

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**Influência de agentes funcionalizantes na hidrofobicidade de filmes de
polietileno linear de baixa densidade**

Katiandry Rossini Gatti

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**Influência de agentes funcionalizantes na hidrofobicidade de filmes de
polietileno linear de baixa densidade**

Katiandry Rossini Gatti

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2014

Ficha Catalográfica

G263i Gatti, Katiandry Rossini
Influência de agentes funcionalizantes na hidrofobicidade de filmes de polietileno linear de baixa densidade / Katiandry Rossini Gatti. – 2015.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2014.

Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana.

1. Hidrofobicidade. 2. Filmes poliméricos. 3. Ensaio de materiais.
I. Santana, Ruth Marlene Campomanes, orient. II. Título.

CDU: 678.7(043)

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Noeli Sellin - UNIVILLE

Dra. Larissa Stieven Montagna - UNIFESP

Dra. Bianca Bairros Rabello da Silva - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente ao meu esposo Clauter que esteve sempre ao meu lado me apoiando e incentivando, aos meus pais Pedro e Adélia pelo estímulo dado aos estudos desde pequena e a minha filhinha Rafaela, que me trouxe muita alegria.

AGRADECIMENTOS

A todos que participaram direta ou indiretamente da elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela dedicação, orientação e por dividir comigo seus conhecimentos da área e também pela paciência e compreensão durante toda a pesquisa.

Aos bolsistas, Luisa Fassini que me ajudou a fazer os ensaios e Giordano Pierozan Bernardes que mais do que isso esteve sempre comigo, sendo meu braço direito durante todo o mestrado.

Ao amigo Carlos Eduardo Avelleda, que esteve muitas vezes disponível para me ajudar com o processamento das amostras.

Ao amigo André Catto que sempre esteve ao meu lado ajudando no processamento dos filmes, nas aulas de estágio docência e “quebrando galhos” quando estive de licença maternidade.

Ao LAPOL pela utilização de seus laboratórios, equipamentos e reagentes.

À Bruna dos Santos pelos ensaios ópticos e a Micheli Haack pelo apoio na realização do FTIR.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lacer) da UFRGS e a Professora Anellise Alves pelo empréstimo do Goniômetro para a realização do ensaio de ângulo de contato.

A todos os professores que me acompanharam durante este trabalho, me capacitando e passando seus preciosos conhecimentos.

À Braskem pelo fornecimento de matéria prima, auxílio técnico e recursos financeiros para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu querido esposo Clauter que sempre me deu força e compreendeu cada momento de dificuldade ao longo dessa pesquisa, esteve sempre ao meu lado, todos os dias acreditando no meu esforço e me motivando a seguir adiante.

Aos meus pais, que sempre quiseram o meu melhor e estiveram junto comigo a vida toda, e que apesar da distância sempre se fizeram presentes.

À minha filhinha Rafaela, que de modo inconsciente me ajudou muito, colaborando em ficar na escolinha nas tardes que me dediquei a esta pesquisa.

TRABALHOS PUBLICADOS

ROSSINI, K. ; CATTO, A. L. ; SANTANA, R. M. C. EVALUATION OF PROPERTIES VARIATION OF THE LLDPE FILMS WITH DIFFERENT PROCESSING PARAMETERS. In: 29th Annual Meeting of the Polymer Processing Society PPS-29, 2013, Nurembrg, Alemanha. 29th Annual Meeting of the Polymer Processing Society PPS-29. Nuremberg, 2013. p. 1-4.

ROSSINI, K. ; CATTO, A. L. ; SANTANA, R. M. C. Estudo da degradação por intemperismo natural do PEBDL. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis, SC. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, 2013. p. 1-4.

ROSSINI, K. ; SANTANA, R. M. C. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO CORONA EM FILMES POLIOLEFÍNICOS MONO-ORIENTADOS. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012, Joinville, SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012, 2012. p. 9822-9829

ROSSINI, K. ; BERNARDES, G. P. ; SANTANA, R. M. C. AVALIAÇÃO DE FUNCIONALIZANTES EM FILMES DE POLIETILENO PARA LAMINADOS. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012, 2012, Joinville, SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2012, p. 9873-9880.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO GERAL	4
2.1	OBJETIVOS ESPECIFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	POLÍMEROS.....	5
3.2	POLIETILENOS	5
3.3	PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLIOLEFINAS	9
3.3.1	Transformação por Extrusão	9
3.3.2	Transformação por Injeção	11
3.4	PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS	12
3.4.1	Adesão	13
3.5	ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	14
3.5.1	Energia Superficial Crítica	15
3.5.2	Teoria de Fowkes e Wu	17
3.5.3	Molhabilidade e Ângulo de Contato	18
3.6	TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS	20
3.6.1	Tratamento Térmico ou por Chama	20
3.6.2	Tratamento por Irradiação de Fótons ou Ultravioleta	21
3.6.3	Tratamento por Feixe de Íons	22
3.6.4	Tratamento por Plasma	22
3.6.5	Tratamento por Descarga Corona (DC)	23
3.6.6	Modificação de Superfície por Funcionalização	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	MATERIAIS.....	27
4.1.1	Formulação	28
4.2	METODOLOGIA	28
4.2.1	Processamento dos Filmes	28
4.2.2	Tratamento Corona	29
4.3	CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1	Propriedades Físicas	30

