

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

**APLICAÇÃO DA DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA (DBD) EM
DIFERENTES FREQUÊNCIAS NO TRATAMENTO DE POLIPROPILENO**

Guaratinguetá
2013

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

APLICAÇÃO DA DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA (DBD) EM
DIFERENTES FREQUÊNCIAS NO TRATAMENTO DE POLIPROPILENO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Guaratinguetá
2013

N274d Nishime, Thalita Mayumi Castaldelli
Aplicação da descarga por barreira dielétrica (DBD) em diferentes frequências no tratamento de polipropileno / Thalita Mayumi Castaldelli
Nishime – Guaratinguetá : [s.n], 2013.
44 f.: il.
Bibliografia: f. 42-44

Trabalho de Graduação em Bacharelado em Física – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.
Orientadora: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

1. Polipropileno 2. Descargas luminosas 3. Plasma (Gases ionizados)
I. Título

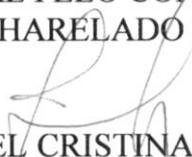
CDU 628.742.5

**APLICAÇÃO DA DESCARGA POR BARREIRA DIELÉTRICA
(DBD) EM DIFERENTES FREQUÊNCIAS NO TRATAMENTO DE
POLIPROPILENO**

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM BACHARELADO EM FÍSICA"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM FÍSICA


Prof.^a. Dr.^a. ISABEL CRISTINA DE CASTRO MONTEIRO
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
UNESP-FEG


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
UNESP-FEG

Dezembro de 2013

DADOS CURRICULARES

THALITA MAYUMI CASTALDELLI NISHIME

NASCIMENTO	01.07.1991 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Alberto Nobuo Nishime Ieda Soraia Castaldelli Nishime
2009/2013	Curso de Graduação em Bacharelado em Física Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Soraia e Alberto, e irmãos, Tatiane e Thiago, que sempre me apoiaram e me deram toda a estrutura para que me tornasse a pessoa que sou hoje. Obrigada por tudo!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Konstantin G. Kostov, que acreditou em mim, partilhou suas ideias, conhecimentos e experiências.

Ao Felipe agradeço por ter vivenciado comigo dia a dia de (praticamente) todo o curso e passo a passo de todos os detalhes deste trabalho, por ter me ajudado seja com nossas conversas ou mesmo analisando amostras para mim, por ter me dado todo o apoio que necessitava e por ter me aturado nos muitos momentos de estresse.

Ao pessoal do grupo de plasma da FEG por serem grandes companheiros e por toda a ajuda que foi concedida.

A todos os professores que a mim transmitiram seus conhecimentos, fazendo com que meu desenvolvimento fosse o melhor possível.

A todos os meus amigos de Taubaté por sua amizade e apoio. Ao pessoal da física, Danilo, Gustavo, Nicole, Pedro e Ravena, agradeço também pela amizade, por todos os momentos únicos e pelas valiosas discussões.

Às inúmeras pessoas que foram incentivadoras neste processo e que de alguma forma contribuíram para que o trabalho fosse concluído.

NISHIME, T. M. C. **Aplicação da descarga por barreira dielétrica (DBD) em diferentes frequências no tratamento de polipropileno.** 2013. 44 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Bacharelado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

Neste trabalho, foi utilizada a descarga por barreira dielétrica (DBD) gerada em ar e em duas frequências diferentes (60 Hz e 17 kHz) para modificar as propriedades de polipropileno (PP). As alterações na molhabilidade da superfície do polímero foram investigadas utilizando medidas de ângulo de contato. As mudanças na estrutura química causadas pelo tratamento foram estudadas com espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A rugosidade do PP foi analisada antes e após os tratamentos utilizando microscopia de força atômica (AFM). Para que os resultados em diferentes frequências possam ser comparados, as análises são apresentadas em função da densidade de energia depositada. Os resultados mostraram que ambos os tratamentos com DBD levam à formação de materiais oxidados de baixo peso molecular (LMWOM). Estes tendem a aglomerar sobre a superfície formando pequenas estruturas nodulares, como mostra a análise com AFM, e são fracamente ligados à superfície podendo ser removidos do material quando a amostra é lavada em líquidos polares após o tratamento. Após a lavagem das amostras, o PP tende a recuperar suas propriedades iniciais, mas não as recupera totalmente. Isso sugere que a oxidação causada pelo plasma também ocorre em camadas mais profundas do material. Comparando as duas frequências utilizadas, o tratamento em alta frequência (17 kHz) se mostrou mais eficiente em introduzir grupos à superfície do PP.

PALAVRAS-CHAVE: Descarga por barreira dielétrica. Polipropileno. Plasma.

NISHIME, T. M. C. **Dielectric barrier discharge (DBD), operated in different frequencies, applied to polypropylene surface modification.** 2013. 44 f. Graduate Work (Graduate in Physics) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

In this work, air dielectric barrier discharge (DBD) operating at two different frequencies (60 Hz and 17 kHz) was used to improve surface properties of polypropylene (PP). The changes in surface hydrophilicity were investigated by contact angle measurements. The modifications in chemical composition of PP surface were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR). The PP roughness were analyzed before and after the DBD treatment using atomic force microscopy (AFM). In order to compare the results obtained at different frequencies, the analyses are presented as a function of the deposited energy density. The results show that both DBD treatments led to formation of low-molecular weight oxidized material (LMWOM). It tends to agglomerate into small mounts on the surface, as shown by AFM analyses. These structures are weakly bounded to the surface and can be easily removed by rinsing in polar solvents. After washing the DBD-treated samples, the PP partially recovers its original wetting characteristics. This suggests that oxidation also occurred at deeper and more permanent levels on the PP samples. Comparing both DBD treatments, the 17 kHz process was found to be more efficient in introducing oxygen groups to the PP surface.

KEYWORDS: Dielectric barrier discharge. Polypropylene. Plasma.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto das microdescargas em um reator de plasma com barreira dielétrica.	15
Figura 2 – Diferentes configurações de reator com descarga DBD.	15
Figura 3 – Circuito utilizado para obtenção das medidas de tensão, corrente e carga.	16
Figura 4 – Figura de Lissajous Q-V de uma DBD.	17
Figura 5 – Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal.	19
Figura 6 – Representação de uma superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.	21
Figura 7 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X.	22
Figura 8 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.	23
Figura 9 – Arranjo experimental utilizado para os tratamentos com DBD.	26
Figura 10 – Formas de onda da corrente e da tensão (representação das microdescargas). ...	28
Figura 11 – Comparação das figuras de Lissajous.	30
Figura 12 – Espectros C1s de amostras de polipropileno tratadas com DBD em diferentes frequências.	31
Figura 13 – Comparação dos espectros em infravermelho de amostras de PP tratadas em 60 Hz.	33
Figura 14 – Comparação dos espectros em infravermelho de amostras de PP tratadas em 17 kHz.	34
Figura 15 – Imagem por AFM - amostra de PP não tratada.	35
Figura 16 – Imagens de AFM para amostras de PP tratadas com DBD em baixa frequência (60 Hz).	35
Figura 17 – Imagens de AFM para amostras de PP tratadas com DBD em alta frequência (17 kHz).	36
Figura 18 – Redução do ângulo de contato das amostras tratadas em baixa e alta frequência, de amostras tratadas e lavadas para as mesmas frequências.	38
Figura 19 – Comparação do envelhecimento de amostras tratadas (em 60 Hz e 17 kHz) e amostras lavadas após os tratamentos.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ligações moleculares.	18
Tabela 2 - Resultados percentuais da quantificação dos picos na análise com XPS das amostras tratadas com densidade de energia de 20 J/cm ²	32
Tabela 3 - Medidas da rugosidade das amostras tratadas com DBD em baixa e alta frequência.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PP	- Polipropileno
DBD	- Descarga por barreira dielétrica
LMWOM	- Low molecular weight oxidized material
AFM	- Microscopia de força atômica
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
XPS	- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
ESCA	- Espectroscopia eletrônica para análise química
ATR	- Reflexão total atenuada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	DESCARGA COM BARREIRA DIELÉTRICA (DBD).....	14
2.2	PARÂMETROS ELÉTRICOS	16
2.3	INTERAÇÃO DO PLASMA COM POLÍMEROS	18
2.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	19
2.4.1	Ângulo de contato	19
2.4.2	Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	21
2.4.3	Microscopia de força atômica (AFM).....	22
2.4.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	24
3	METODOLOGIA.....	25
3.1	MATERIAL.....	25
3.2	TRATAMENTOS	25
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5	CONCLUSÕES.....	41
	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios polímeros vêm sendo empregados a diversas finalidades, como em confecções de carimbos pelos egípcios ou mesmo a utilização de borrachas pelos espanhóis e portugueses.

Com o desenvolvimento da produção de polímeros sintéticos, estes materiais puderam ser produzidos de maneira barata, revolucionando o campo de materiais. Estes polímeros possuem um conjunto de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que possibilitam inúmeras aplicações (SANTOS, 2010). Dessa forma, eles passaram a ser altamente utilizados em vários ramos da indústria. Dentre os polímeros industriais, destaca-se aqui, o polipropileno.

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico derivado do propeno, composto apenas de carbono e hidrogênio. Suas ótimas propriedades mecânicas, baixo custo e fácil reciclagem o condiciona a aplicações industriais e tecnológicas (KWON at al., 2005, SZILI at al., 2011). Porém, a natureza apolar do PP faz com que ele possua baixa energia superficial, pouca molhabilidade, baixa propriedade de adesão e com relativa dificuldade de coloração (LEROUX at al., 2008, SELLIN; CAMPOS, 2003), limitando sua utilização em alguns setores da indústria. Sua baixa energia de superfície faz com que o polipropileno interaja com outros materiais por meio de interações de baixa magnitude energética, tornando-o adequado a aplicações como, por exemplo, embalagens para alimentos. Entretanto, em processos de adesão, essa característica do PP impõe certas limitações.

Assim, vem sendo de grande interesse a ampliação de estudos sobre mecanismos capazes de modificar essas características indesejadas do material. Dentre os processos conhecidos, os métodos químicos em sua maioria liberam resíduos que prejudicam o meio ambiente. Desta feita, processos físicos destacam-se por não gerarem poluentes. Um processo físico em ascensão é o tratamento de materiais a plasma.

A utilização de plasmas não-térmicos para tratamento de materiais tem se mostrado muito eficiente (MASSINES at al., 2001, TENDERO at al., 2006, SZILI at al., 2011, LEROUX at al., 2008, KOSTOV at al., 2009, WANG; HE, 2006). Em particular, os plasmas não-térmicos a pressão atmosférica, que possuem a temperatura do gás próxima a temperatura ambiente, têm-se mostrado promissores no tratamento de polímeros (SANTOS, 2010). Uma fonte de plasma não-térmico que vem sendo estudada para este fim é a descarga por barreira dielétrica (DBD). A não necessidade de utilização de equipamentos para vácuo torna a DBD

uma fonte de plasma mais barata, além de possuir um baixo consumo de energia, sendo assim de grande interesse industrial (KWON et al., 2005).

