologies, USA, p.1–2, 2005.
- [10] MESIC, B.; LESTELIUS, M.; ENGSTROM, G. Influence of corona treatment decay on print quality in water-borne flexographic printing of low-density polyethylene-coated paperboard. **Packaging Technology and Science**. v.19, p.61–70, 2006.
- [11] MAZZOLA, L.; BEMPORAD, E.; CARASSITI, F. Flame treatment on plastic: A new surface free energy statical prediction model and characterization of treated surfaces. **Applied Surface Science**. 2010), doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.064.
- [12] CHIBOWSKI, E.; TERPILOWSKI, K. Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces. **Applied Surface Science**. v.256, p.1573–1581, 2009.
- [13] LEWIN, M.; MEY-MAROM, A.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. **Polymers for Advanced Technologies**. v.16, p.429–441, 2005.
- [14] SIRA, M.; TRUNEC, D.; STAHEL, P.; BURSIKOVA, V.; NAVRATIL, Z.; BURSIK, J. Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.38, p.621–627, 2005.

- [15] JONES, V.; STROBEL, M.; PROKOSCH, M. J. Development of Poly(propylene) surface topography during corona treatment. *Plasma Processes and Polymers* v.2, p.547–553, 2005.
- [16] O'HARE, L.-A.; LEADLEY, S.; PARBHOO, B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. *Surface and Interface Analysis*. v.33, p.335–342, 2002.
- [17] AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*. v.34, p.948–968, 2009.
- [18] XU, L.; FANG, Z.; SONG, P.; PENG, M. Effects of corona discharge on the surface structure, morphology and properties of multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. v.256, n.6447–6453, 2010.
- [19] DEBNATH, S.; RANADE, R.; WUNDER, S. L.; BARAN, G. R.; ZHANG, J.; FISHER, E. R. Chemical surface treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene for improved adhesion to methacrylate resins. *Journal of Applied Polymer Science*. v.96, p.1564–1572, 2005.
- [20] TANAHASHI, M.; YAO, T.; KOKUBO, T.; MINODA, M.; MIYAMOTO, T.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T. Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: improvement in adhesion to substrate by HCl treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. v.6, p319–326, 1995.
- [21] BEHOLZ, L. G.; ARONSON, C. L.; ZAND, A. Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media. *Polymer*. v.46, n.13, p.4604–4613, 2005.
- [22] KWON, O.-J.; TANG, S.; MYUNG, S.-W.; LU, N.; CHOI, H.-S. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma. *Surface and Coatings Technology*. v.192, p.1–10, 2005.

- [23] GINDL, M.; SINN, G.; GINDL, W.; REITERER, A.; TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.181, p.279–287, 2001.
- [24] BIRESAW, G.; CARRIERE, C. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. v.39, p.920–930, 2001.
- [25] BOSCHMANS, B.; VANNESTE, M.; RUYS, L.; TEMMERMAN, E.; LEYS, C.; VAECK, L. V. Static secondary ion mass spectrometry (S–SIMS) analysis of atmospheric plasma treated polypropylene films. *Applied Surface Science*. v.252, n.19, p.6660–6663, 2006.
- [26] KWON, O. J.; MYUNG, S. W.; LEE, C. S., CHOI, H. S. Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O_2) atmospheric pressure plasma. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.295, p.409–416, 2006.
- [27] ANTAO, D. S.; STAACK, D. A.; FRIDMAN, A.; FAROUK, B. Atmospheric pressure dc corona discharges: operating regimes and potential applications. *Plasma Sources Science and Technology*. v.18, p.035016 (11p.), 2009.
- [28] BRZEZINSKI, S.; POLOWINSKI, S.; KOWALCZYK, D.; KARBOWNIK, I.; MALINOWSKA, G. Effect of the corona discharge treatment of polyester fabrics on their adhesive properties. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. v.17, n.4, p.98–102, 2009.
- [29] AKISHEV, Y.; GRUSHIN, M.; KOCHETOV, I.; KARAL'NIK, V.; NAPARTOVICH, A.; TRUSHKIN, N. Negative corona, glow and spark discharges in ambient air and transitions between them. *Plasma Sources Science and Technology*. v.14, p.S18–S25, 2005.