4.3.2	Índice de Fluidez	31
4.3.3	Propriedades Ópticas	31
4.3.4	Coefficiente de Fricção (COF)	32
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.3.6	Energia de Superfície.....	33
4.3.7	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	36
4.3.8	Testes de Adesão.....	36
4.3.9	Peel-Test	37
4.3.10	Soldabilidade.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	40
5.1.1	Espessura e Largura.....	40
5.2	ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (IF)	41
5.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS	42
5.4	COEFICIENTE DE FRICÇÃO (COF)	44
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
5.6	ÂNGULO DE CONTATO (AC)	49
5.7	ENERGIA DE SUPERFÍCIE (ES)	54
5.8	LÍQUIDOS TENSOATIVOS.....	62
5.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	64
5.10	PROPRIEDADES ADESIVAS	68
5.10.1	Tintas de Impressão.....	69
5.10.2	Tintas Esferográficas e Porosas.....	72
5.11	PEEL-TEST.....	75
5.12	SOLDABILIDADE.....	77
6	CONCLUSÃO	79
7	SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS	80
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [LEGUENZA, 1999].	6
Figura 2: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietileno [LEGUENZA,1999].	8
Figura 3: Esquema de extrusão de filmes planos com calandras de três cilindros [FERREIRA, 2012].	10
Figura 4: Processo de produção de filme a sopro por extrusão [adaptada de PASQUÍMICO, 2014].	11
Figura 5: Esquema de uma gota depositada em uma superfície sólida e seu ângulo θ formado [ZISMAN, 1964].	15
Figura 6: Gráfico do $\cos \theta \times \gamma_{LV}$ [CARNEIRO, 2001].	16
Figura 7: Gota depositada sobre um substrato com baixa energia de superfície, demonstrando maior ângulo de contato (θ).	20
Figura 8: Gota depositada sobre um substrato com moderada energia de superfície, demonstrando menor ângulo de contato (θ).	20
Figura 9: Esquema de modificação superficial do filme de PELBD por descarga corona.	24
Figura 10: Processamento das amostras de filmes planos.	29
Figura 11: Aparelho utilizado para o tratamento dos filmes planos de PELBD por descarga corona.	30
Figura 12: Imagem da superfície do filme de PELBD puro após ensaio com líquidos de diferentes tensões superficiais.	36
Figura 13: Ensaio de <i>Peel-Test</i> realizado nas amostras laminadas a 180°.	38
Figura 14: Ensaio da solda (<i>hot tack</i>) em aparelho J&B.	39
Figura 15: Índice de Fluidez das amostras funcionalizadas e da amostra pura.	42
Figura 16: Brilho dos filmes sem e com funcionalizante e os tratados por descarga corona.	43
Figura 17: Opacidade dos filmes sem e com funcionalizante e os tratados por descarga corona.	44
Figura 18: (a) COF estático das amostras e (b) C.O.F dinâmico (ou cinético) das amostras.	46

Figura 19: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras de PELBD puro. Magnificação de 5000x.	48
Figura 20: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras funcionalizadas. Magnificação de 5000x. (a) AMC 31.5, (b) AMC 33.5, (c) PB5 e (d) PB10	48
Figura 21: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras tratadas por Descarga Corona Magnificação de 2000x. (a) 50/3; (b) 60/2; (c) 80/2 e (d) 80/3.	48
Figura 22: Ângulo de contato da água com o PELBD puro no período de avaliação, ano 2012.	49
Figura 23: Ângulo de contato da água com os filmes AMC 31 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.....	50
Figura 24: Ângulo de contato da água com os filmes AMC 33 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% (C) 5%.....	51
Figura 25: Ângulo de contato da água com os filmes PB nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 5% e (c) 10%.....	52
Figura 26: Ângulo de contato da água com os filmes de PELBD tratados por descarga corona das amostras, ano 2012: (a) 50/3 e (b) 60/2.....	53
Figura 27: Ângulo de contato da água com os filmes de PELBD tratados por descarga corona das amostras, ano 2012: (a) 80/2 e (b) 80/3.....	54
Figura 28: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme HF, ano 2012.	54
Figura 29: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme AMC 31 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.....	55
Figura 30: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme AMC 33 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.....	56
Figura 31: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme PB nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 5% E (c) PB 10.....	57
Figura 32: Energia de superfície total e componente polar e dispersa do filme PELBD tratado por descarga corona das amostras, ano 2012. (a) 50/3 e (b) 60/2.	58
Figura 33: Energia de superfície e componentes polar e dispersa do filme PELBD tratado por descarga corona das amostras, ano 2012. (a) Condição 80/2 e (b) Condição 80/3	60

Figura 34: Representação das gotas de água sobre a superfície das amostras dos filmes.	62
Figura 35: FTIR das amostras com tempo 0 (logo após o processamento). Em cada um dos gráficos as amostras possuem os seguintes aditivos: (a) AMC 33, (b) AMC 31, (c) PB e (d) tratados por corona.	66
Figura 36: FTIR das amostras quatro meses após o processamento. Em cada um dos gráficos as amostras possuem os seguintes aditivos: (a) AMC 33, (b) AMC 31, (c) PB e (d) tratados por corona.	67
Figura 37: Classificação do nível de adesão de tintas nos filmes poliméricos ao longo de quatro meses: (a) poliamida (b) nitrílica e (c) vinílica.....	70
Figura 38: Classificação dos filmes poliméricos ao longo do tempo com aplicações de tintas de flexografia: (a) poliamida vermelha e (b) poliamida laranja.....	71
Figura 39: Ensaio de adesão realizado com tinta flexográfica em filme (a) amostras antes da realização do ensaio (b) amostras após a realização do ensaio.	72
Figura 40: Resultados da adesão em tintas: (a) esferográficas e (b) porosas sobre os filmes de PEBDL em função do tempo.	74
Figura 41: Resultados da adesão das tintas de caneta porosa e esferográfica em filmes (a) sem tratamento (b) com tratamento por descarga corona com 1,32 m/min e 80%V.....	75
Figura 42: Valores da força de adesão do primeiro e do segundo ensaio obtidas no ensaio de peel test.	76
Figura 43: Valores referentes à força e temperatura na solda dos filmes.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades dos principais tipos de polietilenos [PUC-RIO, 2014].	8
Tabela 2: Principais aplicações das resinas de polietileno vias extrusão e injeção. Adaptada de Santos [adaptada de SANTOS, 2009].	12
Tabela 3: Tensão superficial crítica para alguns polímeros a 20°C [Zisman, 1964].	17
Tabela 4: Amostras utilizadas nesta pesquisa.	27
Tabela 5: Composição em porcentagens das amostras funcionalizadas avaliadas.	28
Tabela 6: Condições de tratamento dos filmes planos modificados por descarga corona.	29
Tabela 7: Valores de COF para os filmes de polietileno de baixa densidade [ROMAN, 1997]	32
Tabela 8: Volumes dos solventes usados para a fabricação dos líquidos tensoativos.	35
Tabela 9: Classificação do grau de adesão de tintas em substrato sólido [ASTM D3359-09].....	37
Tabela 10: Largura e espessura média dos filmes.....	41
Tabela 11: Equações ajustadas para a Componente Polar da Energia de Superfície dos filmes e para a Energia de Superfície.....	60
Tabela 12: Resultados da análise qualitativa da Energia de Superfície dos filmes pelos líquidos tensoativos ao longo do período de avaliação de 2012, em mJ/m ²	63