DBD é um tipo de descarga elétrica proveniente de uma alta tensão alternada que ocorre entre dois eletrodos em que ao menos um deles deve ser revestido por material dielétrico. A principal função do dielétrico é limitar a corrente da descarga, evitando assim, a formação de arco (WAGNER et al., 2003, KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1997, KOSTOV, 2009).

Os estudos a respeito do tratamento de polímeros com DBD em regime aberto mostram que espécies reativas da descarga interagem com a superfície do material alterando-a tanto física quanto quimicamente, assim propriedades como molhabilidade, adesão, capacidade de impressão e condutividade são modificadas (WANG; HE, 2006, FANG et al., 2009). Esse processo introduz uma variedade de grupos oxidados à superfície do material. Porém há limitações quanto à incorporação de novos grupos funcionais utilizando-se DBD. Duas causas dessa limitação são a recuperação parcial das características modificadas e a degradação da superfície do polímero resultando na produção de “low-molecular-weight oxidized material” (LMWOM) (O’HARE; LEADLEY; PARBHO, 2002, STROBEL et al., 2003, MRAD et al., 2011).

A produção desses oligômeros altamente oxidados vem sendo observado na superfície de filmes poliméricos tratados com alta dose de energia. Os LMWOMs podem ser removidos das superfícies tratadas quando a amostra é lavada em líquidos polares (GUIMOND; WERTHEIMER, 2004).

Neste trabalho apresenta-se como objetivo estudar as modificações das propriedades da superfície do polipropileno por meio da exposição do material ao plasma gerado pela DBD em modo filamentar. Os tratamentos foram realizados em ar com reatores abertos e utilizando duas frequências diferentes: 60 Hz e 17 kHz. Os polímeros foram caracterizados por meio de medidas de ângulo de contato, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESCARGA COM BARREIRA DIELÉTRICA (DBD)

A descarga com barreira dielétrica é uma descarga elétrica que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos preenchidos com gás, em pressão atmosférica, em que pelo menos uma barreira dielétrica deve ser inserida entre as placas. A presença do dielétrico, que além que limitar a corrente evita a formação de arco, impede que a DBD opere com corrente contínua. Em geral, esta descarga opera em altas tensões alternadas, na faixa de frequência de 0,05 – 500 kHz, ou pulsadas (FRIDMAN, 2008).

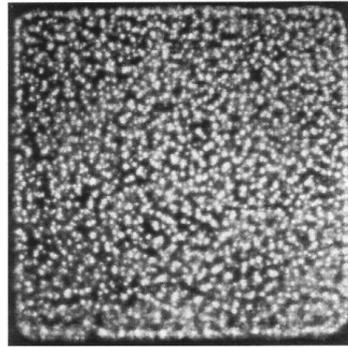
A DBD gera um grande volume de plasma não-térmico em pressão atmosférica o que lhe confere um grande número de aplicações como: geração de ozônio, fontes de radiação ultravioleta (UV), excitação de lasers de CO₂, controle de gases poluentes, tratamento de polímeros e aplicações médicas e biológicas.

Uma característica muito importante da descarga por barreira dielétrica é a formação de um plasma fora do equilíbrio termodinâmico local (não-térmico). Os plasmas não-térmicos são caracterizados principalmente pela diferença de temperatura entre as espécies do plasma. Enquanto a temperatura dos íons e do gás permanece próxima à temperatura ambiente, a temperatura dos elétrons, que pouco conseguem dissipar sua energia nas colisões, mantém-se alta ($T_i \leq 300$ K). A baixa temperatura dos plasmas não-térmicos possibilitam certas aplicações como o tratamento de materiais poliméricos.

A DBD pode operar basicamente em dois regimes: regime filamentar e regime difuso. No regime filamentar, a ruptura dielétrica do gás leva a formação de inúmeras microdescargas que ocorrem apenas quando há variação de tensão entre os eletrodos, uma foto da descarga em regime filamentar é apresentada na figura 1. As microdescargas, governadas por processos de ionização e excitações atômicas e moleculares, duram cerca de nano segundos e ocorrem quando o campo elétrico gerado é máximo distribuindo-se por toda a área do dielétrico (FANG et al., 2009, KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1997). Em geral, a DBD opera em modo filamentar para a maior parte de suas aplicações por ser um regime mais estável.

O modo difuso consiste em uma descarga homogênea, sem a formação de filamentos. A DBD em modo difuso requer condições específicas de operação, sendo mais facilmente obtidas em gases como hélio e nitrogênio. Mudanças na configuração dos eletrodos ou mesmo pequenas variações na tensão podem levar a uma transição do regime difuso para o filamentar.

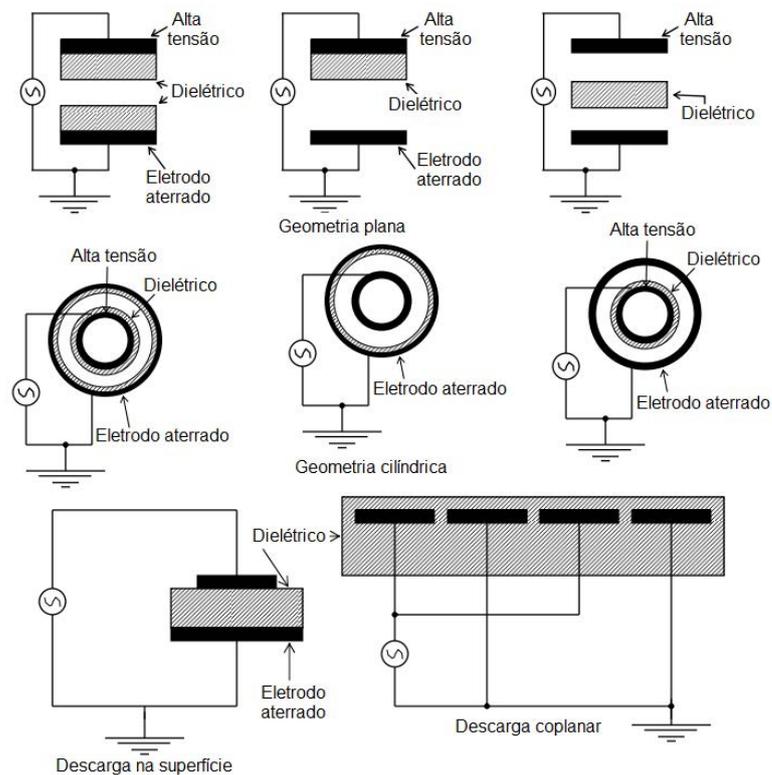
Figura 1 – Foto das microdescargas em um reator de plasma com barreira dielétrica.



Fonte: (KOGELSCHATZ, 2003).

Os reatores de DBD possuem uma grande flexibilidade com respeito a sua forma geométrica. Podendo funcionar em regime aberto ou fechado utilizando diferentes gases. Os eletrodos podem ser dispostos em geometria plana ou cilíndrica, como mostra a figura 2. O formato mais comum para o tratamento de materiais é o de geometria plana (KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1997).

Figura 2 – Diferentes configurações de reator com descarga DBD.

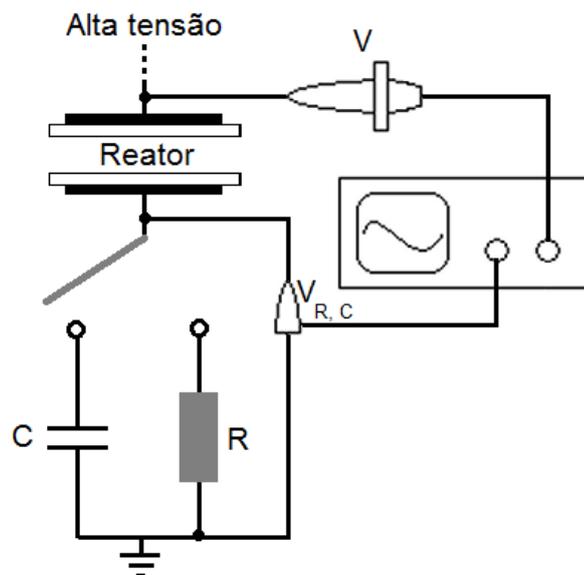


Fonte: Adaptado de (NEHRA; KUMAR; DWIVEDI, 2008)

2.2 PARÂMETROS ELÉTRICOS

A potência, a tensão e a frequência são parâmetros elétricos que caracterizam a descarga por barreira dielétrica. Uma forma de obter informações a respeito desses parâmetros da DBD é acoplando um circuito elétrico equivalente em série ao reator. A figura 3 esquematiza o circuito para caracterização elétrica.

Figura 3 – Circuito utilizado para obtenção das medidas de tensão, corrente e carga.



Fonte: (Ilustração do autor)

A corrente da descarga pode ser obtida medindo-se a tensão V sobre um resistor, de resistência R , ligado em série com o reator. Esta tensão foi esquematizada na figura 3 como sendo V_R e a corrente é calculada utilizando a relação (1):

$$I = \frac{V_R}{R} \quad (1)$$

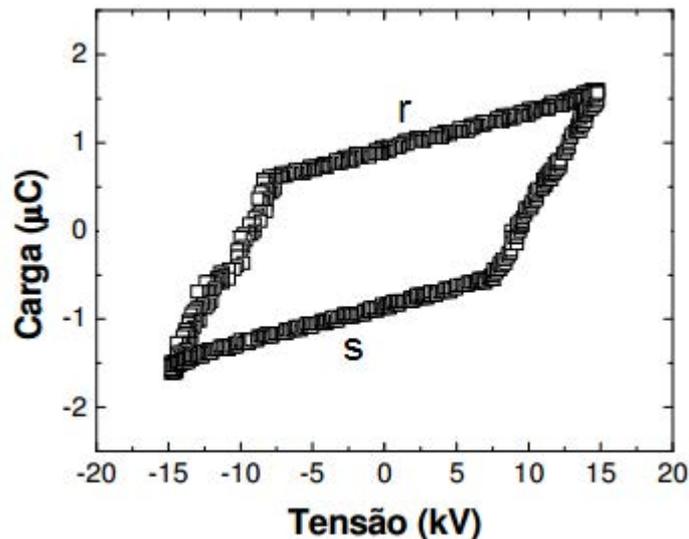
A forma de onda da corrente depende da configuração geométrica dos eletrodos (SANTOS, 2010).

A carga Q transferida, entre os eletrodos, durante a descarga pode ser obtida medindo-se a tensão V sobre um capacitor, de capacitância C , ligado em série com o reator. Na figura 3, a tensão medida sobre o capacitor corresponde ao valor V_C e a carga é calculada utilizando a relação (2):

$$Q = C \cdot V_C \quad (2)$$

Construindo um gráfico da carga Q em função da tensão alternada V , obtém-se a figura de Lissajous. A figura de Lissajous é um método muito comum para obtenção da potência de uma descarga e sua forma é tipicamente a de um paralelogramo, para o caso da descarga DBD (KOSTOV at al., 2009). Na figura 4 é apresentada uma típica figura de Lissajous, nela, os segmentos r e s correspondem à parte do ciclo em que não há descarga (WAGNER at al., 2003).

Figura 4 – Figura de Lissajous Q-V de uma DBD.



Fonte: Adaptado de (SANTOS, 2010)

A área A da figura de Lissajous corresponde à energia elétrica E_{el} consumida por um ciclo de tensão e a potência média P é determinada por meio da equação (3):

$$P = f \cdot E_{el} = f \cdot A \quad (3)$$

onde f é a frequência da tensão alternada.