- [30] FANG, Z.; XIE, X.; LI, J.; YANG, H.; QIU, Y.; KUFFEL, E. Comparison of surface modification of polypropylene film by filamentary DBD at atmospheric pressure and homogeneous DBD at medium pressure in air. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v.42, p.085204 (9p.), 2009.
- [31] GIORDANO, J. B. *Tratamento corona sobre superfícies têxteis*. 2007, 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP.
- [32] BRZEZINSKI, S.; ZENKIEWICZ, M.; POLOWINSKI, S.; KOWALCZYK, D.; KARBOWNIK, I.; LUTOMIRSKI, S.; MALINOWSKA, G. Application of corona discharge to modify the surface layer of polyester textiles. *Polimery*. v.54, n.7–8, p.552–558, 2009.
- [33] JARIYABOON, M.; MOLLER, P.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; IN, S. I.; CHORKENDORFF, I.; AMBAT, R. The effect of atmospheric corona treatment on AA1050 aluminium. *Corrosion Science*. v.52, p.2155–2163, 2010.
- [34] GRILLO, D. C.; CANEVAROLO, S. V.; CÁCERES, C. A. Efeito do tratamento corona positivo e negativo na oxidação superficial do polietileno. São Carlos. *8ª Jornada Científica e Tecnológica da UFScar*. In: Anais..., v.5, p.559, 2009.
- [35] KUMAR, R.; SINGH, R. K.; KUMAR, M.; BARTH WAL, S. K. Effect of DC glow discharge treatment on the surface energy and surface resistivity of thin film of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. v.104, p.767–772, 2007.
- [36] HAJI, K.; ZHU, Y.; OTSUBO, M.; HONDA, C. Surface modification of silicone rubber after corona exposure. *Plasma Processes and Polymers*. v.4, p.S1075–S1080, 2007.
- [37] HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*. v.39, n.10, p.1991–1998, 1998.

- [38] SINÉZIO, J. C. C. ***Novo triodo corona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF***. 1990, 102f. Tese Doutorado em Física e Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo, USP–São Carlos, SP.
- [39] AHADIAN, S.; MORADIAN, S.; TEHRAN, M. A. Assessing the equation of state and comparing it with other relationships used for determining the surface tension of solids. ***Applied Surface Science***. v.256, p.1983–1991, 2010.
- [40] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***. v.161, p.31–48, 2000.
- [41] ZISMAN, W. A. ***Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution***. Washington: Advances in Chemistry, Cap.1: Contact angle, wettability and adhesion, Series 43, p.1–51, 1964.
- [42] ABBASIAN, A.; GHAFFARIAN, S. R.; MOHAMMADI, N.; FALLAHI, D. Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films. ***Journal of Applied Polymer Science***. v.93, p.1972–1980, 2004.
- [43] VAN OSS, C. J.; CHAUDHURY, M. K.; GOOD, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. ***Chemical Reviews***. v.88, n.6, p.927–941, 1988.
- [44] FOWKES, F. M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. ***The Journal of Physical Chemistry***. v.66, p.382, 1962.
- [45] OWENS, D. K.; WENDT, R. C.; Estimation of the surface free energy of polymers. ***Journal of Applied Polymer Science***. v.13, p.1741–1747, 1969.