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
AFM	Microscopia de força atômica
AI	Ácido itacônico
AL	Alumínio
AM	Anidrido maleico
ASTM	American society for testing and materials
CD	Componente dispersa
CH ₂ I ₂	Diiodometano
COF	Coeficiente de fricção
CP	Componente polar
DC	Descarga corona
ES	Energia de superfície
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ O	Água
IF	Índice de fluidez
INDI	Instituto de desenvolvimento de Minas Gerais
L/D	Largura/diâmetro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Melt Flow Index
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEADg	Polietileno de alta densidade graftizado
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBDgAI	Polietileno linear de baixa densidade graftizado com ácido itacônico
PELBDgAM	Polietileno linear de baixa densidade graftizado com anidrido maleico
PEg	Polietileno graftizado
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PEUAMM	Polietileno e ultra alta massa molar
PP	Polipropileno

PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RPM	Rotações por minuto
uB	Unidade de brilho
UV	Ultravioleta

SIMBOLOGIA

γ_{LV}	Energia interfacial entre as fases líquido e vapor
γ_{SL}	Energia interfacial entre as fases sólido e líquido
γ_{SV}	Energia interfacial entre as fases sólido e vapor
γ_c	Tensão superficial crítica
γ^d_S	Componente dispersa do sólido
γ^d_L	Componente dispersa do líquido
γ^p_S	Componente polar do sólido
γ^p_L	Componente polar do líquido
μ_{est}	Coefficiente de atrito estático
μ_{din}	Coefficiente de atrito dinâmico

RESUMO

Os filmes poliolefínicos são muito utilizados nos dias atuais em diversas áreas do mercado, suas propriedades físicas, químicas e térmicas, além de baixo custo e fácil processabilidade os tornam muito atrativos. Contudo esses materiais possuem baixa energia de superfície (hidrofobicidade), o que dificulta sua adesão a outros materiais, restringindo sua empregabilidade. Para isso alguns tratamentos superficiais podem ser feitos a fim de melhorar a molhabilidade do polímero, elevar sua energia de superfície e facilitar sua empregabilidade. Técnicas como tratamento plasma, tratamento por chama, por feixe de íons, ultravioleta e a descarga corona são muito utilizados na indústria. Dentre eles o tratamento corona é hoje o mais empregado, contudo essas técnicas se mostram instáveis ao longo do tempo e o polímero vai retomando sua natureza hidrofóbica. Esse trabalho visa aumentar a energia de superfície do PELBD e torná-la estável ao longo do tempo. Para isso, o polímero foi aditivado com dois agentes funcionalizantes de base de polietileno grafitizado com anidrido maleico (AM), e ácido itacônico (AI), este último com duas taxas de incorporação no PELBD. As concentrações dos aditivos usados no PELBD foram de 1, 3 e 5% de AI e 1, 5 e 10% de AM; e paralelamente amostras de filmes PELBD foram tratadas por descarga corona. As amostras foram caracterizadas pelos ensaios de índice de fluidez (IF), propriedades ópticas, coeficiente de fricção (COF), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato, líquidos tensoativos, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adesão em tintas, *peel-test* e soldabilidade. Os resultados mostraram que os filmes aditivados apresentaram um acréscimo de 6% no valor da energia de superfície quando comparados com o filme de PELBD puro e mostrou ser mais estáveis ao longo dos quatro meses quando comparados aos tratados por descarga corona, além de mostrar uma maior força de adesão em laminados com alumínio.

Palavras-Chave: Hidrofobicidade, energia de superfície, funcionalização, filmes de polietileno.

ABSTRACT

Polyolefin films are widely used nowadays in different areas of the market, its physical, chemical and thermal properties, as well as low cost and easy processability make them very attractive. However, these materials have low surface energy (hydrophobic), causing problems with their adhesion to other materials, restricting their applicability. For that, some surface treatments can be used to improving the wettability of the polymer, increase its surface energy and facilitate their use. Techniques such as plasma treatment, flame treatment, ion beam, ultraviolet and corona discharge are widely used in industry. Among them, the corona treatment is currently the most widely used, however these techniques are unstable over the time and the polymer will getting its hydrophobic nature again. This study aims to increase the surface energy of the LLDPE and make it stable over the time. For this, the polymer was doped with two functionalizing agents polyethylene based maleic anhydride (MA) and itaconic acid (IA), the last one, with two LLDPE incorporation rates. The concentrations of additives used in LLDPE were 1, 3 and 5% for AI and 1, 5 and 10% for AM, and LLDPE films parallel samples were treated by corona discharge. The samples were characterized by melt flow rate tests (IF), optical properties, coefficient of friction (COF), scanning electron microscopy (SEM), contact angle, liquid surfactants, infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR) ink adhesion, peel-test and weldability. The results showed that the films containing additives showed an increase of 6% in the surface energy value compared with the pure LLDPE film and showed to be more stable over four months when compared to those treated by corona discharge, besides showing an increased bond strength in laminated with aluminum.

Keywords: hydrophobicity, surface energy, functionalization, polyethylene films.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os polímeros, a classe das poliolefinas é a mais utilizada, devido a sua ampla gama de aplicações, como embalagens, sacolas, utensílios domésticos, peças automotivas, etc. Fatores como baixos custos de produção e menor impacto ambiental também as tornam muito atrativas [BASHIR et. al.,2013]. Os polietilenos (PE), por apresentarem diversas vantagens em comparação com outros materiais poliméricos, possuem um amplo espectro de aplicação, ocupando no mercado mundial de plásticos uma posição de destaque. Os polietilenos são produzidos através de matérias primas derivadas do petróleo, que são acessíveis, de baixo custo e com processos relativamente econômicos. Após sua utilização, ainda podem ser reciclados ou explorados energeticamente na forma de material combustível [BECKER, 2002]. Características como, baixa permeabilidade a água e pouca solubilidade em solventes polares, os tornam atrativos para o mercado de embalagens [QIAO et. al., 2011]. Em 2011, foram produzidas no mundo 265 milhões de toneladas de resinas termoplásticas, sendo que 73,3 milhões foram de PE. O Brasil foi responsável por 2% dessa produção e a China é o maior produtor com 23,5%. Neste mesmo ano o consumo de plásticos transformados no Brasil foi de 6,89 milhões de toneladas [INDI, 2014].