2.3 INTERAÇÃO DO PLASMA COM POLÍMEROS

No plasma gerado pela DBD, a energia de alguns elétrons pode variar de 1 a 10 eV, superando a energia de algumas ligações moleculares de polímeros, como mostra a tabela 1. Os elétrons energéticos gerados durante a descarga podem provocar excitações atômicas de espécies moleculares e dissociação molecular (SANTOS, 2004, BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004, SANTOS, 2010).

Tabela 1 – Energias de ligações moleculares.

Ligação	Energia (eV)
C – C	3,6
C – O	3,7
C – H	4,3
O – H	4,8
C = C	6,5

Fonte: (SANTOS, 2010).

O plasma é composto por espécies ativas que são geradas por meio de colisões entre elétrons e espécies neutras do gás e por meio de reações químicas. Espécies como fótons, radicais ativos e partículas carregadas são capazes de reagir quimicamente com a superfície do polímero.

Os fótons energéticos podem quebrar ligações, ionizar, excitar átomos, romper grandes cadeias poliméricas e gerar processos como: dissociação, em que há a produção de um átomo individual ou de uma pequena molécula fragmentada (oligômero), rompimento, processo em que a cadeia polimérica é quebrada, ramificação, produção de uma molécula lateral à cadeia polimérica e entrecruzamento de ligações, em que há formação de ligações entre moléculas adjacentes no polímero (CASTRO, 2013).

As espécies neutras mais reativas geradas no plasma podem interagir fortemente com a superfície do polímero. Átomos como o oxigênio e o flúor são capazes de reagir diretamente

com o material. Já fragmentos da cadeia polimérica podem levar a formação de componentes complexas na superfície, promover ramificações e entrecruzamento de ligações (CASTRO, 2013).

As partículas carregadas presentes no plasma, como os íons, também são capazes de reagir com a superfície dos materiais. O campo elétrico acelera os íons na região próxima ao material fazendo-os atingir com a superfície do polímero.

2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

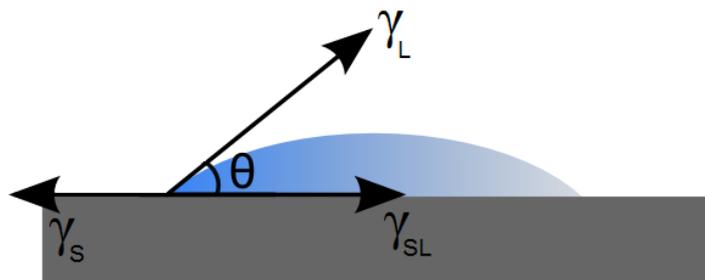
2.4.1 Ângulo de contato

A determinação da tensão superficial de interface entre sólidos e gases e entre sólidos e líquidos é de grande importância nos ramos da ciência. Algumas técnicas para estimar a tensão superficial de sólidos como ângulo de contato, sedimentação de partículas, solidificação via interação com partículas, entre outras, têm sido investigadas (KWOK; NEUMANN, 1999). Dentre os métodos estudados, ângulo de contato é o mais simples para se obter tensão de interface quando envolvidas superfícies sólidas.

Medidas de ângulo de contato são muito utilizadas para investigar propriedades como molhabilidade e adesão por meio da interação entre a superfície do material e um líquido. A molhabilidade de um material está associada com a tendência de sua superfície em aderir um determinado fluido (SANTOS, 2010).

O método de ângulo de contato consiste em obter o ângulo de contato formado entre a reta tangente à gota e a superfície do material, conforme esquematizado na figura 5.

Figura 5 – Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal.



Assim como uma gota mantém o formato esférico para minimizar sua área superficial e dessa forma assumir um estado de menor energia, um material sólido possui sua superfície com energias maiores que seu interior, pois na superfície não há a minimização das forças de atração e repulsão entre as moléculas. Dessa forma, considerando medidas com um mesmo líquido, superfícies distintas resultam em ângulos de contato diferentes, pois a interação entre um material e um líquido varia de acordo com a interação entre a tensão superficial da gota com a energia de superfície do material.

O ângulo de contato da gota de um determinado líquido em uma superfície é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob ação de três tensões de interfaces, como mostra a figura 5: sólido-vapor (γ_S) que corresponde à energia de superfície do sólido, sólido-líquido (γ_{SL}) correspondendo à energia de superfície da interface entre sólido e líquido e líquido-vapor (γ_L), a energia de superfície do líquido. Essa relação de equilíbrio é dada pela equação de Young (KWOK; NEUMANN, 1999):

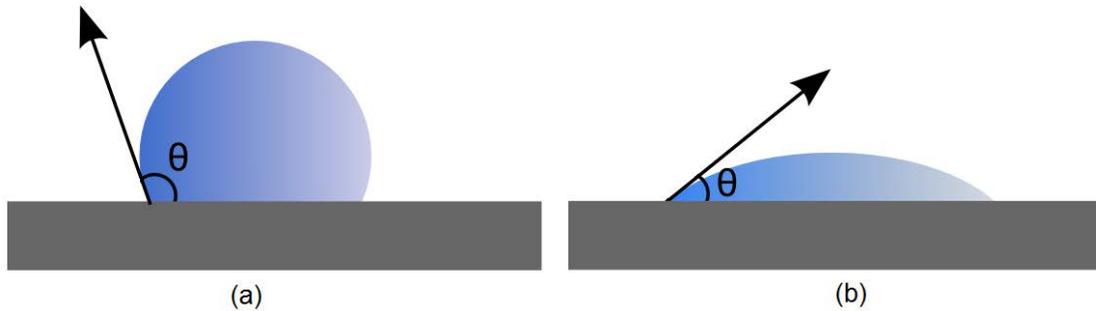
$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (4)$$

A partir da equação 4 é possível obter o valor do ângulo de contato (θ):

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \right) \quad (5)$$

Dessa forma, quanto maior a energia de superfície do material (γ_S), menor será o ângulo de contato e melhor será a adesão do líquido sobre a superfície. Assim, se $\gamma_S > \gamma_{SL}$ tem-se que $\cos \theta$ é positivo e, portanto θ é menor que 90° caracterizando uma superfície hidrofílica, como mostra a figura 6 (a). Por outro lado, se $\gamma_S < \gamma_{SL}$ então $\cos \theta$ é negativo e, portanto θ é maior que 90° e a superfície é denominada hidrofóbica (figura 6 (b)).

Figura 6 – Representação de uma superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.



Fonte: (Ilustração do autor)

2.4.2 Espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia por fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) ou também conhecida por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) é uma técnica de caracterização quantitativa de superfícies que mede a composição elementar, os estados químicos e estados eletrônicos dos elementos que constituem o material, fórmula empírica de materiais puros e a uniformidade da composição elementar.

O espectro XPS é obtido por meio da irradiação de um feixe de raios-X sobre o material enquanto a energia cinética e o número de elétrons emitidos por este são medidos. Uma vez que a energia de um fóton com comprimento de onda específico é conhecido, a energia de ligação de cada elétron emitido pode ser determinada utilizando a conservação de energia do sistema dada pela equação 6:

$$E_{Ligação} = E_{Fóton} - (E_{Cinética} - \phi) \quad (6)$$

sendo $E_{Ligação}$ a energia de ligação dos elétrons ao átomo, $E_{Fóton}$ a energia $h\nu$ dos fótons de raios-X utilizados, $E_{Cinética}$ a energia cinética, medida pelo instrumento, dos elétrons emitidos do material e ϕ a função trabalho do espectrômetro.

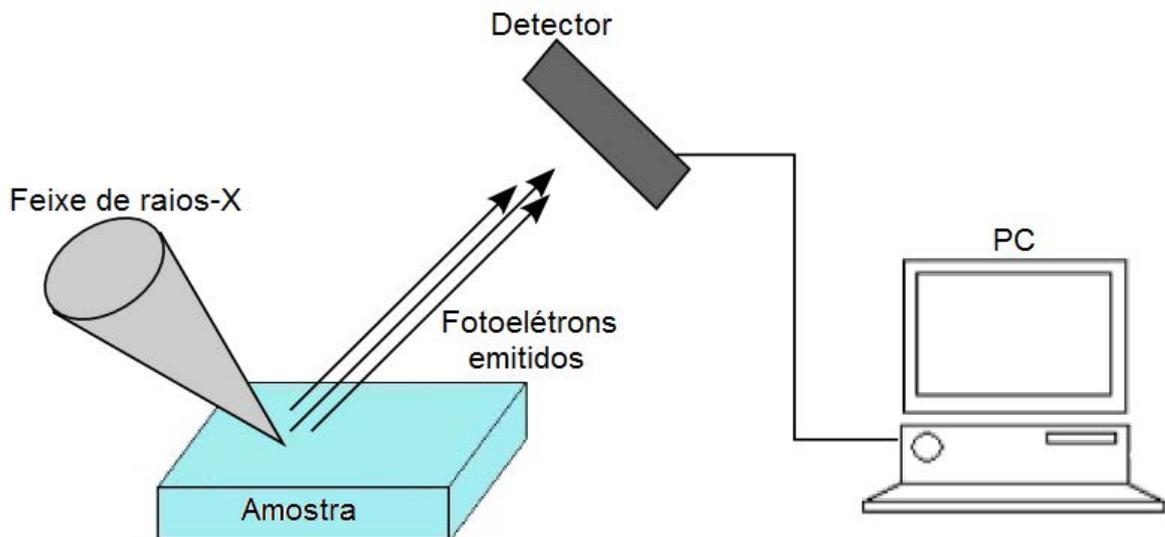
Como a função trabalho ϕ é conhecida e a energia dos fótons $h\nu$ é bem definida, então medindo a energia cinética ($E_{Cinética}$) dos fotoelétrons emitidos é possível determinar a energia de ligação ($E_{Ligação}$) destes com o material analisado. Dessa forma, pode-se identificar os elementos presentes na superfície e determinar a concentração de cada um deles no material.

Elementos como hidrogênio e hélio são dificilmente detectados pela técnica de XPS uma vez que possuem uma seção de choque de fotoionização muito baixa (SANTOS, 2010).

Num equipamento de análise de XPS, as amostras são colocadas em uma câmara de alto vácuo e raios-X são incididos sobre elas. Os fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa e são contados por um detector, um esquema da análise é mostrada na figura 7.

Cada elemento produz um determinado grupo de picos de XPS com valores característicos de energia de ligação. Estes picos estão relacionados com os elementos presentes no material e são utilizados para identificá-los. O número de elétrons detectados em cada um dos picos característicos está diretamente relacionado à quantidade de elemento por área irradiada.

Figura 7 – Diagrama esquemático de um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X.



Fonte: (Ilustração do autor).