- [46] WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. ***Journal of Polymer Science: Part C***. v.34, p.19–30, 1971.
- [47] VAN OSS, C. J.; GOOD, R. J.; CHAUDHURY, M. K. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. ***Langmuir***. v.4, n.4, p.884–891, 1988.
- [48] ERBIL, H. Y.; HAZER, B. Surface free energy analysis of polystyrene-poly(β -hydroxynonanoate) graft copolymers. ***Journal of Applied Polymer Science***. v.60, p.1313–1320, 1996.
- [49] FARAHAHAT, M.; HIRAJIMA, T.; SASAKI, K. Adhesion of *Ferroplasma acidiphilum* onto pyrite calculated from the extended DVLO theory using the van Oss-Good-Chaudhury approach. ***Journal of Colloid and Interface Science***. v.349, p.594–601, 2010.
- [50] GIESE, R. F.; WU, W.; VAN OSS, C. J. Surface and electrokinetic properties of clays and other mineral particles, untreated and treated with organic or inorganic cations. ***Journal of Dispersion Science and Technology***. v.17, n.5, p.527–547, 1996.
- [51] VAN OSS, C. J.; GIESE, R. F. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. ***Clays and Clay Minerals***. v.43, p.474–477, 1995.
- [52] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. ***Caracterização de polímeros: Determinação do peso molecular e análise térmica***. Rio de Janeiro: Ed. e-papers, 2001.
- [53] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. ***Identificação espectrométrica de compostos orgânicos***. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 7ª ed., 2007.
- [54] CANEVAROLO JR., S. V. ***Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros***. São Paulo: Ed. Artileber, 280p. 2002.

- [55] COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES JUNIOR, C; BEZERRA, C. M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Revista Matéria**. v.13, n.1, p.65–67, 2008.
- [56] WANG, C.; HE, X. Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. **Surface & Coatings Technology**. v.201, p.3377–3384, 2006.
- [57] SEEBOCK, R.; ESROM, H.; CHARBONNIER, M.; ROMAND, M.; KOGELSCHATZ, U. Surface modification of polyimide using dielectric barrier discharge treatment. **Surface and Coatings Technology**. v.142-144, p.455–459, 2001.
- [58] BORCIA, G.; ANDERSON, C. A.; BROWN, N. M. D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I. **Applied Surface Science**. v.221, p.203–214, 2004.

Apêndice A

PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE PP ANTES E APÓS TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

Com o objetivo de observar influência das modificações superficiais promovidas pela descarga corona sob diferentes temperaturas ambiente nas propriedades mecânicas dos filmes de PP, estes foram submetidos a ensaios de tração conforme ASTM D 882-10 obtendo-se a curva de tensão (N/mm^2) em função da deformação elástica (%) representada na Fig.A.1. Nesta, as propriedades mecânicas dos filmes de PP (Módulo elástico ou módulo de Young [E], Tensão no escoamento [$\sigma_{escoamento}$], Tensão máxima na ruptura [$\sigma_{Max\ Rup}$] e Deformação elástica na ruptura [ϵ_{Rup}]) são representadas.

A Tab.A.1 apresenta os valores das propriedades mecânicas de filmes de PP após tratamento por descarga corona com distância entre eletrodos de $5mm$ após $30s$ e $90s$ de modificação sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) e acima ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). Filmes sem modificação superficial serviram como padrão de controle. A partir desta observa-se que não há diferença significativa entre os diferentes tratamentos a fim de alterar as propriedades mecânicas dos filmes de PP após modificação por corona indicando que tal tratamento possui caráter superficial não alterando suas propriedades de volume.