Essa grande procura se dá por serem estes materiais versáteis, geralmente inertes quimicamente, resistentes mecanicamente e de baixo custo. O polietileno de baixa densidade (PEBD), em especial, é frequentemente utilizado nas áreas automotiva, médica, aeroespacial, eletrônica e de embalagens [CRIPPA, 2016].

A adesividade, co-extrusão, boa ancoragem de tintas, metalização, boa selagem são alguns dos requisitos que muitas vezes são essenciais para uma boa qualidade do produto final. Para isso há de se fazer um tratamento de modificação superficial nas poliolefinas, a fim de aumentar sua energia livre de superfície, que se encontra em torno de 31 e 32 mJ/m² [LLOYD et. al., 2010].

A baixa energia de superfície pode ser alterada através de vários métodos de modificação da superfície, conduzindo a um aumento da hidroflicidade do material e na sua capacidade de ser umedecido por líquidos [KIM et. al., 1971]. A técnica de modificação superficial mais utilizada nas indústrias de polímero é o

tratamento por descarga corona, uma técnica rápida e simples para promover um aumento na energia superficial e assim permitir que o material apresente boas propriedades adesivas [SELLIN et. al., 2000]. Para gerar uma descarga corona, uma alta voltagem deve ser aplicada entre dois eletrodos, com isso, um forte campo elétrico é gerado, os elétrons continuamente colidem contra as moléculas de ar, que estão entre os eletrodos e a superfície do filme, esse impacto nos orbitais eletrônicos faz com que a molécula perca um elétron, deixando assim um íon positivo e mais um elétron livre que vai continuar colidindo com outras moléculas. Esse processo gera moléculas excitadas e íons carregados. Essas moléculas são mais instáveis e se decompõem espontaneamente em radicais, íons e fótons, que vão atacando e oxidando a superfície do polímero, introduzindo ali grupos polares. [SPINACÉ e PAOLI, 2005].

Essa técnica tem um efeito grande sobre a superfície do filme, instantaneamente após o tratamento; no entanto os filmes tratados não possuem uma boa estabilidade em manter a energia superficial, e com o tempo vão perdendo sua característica hidrofílica. Nos primeiros dias apresentam uma queda brusca e depois vão retomando mais lentamente sua hidrofobicidade (apolaridade) [KESTENBACH et. al., 1997]. Outras questões que vão contra o uso da técnica é o alto custo de energia elétrica consumida no processo, liberação de ozônio e também mudança na topografia do polímero tratado [COUTINHO et. al., 2003]. Uma alternativa para o aumento da energia de superfície é a funcionalização das poliolefinas, essa técnica possibilita a inserção de grupos funcionais na cadeia do polímero.

Filmes poliolefínicos que serão destinados a embalagens, além de terem boas propriedades adesivas e uma resistência mecânica apropriada também precisam ter boa aparência, por isso as características ópticas são de extrema importância, propriedades como o brilho e a opacidade precisam estar de acordo, ou seja, quanto menor a opacidade e maior o brilho superficial maior destaque terá o produto final nas prateleiras [SANCHIS et. al., 2008].

O presente trabalho visa realizar um estudo comparativo da funcionalização em filmes de PELBD com agentes de base anidrido maleico e ácido itacônico, com relação ao tratamento convencional de descarga corona. Espera-se com a funcionalização, aumentar a energia de superfície do PELBD e

avaliar sua estabilidade em função do tempo de estocagem do material na indústria. Neste trabalho foram utilizadas as de índice de fluidez (IF), propriedades ópticas, coeficiente de fricção (COF), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato, líquidos tensoativos, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adesão em tintas, *peel-test* e soldabilidade.

2 OBJETIVO GERAL

Analisar o uso de agentes de funcionalização em filmes de PELBD para aumentar e estabilizar a energia superficial do polímero, a fim de promover adesão em outros substratos.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Avaliar o tipo e a concentração de agente funcionalizante (ácido itacônico e anidrido maleico) que aumente a energia de superfície em PELBD;
- Avaliar as diferentes condições de tratamento por descarga corona no aumento da energia de superfície;
- Avaliar a estabilidade da energia de superfície dos filmes de PELBD e dos funcionalizados e tratados por descarga corona;
- Avaliar a adesão dos filmes de PELBD funcionalizados e tratados por descarga corona em tintas e subtrato de alumínio;
- Realizar a caracterização físico-química de todas as amostras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Os polímeros são formados por macromoléculas, as quais se formam a partir de pequenas moléculas chamadas de monômeros. Os meros, unidades fundamentais das macromoléculas, são unidos através de ligações covalentes que se repetem ao longo de toda a cadeia polimérica. Eles podem ser classificados como polímeros termoplásticos ou termorrígidos, o que os difere é a capacidade que os termoplásticos possuem de serem fundidos e moldados várias vezes, enquanto os termorrígidos após serem curados sofrem reticulações em suas cadeias poliméricas, o que impede que o material volte a ser fundido e moldado outras vezes [MANO e MENDES, 1999]. Existe uma grande variedade de polímeros, desde materiais para engenharia até os utilizados em aplicações mais simples, como embalagens, porém, cerca de 90% do consumo nacional é composto por apenas cinco, os quais são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e politereftalato de etileno (PET) [SPINACÉ e PAOLI, 2005].

3.2 POLIETILENOS

O polietileno é um polímero da família das poliolefinas, ou seja, polímeros de monômeros de alcenos [MANO e MENDES, 2004]. Sua estrutura é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. É produzido a partir da polimerização por adição, às vezes denominada polimerização em cadeia, do hidrocarboneto etileno (C_2H_4) que em temperatura e pressão ambientes, encontra-se no estado gasoso. Este processo começa quando um mero ativo é formado pela reação entre uma espécie iniciadora ou catalítica e a unidade mero etileno. O resultado final, após a adição de muitas unidades monoméricas do etileno, é uma molécula de polietileno, que é um material polimérico sólido. Por serem do mesmo tipo, todas as unidades repetitivas ao longo de sua cadeia, o polietileno é chamado de homopolímero. Trata-se de um polímero linear, ou seja, suas unidades de mero encontram-se ligadas entre si em cadeias únicas. Possui

uma alta resistência à tração e ao rasgamento, resistência ao ataque pela umidade e outros produtos químicos e baixa permeabilidade a alguns gases, especialmente vapor de água [CALLISTER, 1991].