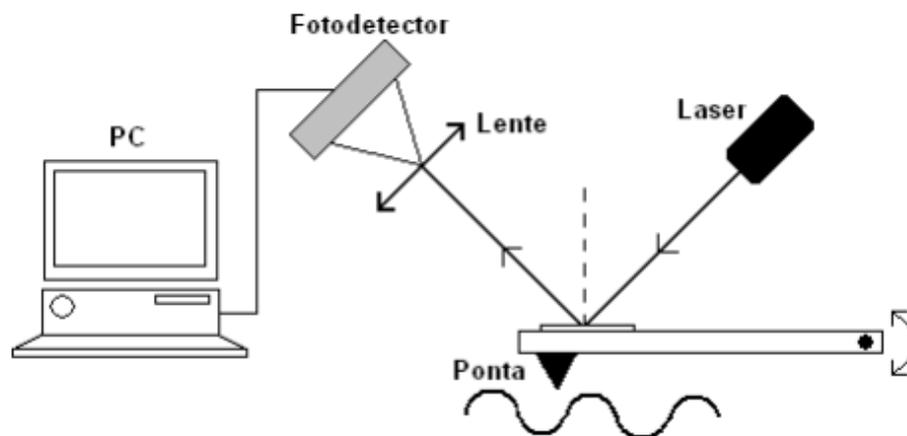
2.4.3 Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) surgiu para aprimorar as ferramentas para análises em ciência de materiais trazendo a possibilidade de estudar tanto materiais condutores como materiais dielétricos em escalas nanométricas (MEYER, 1992). A microscopia de força atômica analisa materiais por meio da varredura de suas superfícies com

uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica e mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas.

Em um microscópio de força atômica, a sonda é composta por uma ponta muito aguda, da ordem de dezenas de angstroms, conectada a uma das extremidades de uma alavanca (cantilêver). Durante a varredura das amostras, as forças de interações interatômicas entre a ponta e a superfície do material levam à deflexão do cantilêver. Para que a ponta percorra toda a amostra é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza materiais piezelétricos capazes de realizar movimentos nas direções x, y e z com precisão de angstroms (CAPPELLA; DIETLER, 1999). Alguns métodos utilizados para medir a deflexão do cantilêver incluem interferometria ótica, sensores capacitivos ou cantilêvers piezoresistivos. Em geral, a deflexão é medida utilizando um feixe de laser que incide sobre o cantilêver e é refletido para um detector composto por uma matriz de fotodiodos que está conectado a um computador que processa os sinais de saída e converte em imagens topográficas. Um esquema do funcionamento de um microscópio de força atômica é apresentado na figura 8.

Figura 8 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.



Fonte: (SANTOS, 2010).

A técnica de microscopia de força atômica permite uma série de análises e manipulações sobre as amostras sendo possível a produção de imagens topográficas para medidas da rugosidade, medidas de adesividade, medidas de resistência mecânica, entre outras. Essas diferentes análises estão relacionadas com os modos de operação do microscópio, que são três: modo de contato, modo não-contato e modo contato intermitente.

Por meio das imagens de topografia obtidas pela microscopia de força atômica é possível estudar a rugosidade do material. A rugosidade média R_A e a rugosidade quadrática média R_Q são comumente utilizadas para caracterizar uma superfície.

2.4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para obter o espectro infravermelho de absorção, reflexão, emissão e fotocondutividade de sólidos, líquidos e gases. A espectroscopia infravermelha lida com a região infravermelha do espectro eletromagnético e pode ser dividida em três regiões: infravermelho curto ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e longo ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é muito utilizada para obter o espectro na região do infravermelho médio, capaz de excitar modos vibracionais e rotacionais das moléculas.

O objetivo de uma espectroscopia por absorção é medir o quanto a amostra absorve luz em cada comprimento de onda. Na espectroscopia por transformada de Fourier, um feixe de radiação contendo frequências de uma região particular é incidido sobre a amostra. O sinal resultante contém um rápido decaimento de todas as frequências possíveis. Depois, o feixe é modificado para conter diferentes combinações de frequências e novamente incidido, esse processo é repetido muitas vezes. Após a coleta dos sinais um computador utiliza o método de transformada de Fourier para gerar o espectro (JAGGI; VIJ, 2006).

A preparação dos materiais para análise em um FTIR pode trazer complicações por serem métodos complexos. Para reverter esses problemas o acessório de reflexão total atenuada (ATR) vem sendo utilizado. Este acessório opera de forma a medir as mudanças que ocorrem em uma reflexão interna total do feixe de radiação infravermelha quando o feixe entra em contato com a amostra. Um feixe de luz infravermelha é direcionado a um cristal óptico de alto índice de refração com certo ângulo. A reflexão interna gera uma onda evanescente que atravessa o cristal e a superfície da amostra, que deve estar em contato direto com o cristal. Nas regiões do espectro infravermelho em que a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada ou alterada. Esta onda evanescente atenuada é refletida de volta ao feixe inicial o qual passa por um detector do espectrômetro e o espectro infravermelho é gerado (PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES, 2005).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAL

Antes de iniciar os tratamentos a plasma as amostras foram cortadas em pequenos retângulos (10x15 mm²) de uma folha de polipropileno transparente (0,3 mm de espessura) fornecida pela empresa Goodfellow.

A limpeza das amostras foi realizada em um aparelho de ultrassom utilizando água destilada e detergente por cerca de dez minutos. Para a remoção de impurezas orgânicas da superfície do material, as amostras foram limpas com álcool isopropílico por mais vinte minutos e então colocadas para secar em temperatura ambiente.

Após o tratamento algumas amostras foram lavadas por um minuto em água destilada e depois deixadas secando por uma hora para então serem submetidas a análises.

3.2 TRATAMENTOS

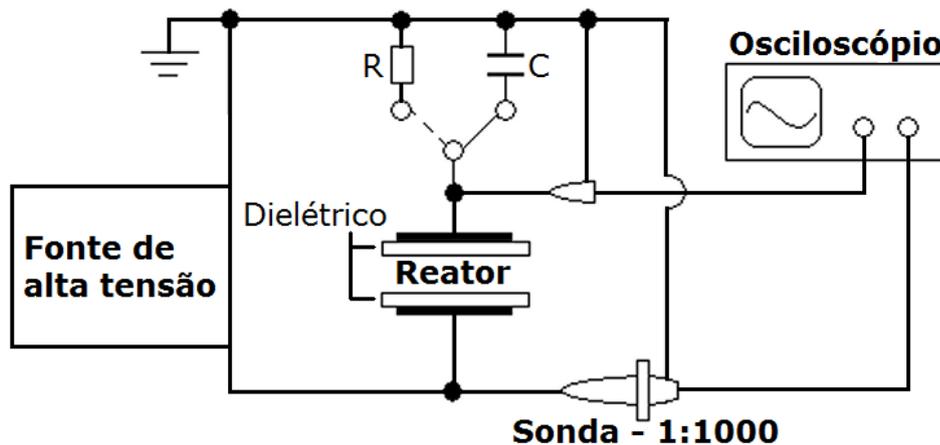
O arranjo experimental utilizado para geração da descarga DBD em ar à pressão atmosférica está esquematizado na figura 9.

A descarga DBD foi gerada entre dois eletrodos paralelos de alumínio com diâmetro de 9,5 cm. Ambos os eletrodos do reator foram recobertos por discos de vidro com 12,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura. O eletrodo superior foi aterrado e o inferior conectado à alta tensão. Para todos os tratamentos a distância entre as placas foi mantida em 3,0 mm.

Duas fontes de alimentação foram utilizadas durante o projeto. A fonte de 60 Hz é constituída por um transformador de alta tensão (110/20000V) controlado por um autotransformador Variac. Durante os tratamentos com frequência de rede, a alta tensão pico a pico aplicada foi mantida em 35 kV.

A fonte utilizada para gerar a descarga DBD em alta frequência foi a Minipuls4 (GBS Elektronik GmbH – Alemanha). Esta consegue gerar tensões de até 20 kV numa faixa de 5-20 kHz. Para os tratamentos que empregaram essa fonte, a frequência de operação foi de 17 kHz, com esse valor de frequência a amplitude do sinal da tensão era de 18 kV. Dessa forma, a magnitude da tensão é de aproximadamente 35 kV pico a pico, que corresponde à tensão aplicada aos tratamentos em baixa frequência.

Figura 9 – Arranjo experimental utilizado para os tratamentos com DBD.



Fonte: (Ilustração do autor).

O sinal da tensão aplicada foi medido por meio de uma sonda (1000:1 – Tektronix P6015A, 75 Mhz) e monitorado com um osciloscópio digital (Tektronix TDS 2024B, 200 Mhz). Para obter o valor da carga nas placas do reator, o eletrodo aterrado foi conectado a um capacitor de 10 nF. Já a forma de onda da corrente é obtida ligando-se o eletrodo superior a um resistor de 10 Ω .

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Dentre as técnicas de caracterização das amostras a serem utilizadas, destacam-se microscopia de força atômica (AFM), medidas de ângulo de contato, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Foi utilizado o goniômetro Ramé-Hart, modelo 300-F1 (localizado no Departamento de Física e Química – FEG – UNESP), para realizar medidas do ângulo de contato entre líquidos testes e a superfície do polímero. As medidas foram realizadas em ambiente controlado com 60% de umidade relativa e temperatura de 21°C. O volume da gota de água destilada foi de 2 μl . Foi realizada uma média dos ângulos de contatos de no mínimo cinco gotas depositadas sobre o PP.

A caracterização quantitativa da composição química das amostras de PP foi realizada por meio do espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X Kratos XSAM 800

utilizando a linha de raios-X Mg K α e mantida em modo de transmissão (80 eV de energia para o espectro amplo e 40 eV de energia para obter o espectro detalhado). Como referência de energia de ligação no espectro, devido à função trabalho do espectrômetro, tomou-se o nível de energia 1s do átomo de carbono (energia de ligação E = 285.0 eV). Essa análise foi realizada no “Institute of Materials and Environmental Chemistry, Hugarian Academy of Sciences” - Budapeste, Hungria.

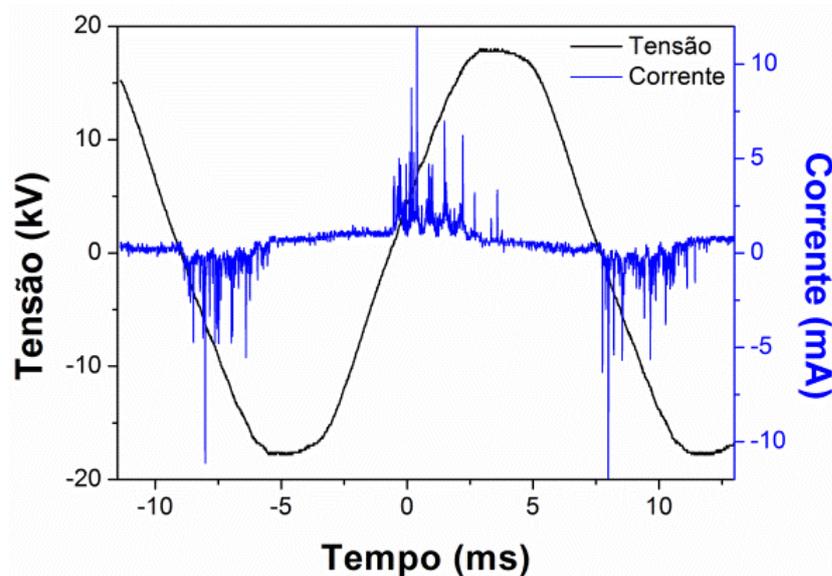
A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para analisar a morfologia superficial das amostras. A análise foi efetuada em ar com um microscópio Shimadzu, modelo spm9600-j3. Durante as análises o microscópio operou em modo contato intermitente com 0,5 Hz de taxa de escaneamento utilizando uma ponta de silício (k = 50 N/m). Foram obtidos valores quadráticos médios da rugosidade (r_{rms}) para as imagens topográficas de área 10,0x10,0 μm^2 , as medidas foram tomadas em vários pontos de cada amostra para então obter o valor médio da rugosidade. O microscópio utilizado encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia – FEG – UNESP.