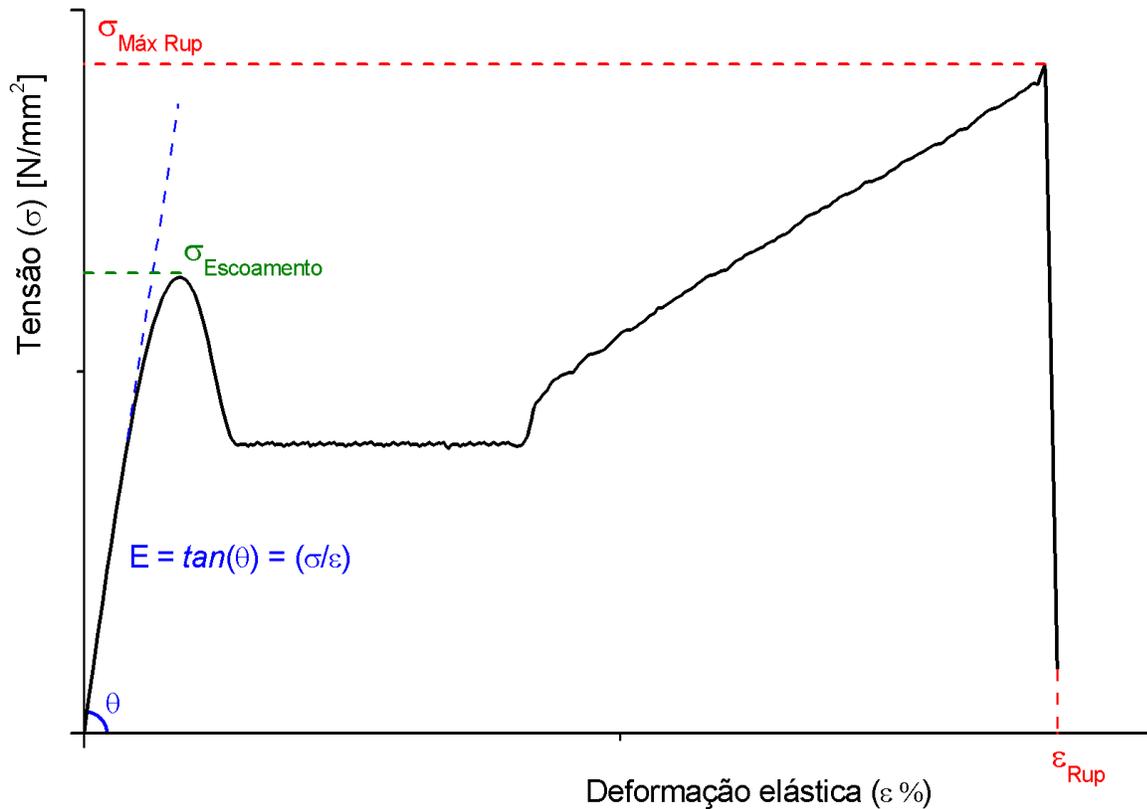


Fig. A.1: Curva ilustrativa de tensão em função da deformação elástica de filmes de PP antes e após tratamento por descarga corona.

Tab. A.1: Propriedades mecânicas de filmes de PP após diferentes tratamentos superficiais submetidos ao ensaio de tração.

Tipo de tratamento corona	E [MPa]	$\sigma_{\text{escoamento}}$ [MPa]	$\sigma_{\text{Max Rup}}$ [MPa]	ϵ_{Rup} [%]
Sem tratamento ¹	$3,6 \pm 0,7^A$	22 ± 2^A	44 ± 3^A	877 ± 37^A
$25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C} - 30\text{s}$	$3,8 \pm 0,6^A$	21 ± 1^A	43 ± 2^A	760 ± 71^{AB}
$25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C} - 90\text{s}$	$3,7 \pm 0,7^A$	23 ± 1^A	45 ± 2^A	822 ± 38^{AB}
$55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C} - 30\text{s}$	$4,6 \pm 1,1^A$	23 ± 3^A	44 ± 3^A	736 ± 87^B
$55^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C} - 90\text{s}$	$4,4 \pm 0,2^A$	23 ± 1^A	47 ± 5^A	867 ± 72^A

¹ Filmes sem tratamento serviram como padrão de controle.; ^{A,B} Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa.