O polietileno é caracterizado como um polímero termoplástico, sendo assim, funde por aquecimento e solidifica por resfriamento, podendo também, ser dissolvido em solventes adequados [MANO e MENDES, 2004].

O polietileno possui uma estrutura parcialmente cristalina ou semicristalina, ou seja, existe a presença da fase amorfa (desalinhamento da molécula) e da fase cristalina (ordenação acentuada onde os átomos se posicionam entre si em um modo tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos) e isto é uma consequência do tamanho e complexidade de sua molécula [COUTINHO et. al., 2003].

Quanto maior a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero. Sendo assim, essa característica semicristalina do polietileno determina a sua alta flexibilidade [CALLISTER, 1991].

A Figura 1 mostra a representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno.

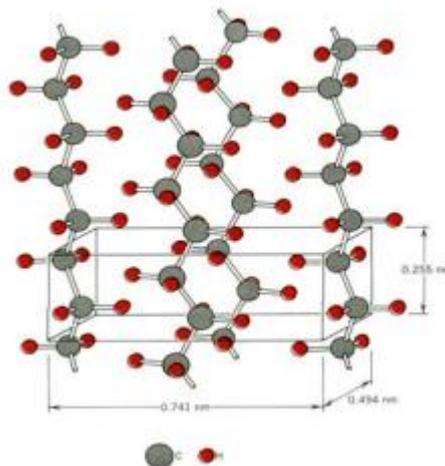


Figura 1: Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [LEGUENZA, 1999].

A polimerização do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso. No polietileno de

baixa densidade (PEBD), a polimerização ocorre em pressões de aproximadamente 1000 e 3000 atm e temperaturas da ordem de 250°C e oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos são usados como iniciadores. Como solventes são utilizados o benzeno e o clorobenzeno. Os polietilenos de baixa densidade apresentam cadeias altamente ramificadas, com cerca de 60 ramificações por 1000 átomos de carbono e o empacotamento dessas cadeias é bem menos eficiente que os do PEAD, obtendo-se polietilenos com cristalinidade e densidade (0,910 – 0,925 g/cm³) inferiores [AKIVALI et. al., 1998].

A síntese do polietileno de alta densidade (PEAD) obedece a condições menos extremas que o polietileno de baixa densidade, e sua polimerização ocorre em ambientes de baixa pressão e temperaturas em torno de 50°C a 70°C, sendo que catalisadores, tais como o TiCl₄, participam da reação [LEGUENZA, 1999]. Uma das características do PEAD é apresentar na cadeia polimérica baixo número de ramificações, cerca de 7 para cada 1000 átomos de carbono, que confere a este polímero maior densidade (0,941 – 0,965 g/cm³) e cristalinidade; também é o número de ramificações que o diferencia do polietileno de baixa densidade e do polietileno linear de baixa densidade (PELBD) [PLASTICS HANDBOOK, 1994].

O PELBD é bastante similar ao PEBD, sendo a principal distinção entre as resinas as ramificações da cadeia mais curtas para o PELBD, o que confere maior linearidade às moléculas do polímero. O controle da densidade é estabelecido pela adição de comonômeros, como o buteno, hexeno ou octeno, que regulam o tamanho das ramificações da cadeia. As propriedades do PELBD são intermediárias às do PEBD e do PEAD [BILLMEYER, 1984]. Os PELBD apresentam grau de cristalinidade variável e, portanto uma ampla faixa de densidade (0,900 – 0,960 g/cm³), a grande aplicação desse tipo de polietileno tem sido de filmes para embalagens, por apresentarem propriedades superiores aos PEBD [WARD e HADLEY, 1993].

A Figura 2 mostra a representação esquemática de alguns tipos de polietileno.

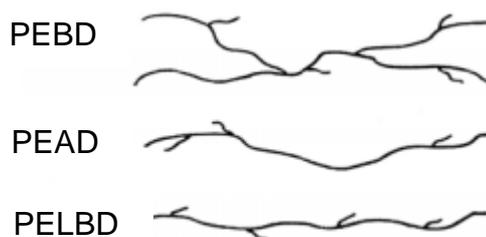


Figura 2: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietileno [LEGUENZA, 1999].

A maior diferença entre as propriedades dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à maior cristalinidade deste último. Polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem ponto de fusão mais alto, maior força de tensão e dureza. As propriedades físicas do PEBD são funções de três variáveis independentes: peso molecular, distribuição de peso molecular e tamanho da ramificação [BILLMEYER, 1984].

As principais propriedades dos 3 principais tipos de polietilenos estão na Tabela 1.

Tabela 1: Principais propriedades dos principais tipos de polietilenos [PUC-RIO, 2014].

PROPRIEDADES	PELBD	PEBD	PEAD
Densidade (g/cm ³)	0,900 - 0960	0,910 - 0,925	0,941 – 9,965
T fusão (°C)	125	106 - 112	130 - 133
Tensão de ruptura (MPa)	14 - 21	6,9 – 17,2	18 - 30
Elongação até a ruptura (%)	200 - 1200	100 - 700	100 - 1000
Dureza (shore D)	41 - 53	45 -60	60 - 70

A forma e as condições de processamento dos materiais poliméricos influenciam na orientação das cadeias e na cristalinidade do polietileno, que estão diretamente ligadas ao comportamento mecânico do material. Desta forma, para uma mesma formulação, podem-se obter diferentes propriedades mecânicas [WARD e HADLEY, 1993].

3.3 PRINCIPAIS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLIOLEFINAS

3.3.1 Transformação por Extrusão

De acordo com MANRICH [2005] a máquina extrusora é constituída basicamente de funil, barril (canhão), rosca e matriz. A principal função da extrusão é homogeneizar, plastificar e misturar os componentes que estão sendo processados. A rosca é responsável por 80% do cisalhamento do material e os outros 20% vem do calor fornecido por resistência elétrica [JÚNIOR, 2010]. A rosca tem forma de uma rosca sem fim, que vai transportando o material fundido em direção a uma matriz que sob pressão vai dando a forma desejada à massa polimérica. Como em todos os processos de transformação de polímeros o controle da temperatura é fundamental para o ajuste da espessura, bem como para uma melhor qualidade do extrusado.

