

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES PLANOS DE POLIETILENO VERDE POR PLASMA: ACOMPANHAMENTO POR MEIO DA MOLHABILIDADE

DA SILVA, Lucas Rafael Carneiro^{1G}; DA CONCEIÇÃO, Isaías Damasceno^{2M}; ALVES, Tatianny Soares^{3D}; SILVA, Heurison S.^{4D}; DE SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães^{5D}; BARBOSA, Renata^{6D}

¹ Universidade Federal do Piauí, Graduando do Curso de Bacharelado em Engenharia de Materiais, UFPI, Teresina, Piauí, lrcs.carneiro@gmail.com

² Universidade Federal do Piauí, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFPI, Teresina, Piauí, isax12@hotmail.com

³ Universidade Federal do Piauí, Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFPI, Teresina, Piauí, tsaeng3@yahoo.com.br

⁴ Universidade Federal do Piauí, Professor do Departamento de Física, UFPI, Teresina, Piauí, heurison@ufpi.edu.br

⁵ Universidade Federal do Piauí, Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFPI, Teresina, Piauí, romulorms@gmail.com

⁶ Universidade Federal do Piauí, Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFPI, Teresina, Piauí, rrenatabarbosa@yahoo.com

RESUMO

O PE Verde apresenta uma superfície hidrofóbica, limitando a sua utilização em inúmeras aplicações que exigem um bom comportamento de propriedades superficiais, no qual, o tratamento por plasma vem sendo amplamente empregado para melhorar a adesão da superfície de filmes poliméricos. Neste trabalho, foi preparado via extrusão plana filmes de PE Verde e, após, realizado o tratamento de sua superfície por plasma de duas maneiras: sob atmosfera de O₂ (Procedimento I); e sob atmosfera da mistura de Ar/H₂ e um posterior tratamento por plasma sob atmosfera de O₂ (Procedimento II). Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que o tratamento superficial dos filmes de PE Verde por plasma nas condições dos Procedimentos I e II foram de grande eficiência na redução do ângulo de contato, proporcionando o aumento da molhabilidade superficial dos filmes e com as maiores reduções do ângulo no tempo de 20 min (I) e 10 min (II).

PALAVRAS-CHAVE: Ângulo de Contato, Filmes, Plasma, Polietileno Verde.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros poliolefinicos como o Polietileno (PE) e o Polipropileno (PP) são de grande interesse comercial, no qual, representam mais da metade dos polímeros comerciais manufaturados em todo o mundo, e devido à falta de um grupo funcional em sua estrutura química apresentam uma baixa propriedade de adesão.¹ ^{2, 3} Filmes poliméricos de PE e PP apresentam uma fraca molhabilidade e pouca eficácia de impressão como efeito de sua característica hidrofóbica, e muitas técnicas de tratamento superficial estão sendo utilizadas para superar esses problemas, fazendo a modificação superficial dos filmes. Como resultado do tratamento a energia livre de superfície e o caráter hidrofílico são elevados pela a adição de grupos funcionais polares contendo o oxigênio na superfície do filme.⁴

O tratamento por plasma tem sido largamente empregado e tem se mostrado de grande eficiência na modificação de propriedades superficiais de diversos tipos de materiais.⁵ Durante o processo essa técnica não utiliza água e produtos químicos sendo considerada, portanto, uma tecnologia que não prejudica o meio ambiente.⁶ A existência de grupos polares e não polares na superfície influencia diretamente a propriedade de molhabilidade, assim, pode-se indicar que se o líquido molha a superfície do material em ângulos entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ela é apontada como sendo hidrofílica, e hidrofóbica se o ângulo estiver entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$.⁷ Quando uma gota de água entra em contato com uma superfície hidrofílica ela tende a se espalhar, ocasionando num θ baixo ou igual a zero. Contrariamente, a gota será repelida, pois haverá um mínimo contato possível com a superfície, resultando em um θ alto.⁸ A técnica de determinação do θ é de custo relativamente baixo e, por essa razão, encontra-se facilmente disponível, onde, o método mais empregado é da gota sésil.^{9, 10}