Para analisar as modificações na composição química superficial das amostras de PP, um espectrômetro em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) PerkinElmer, modelo spectrum 100, foi empregado. O espectrômetro é equipado com um acessório universal ATR utilizando um cristal de diamante como elemento interno de reflexão. Os espectros foram obtidos usando resolução de 4 cm^{-1} com 16 escaneamentos por medida. O espectrômetro utilizado localiza-se no Departamento de Física e Química – FEG – UNESP.

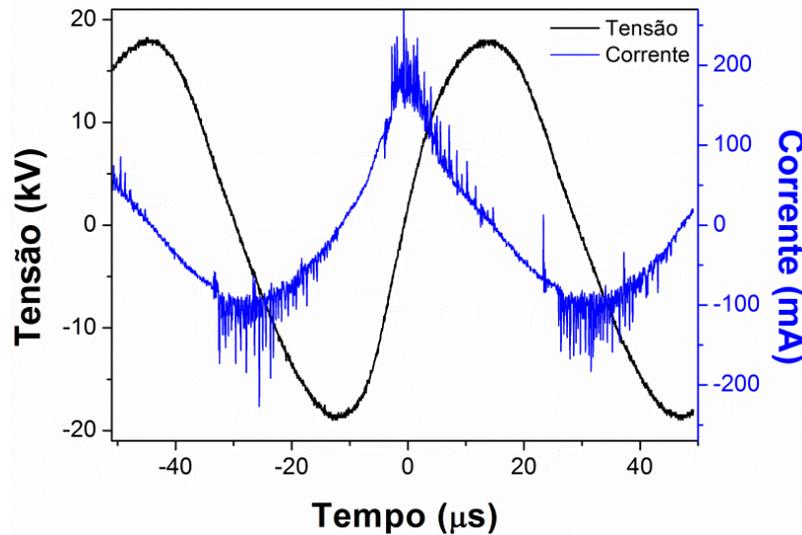
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ambos os tratamentos com a DBD, em 60 Hz e 17 kHz, foram conduzidos em ar à pressão atmosférica e as descargas operaram em modo filamentar. A descarga é então constituída por inúmeras microdescargas (filamentos) aleatoriamente distribuídas sobre toda a área dos eletrodos. As figuras 10 (a e b) apresentam as formas de onda da tensão aplicada e da corrente da descarga para ambos os processos. Nelas é evidente essa característica da descarga DBD em modo filamentar, sendo possível perceber que as microdescargas ocorrem apenas quando há variação de tensão entre os eletrodos. Porém, a figura 10 (b) mostra que no tratamento em alta frequência esses picos de corrente são sobrepostas pela corrente de deslocamento.

Figura 10 – Formas de onda da corrente e da tensão (representação das microdescargas).



(a) Baixa frequência



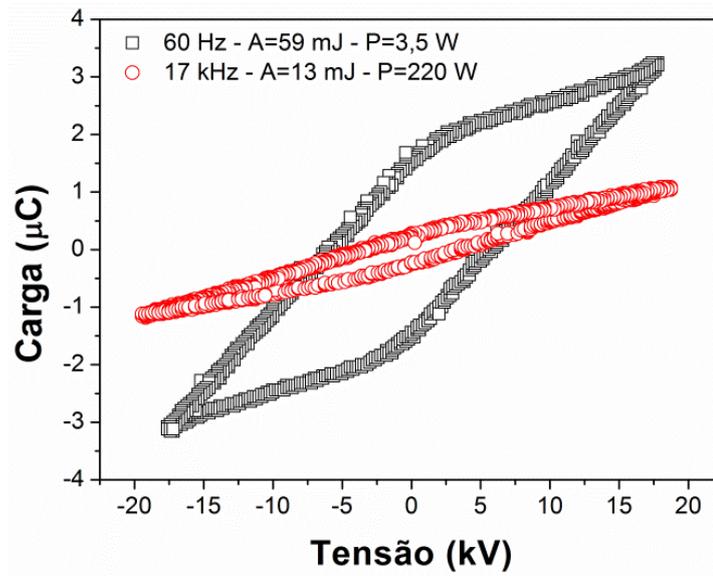
(b) Alta frequência

Fonte: (Ilustração do autor).

Um método muito comum para se obter a potência da descarga é por meio da figura de Lissajous, cuja forma é tipicamente um paralelogramo no caso da descarga DBD (KOSTOV et al., 2009). A área da figura por um período da tensão aplicada representa a energia dissipada por ciclo. Assim, é possível calcular a potência multiplicando-se a energia por ciclo pela frequência utilizada. As figuras de Lissajous correspondentes aos tratamentos em frequência de rede e com 17 kHz são apresentadas de forma comparativa na figura 13.

As áreas das figuras correspondentes as diferentes frequências utilizadas são bem distintas, como pode ser visto na figura 13. Embora a área da figura para o tratamento de 17 kHz seja menor (13 mJ) a potência média da descarga é maior, sendo no valor de 220 W. Por outro lado, a figura de maior área (59 mJ) correspondente ao tratamento em 60 Hz fornece uma potência média de apenas 3,5 W. Devido a essa discrepância entre os valores de potência de cada frequência aplicada, os tratamentos foram expressos em termos da densidade de energia depositada (potência da descarga multiplicada pelo tempo de tratamento e dividida pela área do eletrodo). Considerando uma média das potências calculadas acima uma densidade de energia de 20 J/cm² pode ser obtida com um tratamento de cerca de 9 s utilizando frequência de 17 kHz e tratando por 10 min com a frequência de 60 Hz. Portanto, os tratamentos com DBD em 17 kHz variaram de poucos segundos até 14 s, enquanto que os tratamentos em 60 Hz variaram de 1 a 15 min.

Figura 13 – Comparação das figuras de Lissajous.

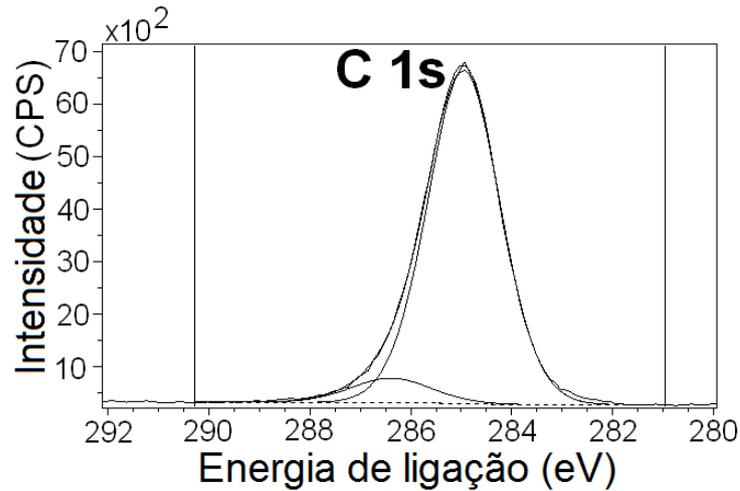


Fonte: (Ilustração do autor).

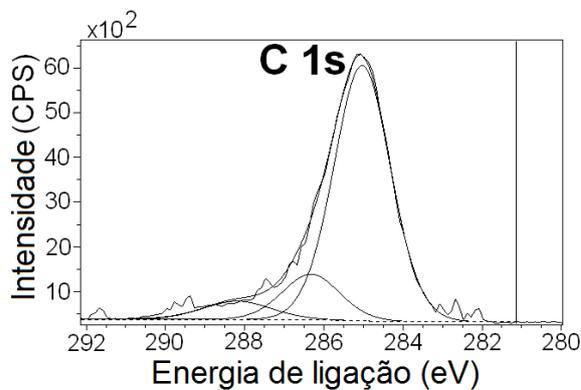
As modificações na superfície de polímeros podem ser atribuídas a dois processos principais. O primeiro seria a incorporação de espécies excitadas do plasma levando a formação de novos grupos funcionais na superfície e o segundo a degradação do polímero causando a formação de produtos voláteis e produtos de baixo peso molecular conhecidos como “low molecular weight oxidized material” (LMWOM).

As alterações na composição química superficial do PP causadas pela ação do plasma foram analisadas por meio de XPS. A amostra de PP padrão (não tratada) apresentou cerca de 2% de oxigênio em sua composição, que pode ser atribuído à contaminação da superfície, e exibiu picos C1s muito estreitos, como mostra a figura 12 (a). As figuras 12 (b-c) apresentam os picos C1s das amostras tratadas em frequência de rede e alta frequência respectivamente, utilizando a mesma dose de energia depositada (20 J/cm²). Os novos picos mais largos na região de maior energia de ligação sugerem a introdução de grupos C-O, C=O e COO- pelo plasma. Algumas amostras foram lavadas em água destilada após o tratamento com DBD e seus espectros C1s são apresentados na figura 12 (d-e) para comparação.

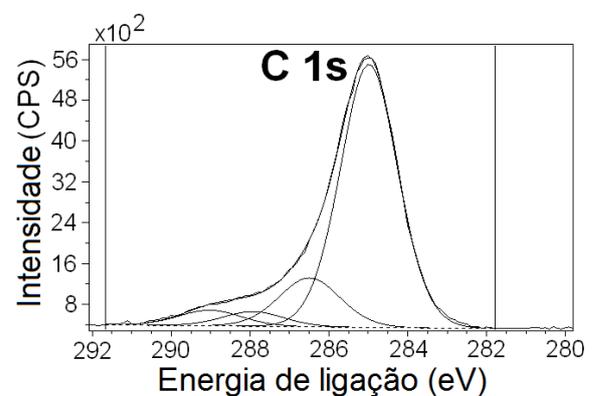
Figura 12 – Espectros C1s de amostras de polipropileno tratadas com DBD em diferentes frequências.