3.3.1.1 Processamento de Filmes Planos por Extrusão

No processo de extrusão de filmes planos, o fundido é transportado através da rosca para uma matriz retangular, na forma de fenda, para formar o filme, que em seguida cai em um rolo de resfriamento ou é resfriado em água. O rolo controla o estiramento do filme e em alguns casos seu resfriamento através de água que circula em seu interior. Após o resfriamento, o polímero cristaliza e é bobinado. Os rolos de estiramento possuem velocidades controladas a fim de ajustar da melhor maneira a largura e espessura do filme extrusado.

O polímero quando resfriado, cristaliza imediatamente e em seguida é bobinado. As superfícies dos rolos são muito bem polidas a fim de evitar fissuras e defeitos nos filmes.

Em geral o filme plano tem maior transparência que o de sopro e pode ser produzido com velocidade mais elevadas, no entanto apresenta maior índice de resíduos por contaminantes [BECKER, 2012].

A Figura 3 esquematiza o processamento de filmes planos por extrusão.

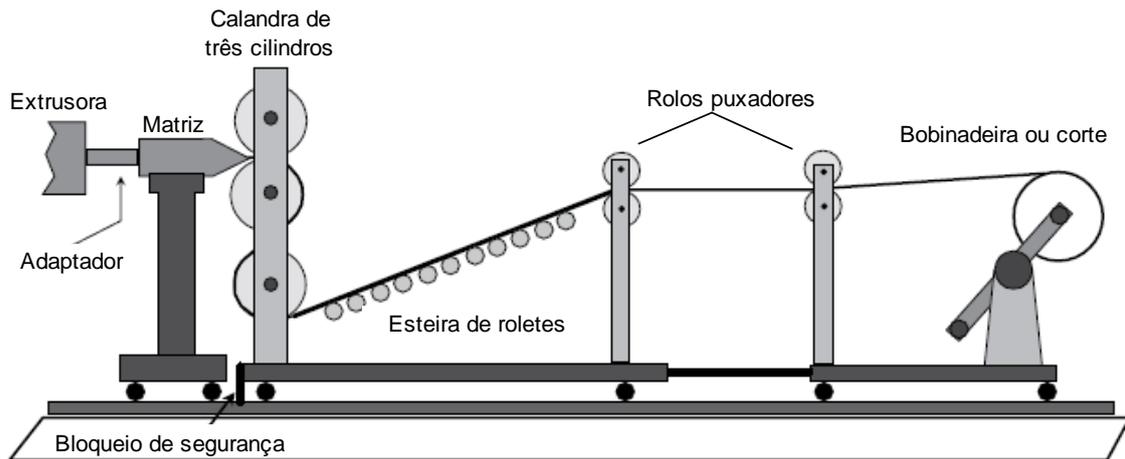


Figura 3: Esquema de extrusão de filmes planos com calandras de três cilindros [FERREIRA, 2012].

3.3.1.2 Processamento de Filmes Tubulares Por Extrusão a Sopros

Os filmes tubulares (ou soprados) diferenciam-se do processo de fabricação dos filmes planos discutidos anteriormente, principalmente no que diz respeito ao projeto da matriz e do resfriamento. Nesse caso, ao invés de os filmes serem extrudados através de uma matriz plana e resfriados em cilindros ou em um tanque de água, o polímero é forçado a passar por uma matriz anular, formando um balão ou tubo, que geralmente é puxado acima da matriz na vertical, com o polímero sendo resfriado por convecção de ar forçado.

Ao sair da matriz, o balão pode ser soprado com diferentes taxas de velocidade, permitindo assim o ajuste adequado do diâmetro desejado. Um anel de ar flui por fora e por dentro do balão fazendo o resfriamento e cristalização do polímero.

A taxa de resfriamento é determinada pela velocidade do filme, do fluxo de ar e da diferença de temperatura, a estabilidade do balão é essencial para o controle de sua espessura e uniformidade. Após o resfriamento, o balão é achatado por chapas duplas e planas, depois os rolos puxadores, puxam o filme do alto de uma torre para serem bobinados [FERREIRA, 2012]. A Figura 4 (adaptada de Pasquímico) esquematiza o processo de produção de filmes soprados por extrusão.

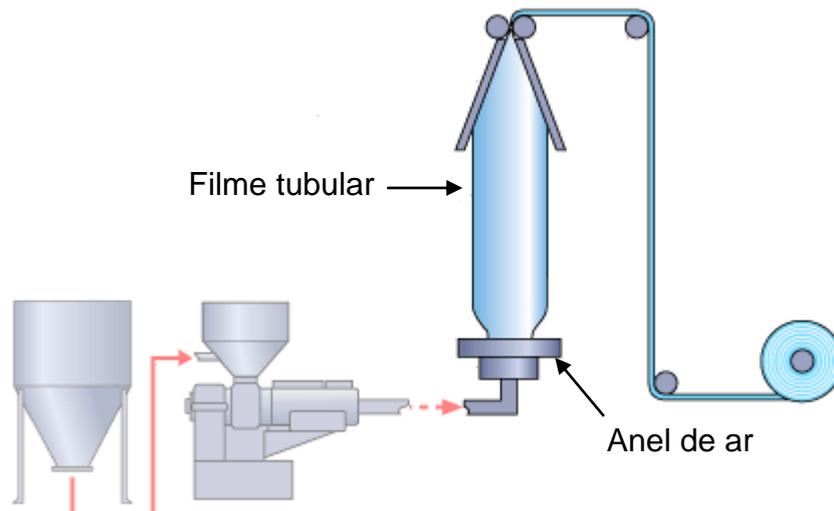


Figura 4: Processo de produção de filme a sopro por extrusão [adaptada de PASQUÍMICO, 2014].

3.3.2 Transformação por Injeção

Injetoras são em regras gerais máquinas universais, sua função abrange a produção descontinuada de peças, preferencialmente a partir de fundidos macromoleculares, apesar de a moldagem ocorrer sob forte pressão, definida pela DIN 24450 [1987].

Segundo POUZADA [2003], as fases de injeção podem ser divididas em: fechamento e injeção do polímero na cavidade do molde; a de compressão: em pressurização e plastificação; a de resfriamento: em refrigeração, abertura, ejeção, pausa até o reinício do próximo ciclo.

A fase de resfriamento é de extrema importância porque ela responde pelo maior dos tempos das fases. Durante esta fase, o calor é transferido por condução para as paredes frias do molde, diminuindo a temperatura do polímero fundido [BECKER, 2002].