Apêndice B

REPRESENTAÇÃO ESPACIAL E SUPERFÍCIE 3D DOS VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO DE FILMES DE PP APÓS TRATAMENTO POR DESGARGA CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

A Fig.B.1 apresenta a representação espacial dos valores de θ dos filmes de PP após modificação por descarga corona sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) e acima ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) em função da distância entre os eletrodos e o tempo de tratamento. A partir da Fig.B.1-A observa-se que menores valores de θ são obtidos quando menores distâncias entre os eletrodos são empregadas ($3mm$). Além disso, tempos de descarga corona elevados tendem a diminuir os valores de θ sobretudo quando maiores distâncias entre os eletrodos são utilizadas. Neste caso, para distanciamento de $5mm$ uma variação de 62° para 58° é observada quando filmes de PP são modificados após $5s$ e $25s$, respectivamente. Por fim, para menores distâncias intereletrodos não foi observada influência do tempo de tratamento em alterar os valores de θ . Uma distribuição espacial dos valores de θ é apresentada na Fig.B.1-B onde pode ser observada a variação do θ em função da variação dos parâmetros estudados.

REPRESENTAÇÃO ESPACIAL E SUPERFÍCIE 3D DOS VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO DE FILMES DE PP APÓS TRATAMENTO POR DESGARGA CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