O PE tem o seu uso limitado devido à sua baixa energia livre de superfície, levando a uma fraca molhabilidade e pouca adesão. Para que o PE tenha uma boa propriedade de adesão, a sua energia livre de superfície deve ser superior ao material em contato. Desta maneira, para um molhamento mais eficiente por um líquido, a energia livre de superfície deve exceder a tensão superficial do líquido.¹¹ O processo de extrusão para

a obtenção dos filmes foi empregado neste trabalho por ser uma etapa do processamento industrial que exhibe vantagens, como reduzidos gastos de fabricação e economia de energia.¹²

Perante o exposto, este trabalho tem como objetivo preparar via extrusão plana filmes de PE Verde e, após, realizar o tratamento de sua superfície por plasma de duas maneiras distintas: sob atmosfera de Oxigênio (O₂) (Procedimento I); e sob atmosfera da mistura de Argônio/Hidrogênio (Ar/H₂) e um posterior tratamento por plasma sob atmosfera de O₂ (Procedimento II). A molhabilidade da superfície dos filmes foi avaliada através de medidas do ângulo de contato.

2. METODOLOGIA

Como matriz polimérica foi empregado o PE Verde de *grade* SGM9450F adquirido na Braskem. Para a preparação dos filmes foi empregado uma extrusora com uma matriz plana e rolos cilíndricos de resfriamento, e a condição de temperatura variou da primeira até a terceira zona, respectivamente, entre 205, 210 e 180 °C e velocidade de rosca em 60 rpm. Os filmes tratados por plasma possuem as dimensões de 14 x 16 cm, sendo o equipamento utilizado um reator de corrente contínua da marca SDS Plasma. A superfície dos filmes foi tratada em duas condições diferentes, na primeira condição empregou-se somente atmosfera de O₂ (Procedimento I) e na segunda condição ocorreu um pré-tratamento sob atmosfera da mistura de Ar/H₂ e, em seguida, foi realizado o tratamento sob atmosfera de O₂ (Procedimento II). A Tabela 1 exhibe as condições empregadas no tratamento.

Tabela 1. Condições utilizadas na realização do tratamento da superfície dos filmes por plasma.

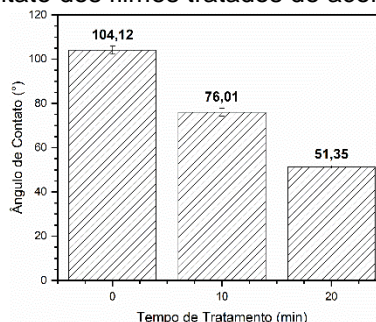
PRÉ-TRATAMENTO		TRATAMENTO SOB ATMOSFERA DE O ₂	
Gases	50% Ar e 50% H ₂	Gases	O ₂
Fluxo (cm ³ /min)	10	Fluxo (cm ³ /min)	10
Pressão (mBar)	1,3	Pressão (mBar)	0,4
Temperatura (°C)	60	Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	20	Tempo (min)	10 e 20

Para a análise do ângulo de contato foram utilizadas amostras dos filmes nas dimensões de 3 x 1 cm. A molhabilidade da superfície dos filmes foi baseada no método da gota séssil (água ultrapura de 16 µL) e o ângulo formado entre a gota e a superfície foi mensurado por análise de imagem via o Software CAM 2008/KSV Instruments. O ângulo de contato foi reportado por meio da média de 20 medidas em cada filme.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o comportamento da molhabilidade dos filmes de PE Verde tratados por meio do Procedimento I em dois intervalos de tempo: 10 e 20 min. O ângulo também foi verificado antes do tratamento.

Figura 1. Ângulo de Contato dos filmes tratados de acordo com o Procedimento I.