De modo geral, o funcionamento da injetora consiste fundamentalmente em aquecer o polímero, passando-o do estado sólido para o estado plastificado, tal aquecimento se dá por consequência do aquecimento do cilindro da unidade de injeção, calor esse transmitido através de resistências elétricas e por atrito da matéria na unidade de dosagem [BLASS, 1988]. Com o auxílio de um êmbolo essa carga de material plastificado é transportada para um molde onde reside por um período para resfriar e tomar a forma definida pela cavidade.

A injetora é composta por um sistema de canhão, onde em seu interior se encontra a rosca recíproca, que é responsável por plastificar e homogeneizar o polímero, através de resistências elétricas que transferem calor ao sistema e também por cisalhamento, e também possui um molde que sob alta pressão injeta a massa polimérica em seu interior e lhe dá forma, ali também o polímero é resfriado através de fluidos que circulam em seu interior e posteriormente um mecanismo do próprio molde ejeta a peça [SANTOS, 2009].

A Tabela 2 (adaptada de Santos) indica as principais aplicações das resinas de polietileno no mercado de transformação de plástico via extrusão e injeção.

Tabela 2: Principais aplicações das resinas de polietileno vias extrusão e injeção. Adaptada de Santos [adaptada de SANTOS, 2009].

	Filmes	Extrusão	Injeção
PEBD	Bobinas para empacotamento de alimentos, coextrusão para sacaria animal, capa de fardos, laminados, <i>liners</i> , lonas agrícolas e construção civil, polibolhas para proteção de objetos, etc.	Expandido na construção civil, eletrodomésticos, fios e cabos, tubos e mangueiras.	Brinquedos, materiais escolares e utilidades domésticas, tampas e batoques para recipientes industriais, alimentícios, agrícolas, higiene e limpeza.
PELBD			Brinquedos, materiais escolares e utilidades domésticas, tampas e batoques para recipientes alimentícios.
PEAD	Sacolas para supermercado, capas para fardos de diversos produtos e sacos para lixo	Chapas e perfis na construção civil e fios, tubos e cabos.	Baldes industriais, caixa para produtos alimentícios e agrícolas, caixas d'água, tampas, potes, utilidades domésticas, brinquedos e paletes industriais.

3.4 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

Sabe-se que a superfície de materiais, não necessariamente tem as mesmas propriedades e constituição de seu interior. O comportamento frente a cargas elétricas depende essencialmente das propriedades de superfície [COSTA, 1982].

A preparação de uma superfície compreende um conjunto de operações com a finalidade de se obter uma superfície homogênea e apta a receber o líquido e garantir uma boa aderência ao substrato [MARTINS, 2005].

3.4.1 Adesão

A adesão em poliolefinas termoplásticas tem sido um problema na indústria, já que para um acabamento e aproveitamento do produto final, muitas vezes se faz necessária uma coextrusão, laminação, pintura, etc. Pela sua importância e frequência de uso, essa dificuldade é mais notória nos polietilenos e polipropilenos [MONCRIEFF, 1960].

Essas causas são múltiplas:

- Baixa tensão superficial dos hidrocarbonetos saturados e, portanto de muitas das poliolefinas.
- A baixa coesão das camadas superficiais e das camadas sub-superficiais das poliolefinas.

Para eliminar essas causas há diversos tipos de tratamentos superficiais, mas muitas vezes, o resultado não é satisfatório [GALEMBECK, 1991].

Um estudo realizado por GALEMBECK [1991] demonstrou que nenhum tratamento de modificação de superfície pode melhorar por completo a fraca adesividade das camadas superficiais do polietileno, pois os oligômeros existentes nessas camadas existem também no interior do polietileno e podem se difundir na massa polimérica. Mesmo que algum tratamento tenha sido feito para removê-los, eles podem reaparecer, migrando do interior da massa polimérica para a superfície por difusão.

Estudos de SILVEIRA [2012] indicaram que monômeros como ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilamida, entre outros monômeros polares, permitem um aumento na energia de superfície, sem agredir a camada superficial do material, como ocorre nos tratamentos superficiais utilizados na indústria hoje em dia.

SCHULTZ et. al. [1984] mostraram que através do *peel-test* foram realizadas medidas de força de adesão em filmes laminados com alumínio e polietileno de alta densidade grafitizado (PEADg) a 1% com ácido acrílico (AA),

obtidos por extrusão e sopro. Os filmes graftizados mostraram um aumento de 7 vezes em sua força de adesão quando comparado ao polietileno de alta densidade puro (PEAD).

3.5 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A energia superficial ou tensão superficial é definida como sendo o trabalho necessário para separar duas superfícies. Esta energia é dependente das forças das interfaces inter-moleculares, que podem ser divididas pelos componentes dos grupos não-polares e grupos polares. A energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada indiretamente, por medidas de ângulos de contato [MERA e DUNCAN, 2014].

Quando uma gota de líquido entra em contato com uma superfície sólida, ela normalmente se espalha em algum grau. Embora esta seja uma ocorrência corriqueira na vida diária, a capacidade de controlar a extensão da difusão de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida é também de uso tecnológico generalizado. Por exemplo, o controle das propriedades umectantes das superfícies sólidas inclui diversas áreas, dentre elas, a de revestimento [ANTON, 1998], impressão [DERBY, 2010], detergência [CARROL, 1993], indústria do petróleo [BUCKLEY, 2001] e flotação [CHAU et. al., 2009], são as principais. Outras áreas como painéis anti-aderentes e roupas de chuva repelentes, também são importantes nas áreas de pesquisa, incluindo células de combustível [ANDERSON, et. al., 2010], dispositivos microfluídicos [DARHUBER e TROIAN, 2005] e superfícies hidrofóbicas [CALLIES e QUÉRÉ, 2005].

Há mais de 200 anos, Young propôs tratar o ângulo de contato (θ) de um líquido como sendo o resultado de uma gota depositada em uma superfície plana sólida sob a ação de três forças da superfície, como esquematizado na Figura 5 e na Equação 1 [ZISMAN, 1964].