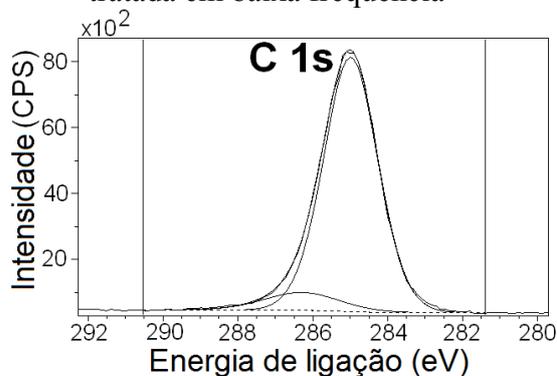
(a) Espectro C1s do polipropileno não tratado



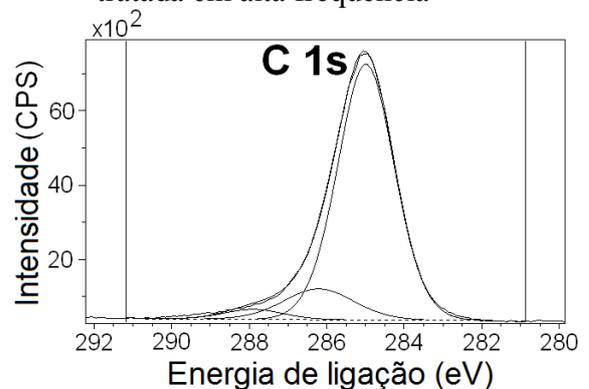
(b) Espectro C1s de amostra de PP tratada em baixa frequência



(c) Espectro C1s de amostra de PP tratada em alta frequência



(d) Espectro C1s de amostra de PP tratada em baixa frequência – Amostra lavada após o tratamento



(e) Espectro C1s de amostra de PP tratada em alta frequência – Amostra lavada após o tratamento

Os detalhes da composição dos espectros mostrados nas figuras 12 (a-e) são indicados na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados percentuais da quantificação dos picos na análise com XPS das amostras tratadas com densidade de energia de 20 J/cm².

	O	N	C4	C3	C2	C1
Energia de ligação (eV)			289.0	288.1±0.3	286.4±0.2	285.0
Tipos de ligações			O=C-O	C=O O-C-O	C-O	C-C C-H
PP não tratado	2				7	91
60 Hz	10			6	13	71
60 Hz – Amostra lavada	4	1			8	86
17 kHz	13	2	4	3	13	64
17 kHz – Amostra lavada	6	1		3	12	78

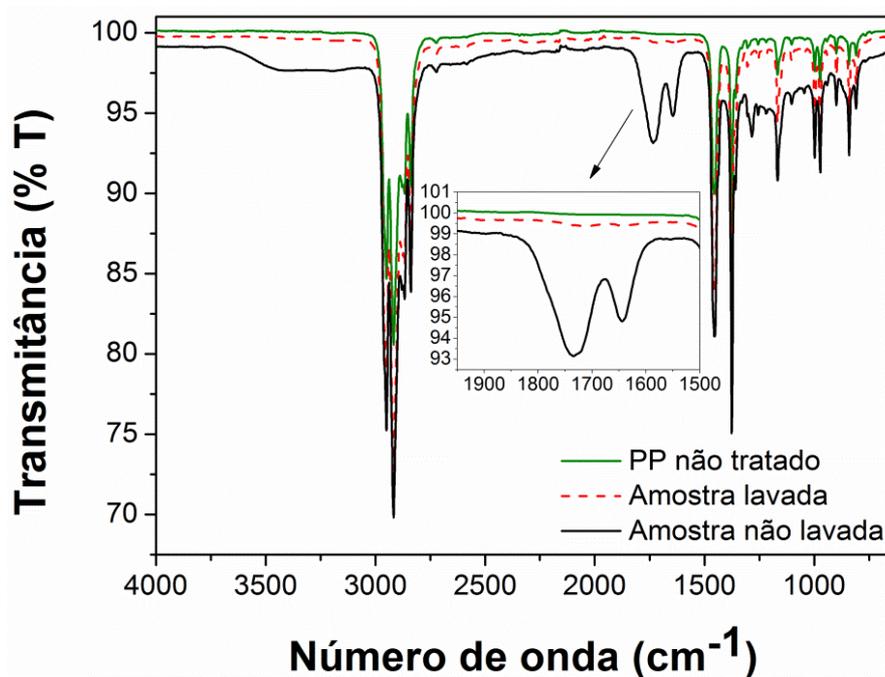
Fonte: (Tabela do autor).

Partindo dos resultados apresentados na tabela 2 pela análise em XPS, pode-se concluir que o tratamento com DBD leva a oxidação da superfície do polímero. O oxigênio incorporado à superfície provém tanto do tratamento com plasma quanto das reações que ocorrem após o tratamento entre radicais ativos criados na superfície e o oxigênio presente no ar. A tabela 2 mostra também que pequenas quantidades de nitrogênio foram acrescentadas à superfície durante o tratamento. Isso evidencia a incorporação de espécies do plasma pelo material, uma vez que o nitrogênio molecular presente no ar dificilmente se liga a radicais na superfície do polímero. Após a lavagem das amostras tratadas a quantidade de oxigênio diminui, mas não retorna a mesma porcentagem do PP não tratado, indicando que a oxidação causada pela ação do plasma também ocorre em camadas mais profundas das amostras. Como pode ser visto na tabela 2, picos de oxigênio ligado a carbono (como C3 e C4 para baixa e alta frequência respectivamente) desaparecem após a lavagem do PP, o que indica a formação de compostos solúveis e oxidados de baixo peso molecular.

A tabela 2 mostra também que a oxidação é mais intensa durante o tratamento com alta frequência. A razão para este processo ser mais eficiente pode ser atribuída talvez a melhor distribuição do plasma, pois neste caso a descarga é composta por inúmeras microdescargas muito próximas o que a torna praticamente uniforme. No caso da baixa frequência, as microdescargas podem ser facilmente distinguíveis na descarga.

Mais análises a respeito das modificações químicas na superfície do PP foram feitas por um espectrômetro em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As figuras 13 e 14 mostram os espectros do PP tratado por DBD em 60 Hz e em 17 kHz respectivamente com densidade de energia de 20 J/cm².

Figura 13 – Comparação dos espectros em infravermelho de amostras de PP tratadas em 60 Hz.



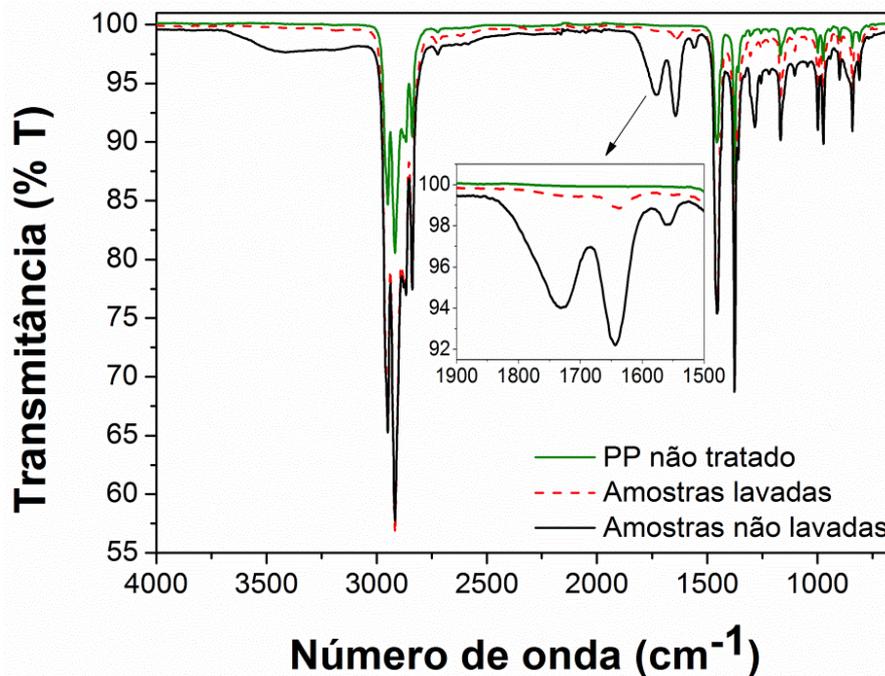
Fonte: (Ilustração do autor).

O espectro por FTIR da amostra lavada e tratada a frequência de rede (figura 13), linha tracejada, é praticamente idêntica ao espectro do PP não tratado e exibe apenas as bandas típicas do PP, como o modo vibração de estiramento dos grupos CH₂ e CH₃ (2820 – 2980 cm⁻¹), modos simétrico e assimétrico de dobramento angular (“bending mode”) do grupo CH₃ (1373 e 1456 cm⁻¹, respectivamente) e modos de vibração associados à ligação C – C (1166 – 841 cm⁻¹) (GEYTER; MORENT; LEYS, 2008).

Após os tratamentos com DBD em ambas as frequências o espectro por FTIR apresentou novas bandas. A mais importante delas encontra-se na faixa de 1840-1600 cm⁻¹ e indica a existência de diferentes formas de ligação dupla entre carbono e oxigênio. O pico em 1280 cm⁻¹ pode ser associado ao estiramento simétrico de COO⁻. A grande banda presente

entre 3100 e 3670 cm^{-1} é atribuída à presença de grupos carboxilas e hidroxilas. Depois de lavadas as amostras tratadas com DBD, os novos grupos incorporados tendem a desaparecer, especialmente no processo a 60 Hz . No entanto, uma análise mais profunda dos espectros das amostras lavadas, revela a presença de picos entre 1710 e 1640 cm^{-1} correspondentes a grupos $\text{C}=\text{O}$ que permaneceram no material. Essa observação é mais evidente na figura 14 (espectro do processo em alta frequência), indicando que este processo causa oxidação mais intensa na superfície do polímero como mostrou a análise com XPS.

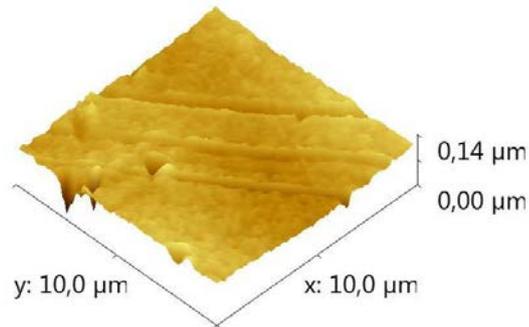
Figura 14 – Comparação dos espectros em infravermelho de amostras de PP tratadas em 17 kHz .



Fonte: (Ilustração do autor).

Em geral, o plasma contém muitas espécies ativas como elétrons, íons, fótons, radicais livres e espécies excitadas que podem modificar as propriedades das superfícies dos polímeros. Assim, a morfologia de materiais sujeitos a aplicação de plasma podem ser alteradas. As imagens da análise por AFM de amostras de PP tratadas com DBD e também de uma amostra padrão podem ser vistas nas figuras 15, 16 e 17. A amostra não tratada (figura 15) apresenta uma superfície praticamente lisa, com apenas algumas marcas paralelas provavelmente resultantes do processo de fabricação do polímero.