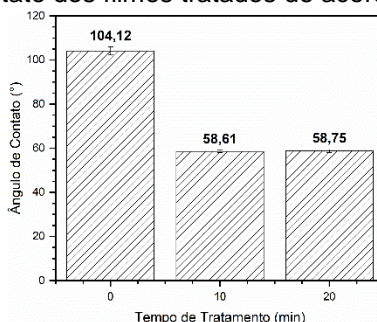


Inicialmente, foi averiguado que a superfície do filme de PE Verde não tratado exibiu o valor de 104,12° para o ângulo de contato indicando uma superfície de natureza hidrofóbica. De modo geral, a aplicação do tratamento por plasma de O₂ na superfície dos filmes alterou a superfície característica do PE de hidrofóbico para hidrofílico, já que, o líquido utilizado molhou a superfície dos filmes em um ângulo que caracteriza a superfície como sendo hidrofílica. Os filmes tratados durante 10 e 20 min exibiram modificações na superfície em função da inserção de espécies oxigenadas após o tratamento por plasma de O₂ aumentando, desta forma, a molhabilidade da superfície dos filmes. O tempo do tratamento por plasma influencia diretamente no valor do

ângulo de contato, ou seja, com o tratamento mais longo propiciando um menor ângulo colaborando com os resultados obtidos.¹³ Os valores de baixos ângulos estão associados a superfícies sólidas com alta energia livre, e a energia livre de superfície do PE aumenta em função do tempo de tratamento por plasma.^{5, 11} O O₂ é provavelmente o gás de processo mais usado para a modificação superficial de polímeros.¹⁴ O tratamento por plasma é amplamente utilizado para melhorar a adesão de filmes poliméricos, embora os mecanismos de tais processos ainda não sejam totalmente compreendidos.¹⁵

A Figura 2 apresenta os resultados do ângulo de contato dos filmes em função do tempo de tratamento por plasma após as condições do Procedimento II.

Figura 2. Ângulo de Contato dos filmes tratados de acordo com o Procedimento II.



A princípio, verificou-se que ocorreu uma redução progressiva dos valores do ângulo de contato em função do aumento do tempo de tratamento. Nos primeiros 10 min, o tratamento já apresentou uma intensa eficiência, percebido pela diminuição do valor do ângulo de 104,12° para 58,61°, e durante 20 min houve um mínimo acréscimo no valor do ângulo. O aumento da reatividade superficial do polímero empregando a mistura de Ar/H₂ é viável graças a criação de espécies reativas, como os radicais livres, que irão futuramente reagir com o oxigênio e, desta forma, a funcionalização da superfície será alcançada.^{16, 17}

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que o tratamento superficial dos filmes de PE Verde por plasma nas condições dos Procedimentos I e II foram de grande eficiência na redução do ângulo de contato, proporcionando o aumento da molhabilidade superficial dos filmes e com as maiores reduções do ângulo no tempo de 20 min (Procedimento I) e 10 min (Procedimento II).

5. REFERÊNCIAS

1. A. C. Faria *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. 1986, 2, 12.
2. T. C. M. Chung *Macromolecules*. 2013, 46, 6671.
3. L. M. Candian, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2007.
4. O.-J. Kwon; S.-W. Myung; C.-S. Lee; H.-S. Choi *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 295, 409.
5. G. V. Salmoria; W. F. M. Martins; D. M. Fúcio *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2013, 23, 565.
6. A. Van Deynse; P. Cools; C. Leys; R. Morent; N. De Geyter *Surface & Coatings Technology*. 2015, 276, 384.
7. O. B. G. Assis *Química Nova*. 2010, 33, 603.
8. F. F. Ghiggi, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
9. N. Vandencastele; F. Reniers *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2010, 178, 394.
10. A. P. Luz; S. Ribeiro; V. G. Domiciano; M. A. M. Brito; V. C. Pandolfelli *Cerâmica*. 2012, 58, 144.
11. N. De Geyter; R. Morent; C. Leys *Surface and Interface Analysis*. 2008, 40, 608.
12. J. M. Garcés; D. J. Moll; J. Bicerano; R. Fibiger; D. G. Mcleod *Advanced Materials*. 2000, 12, 1835.
13. N. B. Le; Y. C. Hsu *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2010, 1, 1.
14. S. K. Øiseth; A. Krozer; B. Kasemo; J. Lausmaa *Applied Surface Science*. 2002, 202, 92.
15. M. Ataefard; S. Moradian; M. Mirabedini; M. Ebrahimi; S. Asiaban *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008, 28, 377.
16. R. Prat; M.-K. Shi; F. Clouet *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 1997, 34, 471.
17. M. O. C. Macêdo; H. R. A. Macêdo; Z. M. Santos; M. R. Pereira; C. Alves Jr. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 2010, 29, 31.