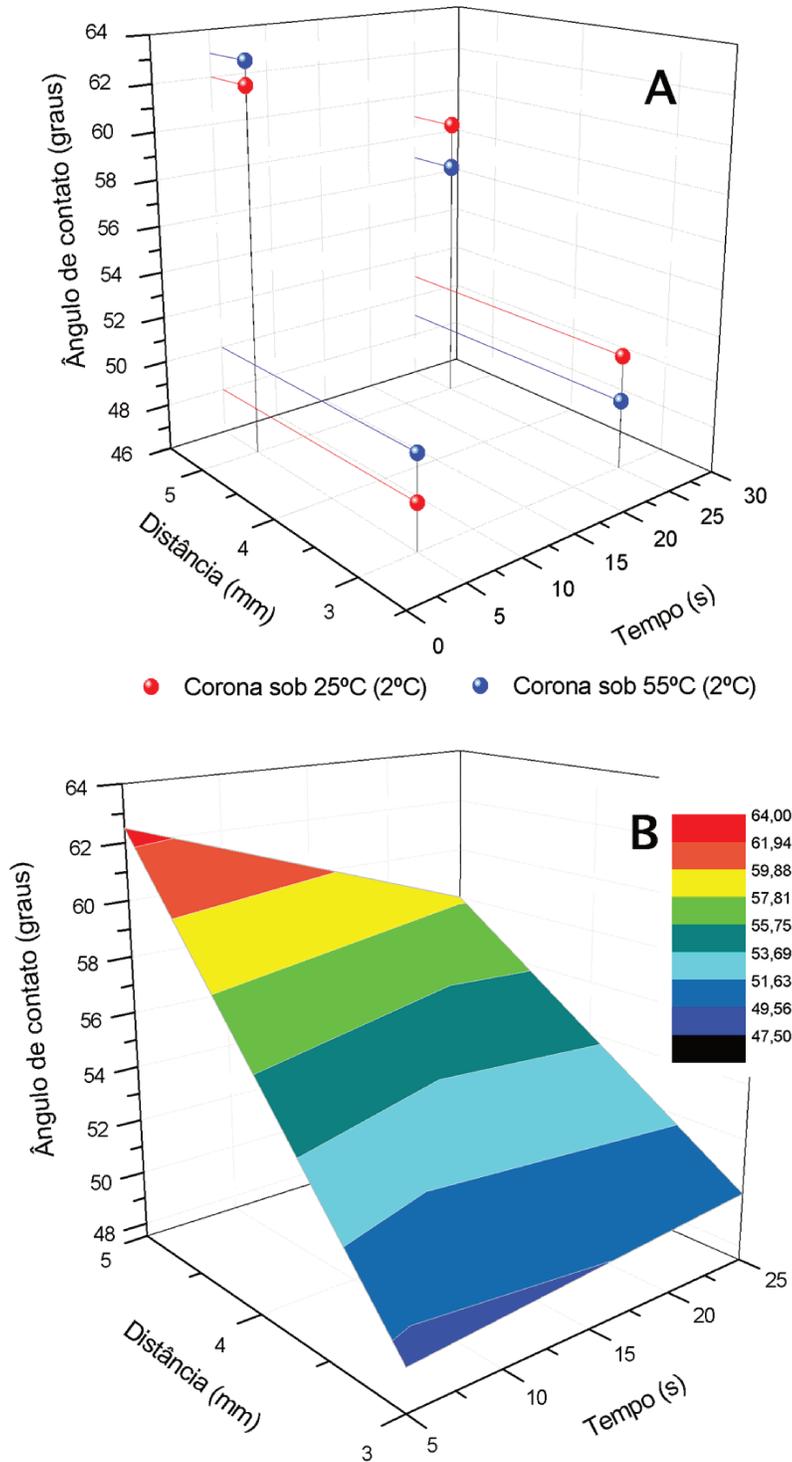


Fig. B.1: Visão espacial (A) e superfície 3D (B) dos valores de ângulo de contato de filmes de PP após tratamento por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

Apêndice C

RUGOSIDADE SUPERFICIAL DOS FILMES DE PP ANTES E APÓS MODIFICAÇÃO POR CORONA SOB TEMPERATURA AMBIENTE E ACIMA.

A rugosidade superficial dos filmes de PP foi determinada após 10_s, 30_s, 60_s e 90_s de modificação por descarga corona sob temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) e acima ($55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). A rugosidade de filmes de PP sem modificação por corona serviu como padrão de controle. Para tal, foi utilizado de um rugosímetro (medidor de perfil de superfície) marca MEDTEC modelo MED-321A conforme ilustrado na Fig.C.1. Atendendo a ASTM D 4417, este equipamento estima em micrômetros (μm), através de medidas indiretas, a altura entre picos e vales de uma superfície plana. Assim, uma superfície lisa padrão de vidro foi utilizada como referência para estimar a rugosidade dos filmes de PP.

A partir da Tab.C.1 observa-se que a rugosidade inicial dos filmes de PP sem modificação superficial foi estimada em $30,1\mu m$ e esta tende a aumentar com o decorrer do tempo de tratamento por descarga corona em ambas as temperaturas ambiente estudadas. Após modificação superficial por descarga corona sob temperatura ambiente, a rugosidade superficial dos filmes de PP é elevada para $36,5\mu m$ depois de 30_s de tratamento e após 60_s não é observada alteração na rugosidade destes filmes. Filmes de PP depois de modificados superficialmente por descarga corona sob temperatura acima da ambiente, apresentam homogeneidade na alteração topográfica provocada pelas descargas corona após 10_s de tratamento, contudo, após 90_s a rugosidade é elevada para $40,0\mu m$.



Fig. C.1: Medidor de perfil de superfície marca MEDTEC mod.: MED–321A.

Tab. C.1: Rugosidade superficial de filmes de PP antes e após modificação por descarga corona sob temperatura ambiente e acima.

Tempo de tratamento (s)	σ (μm)	
	Corona sob $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$	Corona sob $55^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$
0 ¹	$27,3 \pm 2,3$ ^{aA}	$27,3 \pm 2,3$ ^{aA}
10	$33,1 \pm 3,0$ ^{aB}	$33,4 \pm 2,8$ ^{aB}
30	$36,5 \pm 2,7$ ^{aC}	$35,6 \pm 5,5$ ^{aB}
60	$39,5 \pm 2,6$ ^{aD}	$35,1 \pm 1,8$ ^{bB}
90	$39,8 \pm 3,8$ ^{aD}	$40,0 \pm 4,8$ ^{aC}

¹ Filmes sem tratamento corona serviram como padrão de controle.; ^{a,b} Estudo de significância entre colunas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança.; ^{A,B,C,D} Estudo de significância entre linhas realizado através da ANOVA associado ao Teste de Tukey com 95% de confiança. Índices iguais não representam variação significativa.;