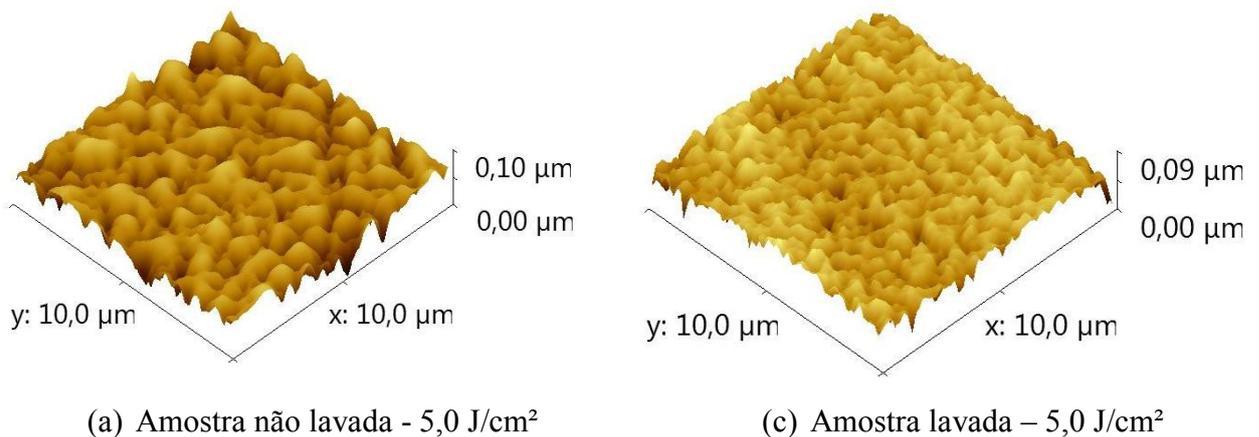
Figura 15 – Imagem por AFM - amostra de PP não tratada.

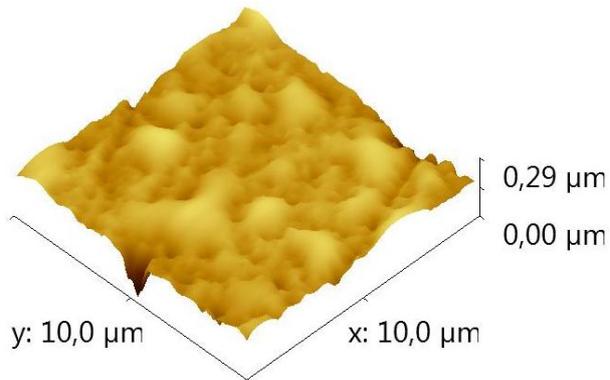
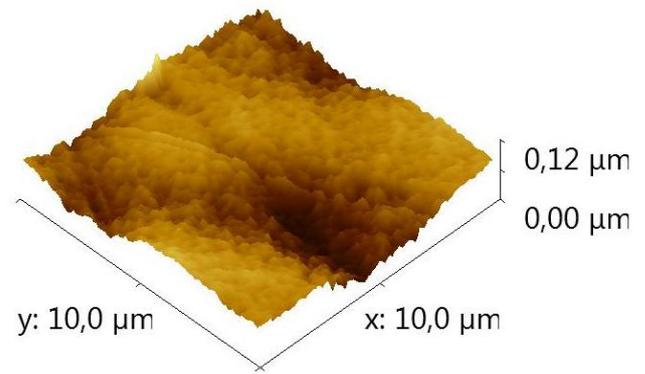


Fonte: (Ilustração do autor).

As figuras 16 (a-b) e 17 (a-b) mostram que o processo de tratamento com DBD resulta na formação de protuberâncias na superfície do PP que crescem à medida que é elevado o tempo de tratamento. A formação dessas estruturas nodulares pode ser observada nos tratamentos com ambas as frequências. Porém, as figuras 17 (a-b) evidenciam que as estruturas formadas pelo processo em alta frequência são menores se comparadas ao tratamento de mesma densidade de energia (5,0 e 10 J/cm²) em frequência de rede, figuras 16 (a-b). Os nódulos observados são constituídos por pequenos fragmentos altamente oxidados do polímero, chamados na literatura “low-molecular-weight oxidized materials” (LMWOMs). Esses oligômeros tendem a aglomerar sobre a superfície do material formando as estruturas vistas nas figuras 16 e 17.

Figura 16 – Imagens de AFM para amostras de PP tratadas com DBD em baixa frequência (60 Hz).

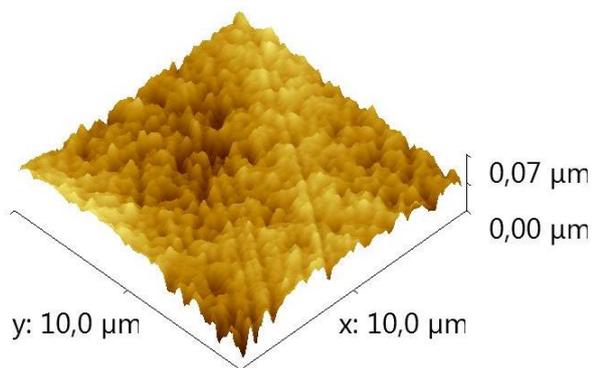
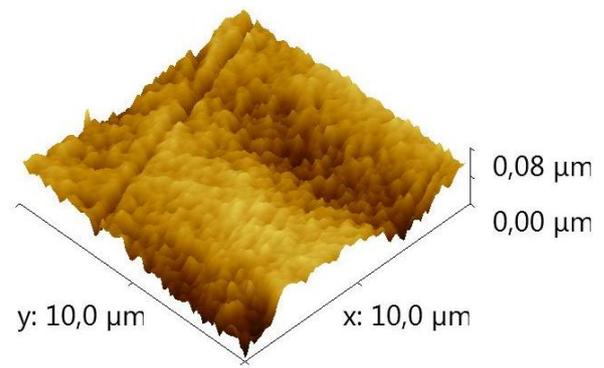


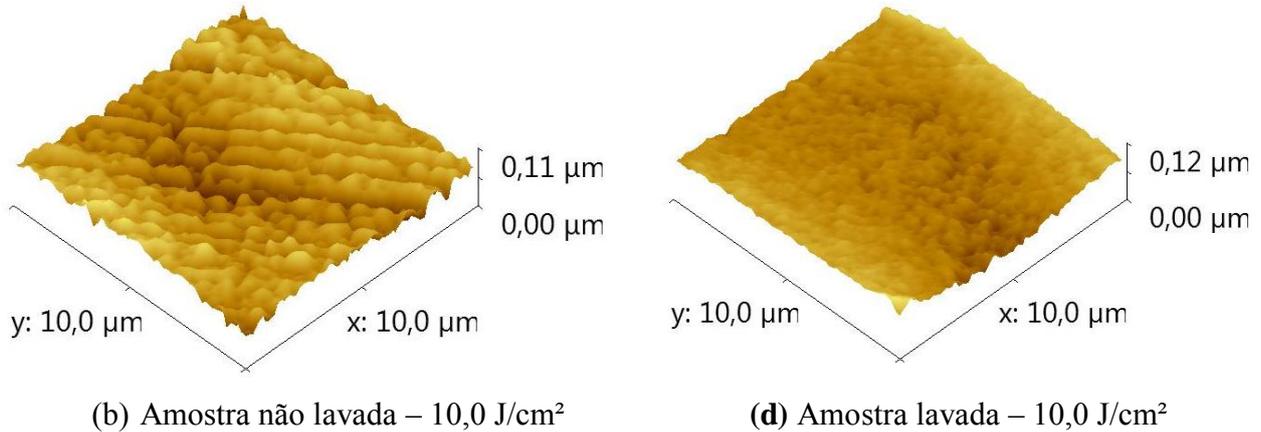
(b) Amostra não lavada – 10,0 J/cm²(d) Amostra lavada – 10,0 J/cm²

Fonte: (Ilustração do autor).

Entretanto os LMWOMs são fracamente ligados à superfície do polímero e, portanto podem ser facilmente removidos lavando-se as amostras em solventes polares. As mudanças causadas após a remoção dos LMWOM podem ser vistas nas figuras 16 (c-d) e 17 (c-d) que apresentam superfícies mais lisas, porém ainda com algumas estruturas aparentes.

Figura 17 – Imagens de AFM para amostras de PP tratadas com DBD em alta frequência (17 kHz).

(a) Amostra não lavada – 5,0 J/cm²(c) Amostra lavada – 5,0 J/cm²



Fonte: (Ilustração do autor).

Na tabela 3 são apresentadas as medidas da rugosidade (r_{ms}) das amostras cujas imagens estão apresentadas nas figuras 15, 16 e 17.

Tabela 3 - Medidas da rugosidade das amostras tratadas com DBD em baixa e alta frequência.

		Densidade de energia (J/cm ²)			
		0,0	5,0	10,0	
R _{ms} (nm)	Amostras tratadas	60 Hz		13,0±0,4	20,0±0,6
		17 kHz		7,1±0,6	11,4±0,3
	Amostras tratadas e lavadas	60 Hz	5,1±0,9	10,0±0,2	6,1±0,4
		17 kHz		6,3±0,4	5,6±0,3

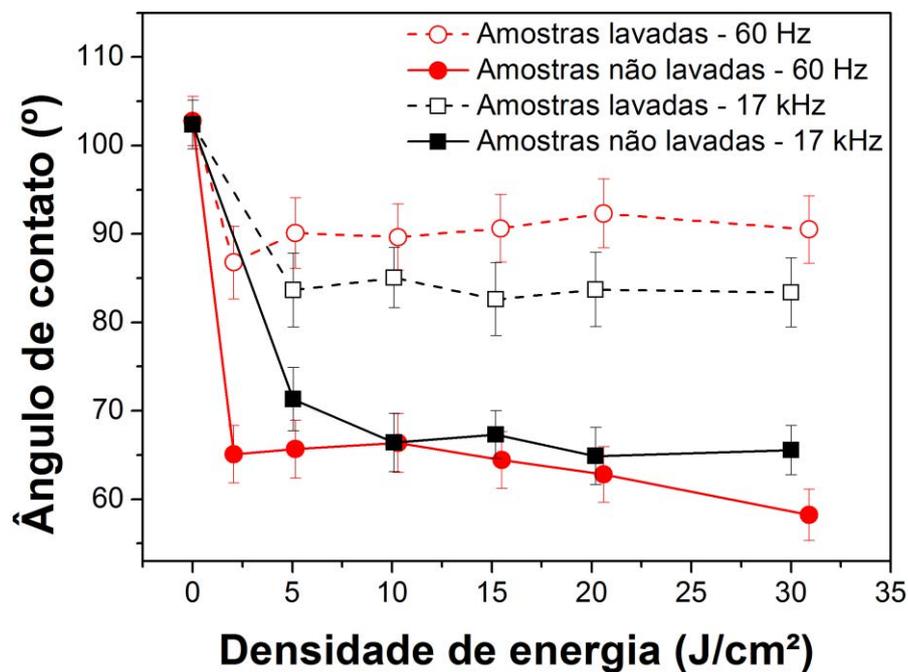
Fonte: (Tabela do autor).

Os dados da tabela 3 confirmam que o tratamento em baixa frequência torna a superfície do polímero mais rugosa devido à produção em quantidade maior de LMWOM que aglomeram sobre a superfície formando grandes estruturas nodulares. Os valores da rugosidade mostram também que depois de lavadas, as amostras apresentam rugosidade menor que as amostras apenas tratadas.

Medidas de ângulo de contato foram tomadas para diferentes densidades de energia depositadas. A molhabilidade de um polímero pode indicar indiretamente a existência de grupos polares em sua superfície por meio da interação com diferentes líquidos. O tratamento de amostras a plasma resulta na redução do ângulo de contato com água. A figura 18 mostra

as medidas de ângulo de contato das amostras de PP tratadas em função da densidade de energia depositada para ambas as frequências (60 Hz e 17 kHz). A melhora da molhabilidade do PP pôde ser obtida com pouco tempo de exposição ao plasma (baixa densidade de energia). O caráter hidrofílico apresentado pelas amostras após o tratamento pode ser explicado em termos da incorporação de novos grupos funcionais contendo oxigênio, como mostraram as análises por XPS e FTIR. Entretanto, estender o tempo de tratamento das amostras não resulta em um aumento do caráter hidrofílico do polímero, pois as modificações saturam após certa quantidade de energia depositada em aproximadamente 65°. Uma das maiores causas dessa limitação é a degradação superficial do polímero que levam a formação de LMWOMs que foi evidenciada pela análise por AFM. A figura 18 mostra que ambos os tratamentos deixam a superfície com praticamente a mesma redução no ângulo de contato.

Figura 18 – Redução do ângulo de contato das amostras tratadas em baixa e alta frequência, de amostras tratadas e lavadas para as mesmas frequências.



Fonte: (Ilustração do autor).

O resultado da remoção de componentes oxidados da superfície por meio da lavagem das amostras pode ser visto também na figura 18 (linhas tracejadas). É evidente que parte da característica hidrofóbica é recuperada, sendo o processo com alta frequência um pouco mais

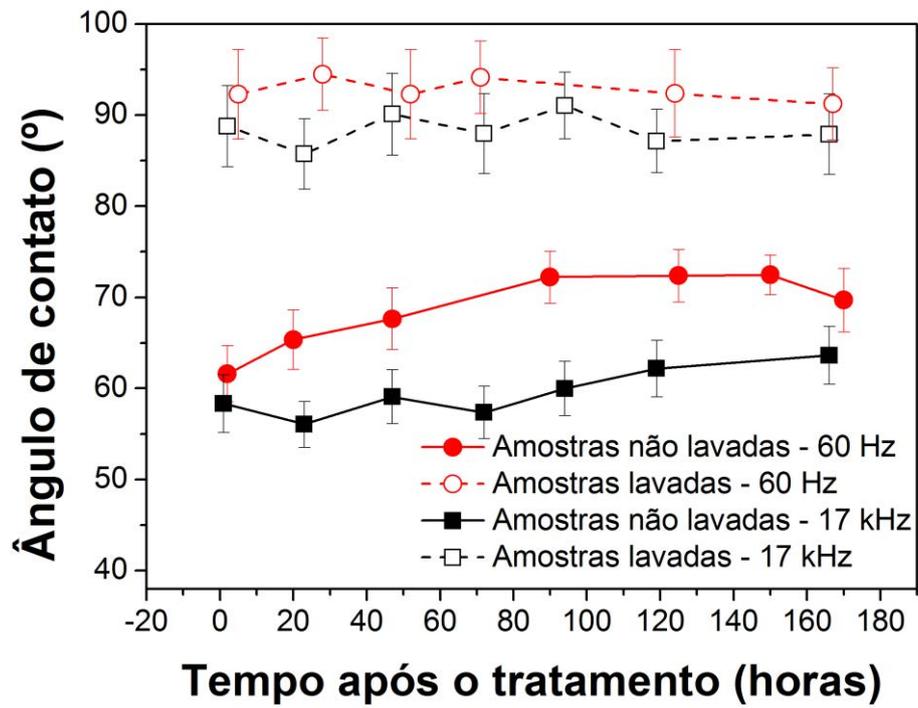
eficiente, mantendo as medidas de ângulo de contato por volta de 85° enquanto que o ângulo de contato para a baixa frequência satura em 90°. Este resultado está de acordo com as medidas de XPS que indicam que o tratamento em 17 kHz causa mais intensa oxidação da superfície comparada ao processo em frequência de rede.

A outra causa de limitações quanto ao acréscimo de novos grupos funcionais à superfície do material é a recuperação parcial das características originais. Quando polímeros tratados a plasma são mantidos a temperatura ambiente e pressão atmosférica, eles recuperam parte de suas propriedades originais (GUIMOND; WERTHEIMER, 2004, SELLIN; CAMPOS, 2003, O'HARE; LEADLEY; PARBHOO, 2002, MASSINES et al., 2001). Depois de tratadas com dose de energia de 20 J/cm² as amostras foram guardadas e analisadas gradualmente para observar a recuperação de suas propriedades. A figura 19 mostra a variação dos ângulos de contato para os dois tratamentos. A recuperação da característica hidrofóbica do material pode ser atribuída a constante interação entre radicais da superfície e espécies no ar ou também pela reorientação das cadeias do polímero assim como dos grupos polares para o interior do material deixando a superfície com menos grupos oxidados, a migração de grupos apolares do interior para sua superfície do material e também difusão dos LMWOMs para o interior do polímero.

Esta instabilidade apresentada quanto a preservação do tratamento pelo polímero é responsável por limitar as vantagens do tratamento a plasma para algumas aplicações como recobrimento e pintura. Visando evitar o envelhecimento dos polímeros tratados a plasma muitos estudos têm sido realizados, porém, nenhuma solução satisfatória foi obtida até o presente momento. Entretanto, existem algumas indicações de que há relação entre a evolução da molhabilidade do polímero tratado e a quantidade de LMWOM formado na superfície (STROBEL et al., 2003, MRAD et al., 2011).

É possível observar na figura 19 que a recuperação hidrofóbica do tratamento em 17 kHz foi menor, sendo consistente com a formação de menor quantidade de LMWOM na superfície do PP pelo tratamento com DBD. O envelhecimento de amostras lavadas também está representado na figura 19. O ângulo de contato das amostras lavadas é mais alto devido aos LMWOMs removidos e como pode ser observado, depois de lavado o PP não sofre recuperação hidrofóbica, mantendo praticamente constante sua molhabilidade. Assim, é possível concluir que para o caso do tratamento de PP com DBD a formação de LMWOM na superfície do material apresenta um papel importante no processo de resuperação hidrofóbica.

Figura 19 – Comparação do envelhecimento de amostras tratadas (em 60 Hz e 17 kHz) e amostras lavadas após os tratamentos.



Fonte: (Ilustração do autor).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, amostras de polipropileno foram tratadas por DBD em pressão atmosférica utilizando duas frequências diferentes (60 Hz e 17 kHz) e as modificações causadas na superfície do material foram comparadas. O tratamento com DBD modifica tanto a composição química do polímero quanto sua morfologia superficial. Essas mudanças podem ser atribuídas principalmente a dois fatores: o processo de oxidação causado pelo plasma e a formação de LMWOMs que aglomeram sobre a superfície do PP na forma de pequenos nódulos alterando a rugosidade e a molhabilidade do material. Porém, como mostraram as análises de FTIR, AFM, XPS e ângulo de contato, esses oligômeros oxidados são fracamente ligados à cadeia do PP, podendo ser facilmente removidos quando a amostra é lavada em líquidos polares. Entretanto, a lavagem das amostras tratadas não resulta na remoção total de grupos polares da superfície, uma vez que o PP tratado e lavado não recupera completamente suas propriedades originais. A recuperação apenas parcial das propriedades do PP indica que a oxidação causada pelo plasma também ocorre em camadas mais profundas do material.

A comparação das medidas de ângulo de contato e da composição química superficial de ambos os tratamentos, mostraram que o processo com 17 kHz é ligeiramente mais eficiente em incorporar oxigênio à superfície do PP que o tratamento em frequência de rede. Os resultados da AFM mostraram estruturas menores na superfície do polímero quando utilizada alta frequência, indicando que menos LMWOM é formado nesse processo. Este fato se deve a distribuição de maior quantidade de microdescargas por toda a área dos eletrodos, que provavelmente contribuiu para uma maior concentração de oxigênio na descarga.

REFERÊNCIAS

BORCIA, G.; ANDERSON, C. A.; BROWN, N. M. D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 186-197, mar. 2004.

CAPPELLA, B.; DIETLER, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. **Surface Science Reports**, v. 34, n. 1-3, p. 5-104, 1999.

CASTRO, A. H. R. **Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica**. 2013. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

FANG, Z.; LIN, J.; YANG, H.; QIU, Y. Polyethylene terephthalate surface modification by filamentary and homogeneous dielectric barrier discharge in air. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 37, n. 5, p. 659-667, may 2009.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008. 1022p.

GEYTER, N.; MORENT, R.; LEYS, C. Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3-4, p. 608-611, apr. 2008.

GUIMOND, S.; WERTHEIMER, R. Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 3, p. 1291-1303, nov. 2004.

JAGGI, N.; VIJ, D. R. Fourier transform infrared spectroscopy. In: VIJ, D. R. **Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**. New York: Springer Science, 2006. Cap. 9, p. 411-450.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, mar. 2003.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. Dielectric-barrier discharges. Principle and applications. **Journal de Physique IV**, v. 7, n. 47-66, oct. 1997.

KOSTOV, K. G.; HONDA, R. Y.; ALVES, L. M. S.; KAYAMA, M. E. Characteristics of dielectric barrier discharge reactor for material treatment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 2, p. 322-325, june 2009.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167-249, sept. 1999.

KWON, O. J.; TANG, S.; MYUNG, S. W.; LU, N.; CHOI, H. S. Surface characteristics of polypropylene films treated by an atmospheric pressure plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, n. 1, p. 1-10, mar. 2005.

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, n. 2, p. 412-420, dec. 2008.

MASSINES, F.; GOUDA, G.; GHERARDI, N.; DURAN, M.; CROQUESEL, E. The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment. **Plasmas and Polymers**, v. 6, n. 1-2, p. 35-49, june 2001.

MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in Surface Science**, v. 41, n.1, p. 3-49, sept. 1992.

MRAD, O.; SAUNIER, J.; AYMES-CHODUR, C.; MAZEL, V.; ROSILIO, V.; AGNELY, F.; VIGNERON, J.; ETCHEBERRY, A.; YAGOUBI, N. Ageing of a medical device surface following cold plasma treatment: Influence of low molecular weight compounds on surface recovery. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2403-2413, dec. 2011.

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H. K. Atmospheric non-thermal plasma sources. **International Journal of Engineering**, v. 2, n.1, p. 53-68, jan. 2008.

O'HARE, L. A.; LEADLEY, S.; PARBHOO, B. Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. **Surface and Interface Analysis**, v. 33, n. 4, p. 335-342, apr. 2002.

PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES. **FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)**. Shelton: PerkinElmer, 2005. 5 p.

SANTOS, A. L. R. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SANTOS, D. C. R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. 2004. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

SELLIN, N.; CAMPOS, J. S. C. Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 163-166, june 2003.

STROBEL, M.; JONES, V.; LYONS, C. S.; ULSH, M.; KRUSHNER, M. J.; DORAI, R.; BRANCH, M. C. A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films. **Plasmas and Polymers**, v. 8, n. 1, p. 61-95, mar. 2003.

SZILI, E. J.; AL-BATAINEH, S. A.; BRYANT, P. M.; SHORT, R. D.; BRADLEY, J. W.; STEELE, D. A. Controlling the spatial distribution of polymer surface treatment using atmospheric-pressure microplasma jets. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 1, p. 38-50, jan. 2011.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. Atmospheric pressure plasmas: a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, jan. 2006.

WAGNER, H. E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K. V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J. F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, v. 71, n. 3, p. 417-436, may 2003.

WANG, C.; HE, X. Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3377-3384, dec. 2006.