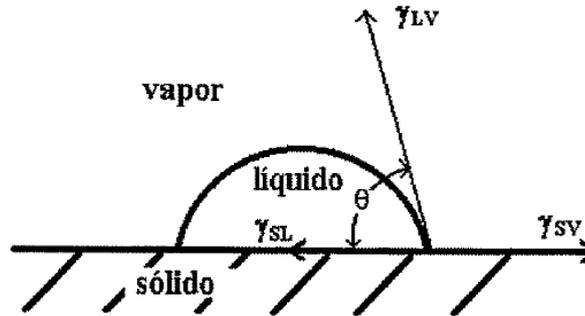


Figura 5: Esquema de uma gota depositada em uma superfície sólida e seu ângulo θ formado [ZISMAN, 1964].

Onde:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

γ_{LV} : energia interfacial entre as fases líquido e vapor (mJ/m^2)

γ_{SL} : energia interfacial entre as fases sólido e líquido (mJ/m^2) e

γ_{SV} : energia interfacial entre as fases sólido e vapor (mJ/m^2)

O valor do ângulo de contato varia de 0° a 180° , de acordo com a Figura 5. Quando $\theta=0$, o líquido molha totalmente a superfície, ou seja, o líquido se espalha completamente pela superfície do sólido, a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície, quanto mais próximo de 0 for o θ , melhor a molhabilidade do líquido no sólido e melhor ele se espalhará [SELLIN, 2002]. Sendo neste caso o ângulo de contato uma medida inversa ao espalhamento do líquido na superfície.

3.5.1 Energia Superficial Crítica

Essa teoria, também conhecida como o método de ZISMAN [1964], consiste em correlacionar o $\cos \theta$ versus a tensão superficial dos líquidos (γ_{LV}), onde os valores das medidas dos ângulos de contato de uma série de líquidos orgânicos foram obtidos experimentalmente, caracterizando dessa maneira a superfície de alguns polímeros. De acordo com o Zisman, quando $\theta=0$, ou $\cos \theta = 1$, o líquido se espalha sobre a superfície e nesse caso, a tensão superficial do

líquido é igual à tensão superficial crítica (γ_c) do polímero. Um exemplo típico desta relação linear é mostrado na Figura 6.

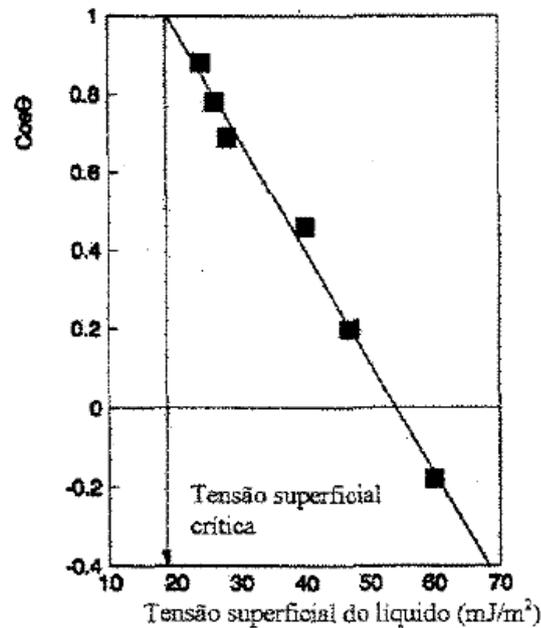


Figura 6: Gráfico do $\cos \theta \times \gamma_{LV}$ [CARNEIRO, 2001].

Segundo ZISMAN [1964], a tensão superficial crítica dos sólidos poliméricos varia de acordo com a composição química das moléculas da superfície. Assim, para polímeros fluorcarbonados, a substituição de átomos de flúor, por átomos de hidrogênio aumenta a tensão superficial crítica, o mesmo também ocorre com a substituição dos átomos de hidrogênio pelos átomos de cloro. Polímeros que possuem oxigênios na superfície possuem tensão superficial crítica maiores do que aqueles que possuem apenas carbono e hidrogênio. A Tabela 3 mostra os valores de tensão superficial crítica para vários polímeros.

Tabela 3: Tensão superficial crítica para alguns polímeros a 20°C [Zisman, 1964].

Polímero	γ_c (mJ/m²) à 20°C
Polihexafluorpropileno	16,2
Politetrafluoretileno	18,5
Politrifluoretileno	22
Poli(fluoreto de vinilideno)	25
Poli(fluoreto de vinila)	28
Polietileno	31
Politrifluorcloroetileno	31
Polipropileno	32
Poliestireno	33
Poli(álcool de vinila)	37
Poli(cloreto de vinilideno)	40
Poli(cloreto de vinila)	40
Poli(tereftalato de etileno)	43

3.5.2 Teoria de Fowkes e Wu

FOWKES [1964] propôs que a energia livre superficial total fosse a soma de dois termos independentes, cada qual representando uma força intermolecular particular.

Para sistemas nos quais apenas forças de dispersão atuam, Fowkes propôs o seguinte modelo para energia interfacial sólido-líquido, Equação 2:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma^d_S \cdot \gamma^d_L)^{1/2} \quad (2)$$

Onde:

γ^d_S e γ^d_L são componentes de dispersão da energia livre superficial do sólido e do líquido, respectivamente.

Sabendo que existem outras interações entre as fases sólida e líquida e não apenas as dispersivas e relacionando a equação de Young com a equação

de Fowkes, chega-se a uma aproximação por média geométrica para forças polares assumidas por KAEBLE [1970], conforme Equação 3.

$$\gamma_{LV} (1+\cos\theta) = 2 (\gamma^d_S \gamma^d_L)^{1/2} + (\gamma^p_S \gamma^p_L)^{1/2} \quad (3)$$

Onde:

γ^p_S e γ^p_L são componentes de polares da energia livre superficial do sólido e do líquido, respectivamente.

WU [1971] considera que para interações de baixa energia, tais como líquidos e adesivos em polímeros, a média harmônica fornece resultados mais consistentes, por outro lado a média geométrica é mais apropriada para sistemas de alta energia tais como adesivos em metais [COMYN, 2006].

Na Equação 4, estão descritas as considerações de Wu, para sistemas de baixa energia.

$$\gamma_{LV} (1+\cos\theta) = 4 (\gamma^d_S \gamma^d_L) / (\gamma^d_S \gamma^d_L) + 4 (\gamma^p_S \gamma^p_L) / (\gamma^p_S \gamma^p_L) \quad (4)$$

Logo, para dois líquidos diferente depositados sobre uma superfície sólida e conhecidos γ_{LV} , γ^d_L e γ^p_L , utilizando a Equação 3, obtém-se um sistema com duas equações e duas incógnitas, γ^d_S e γ^p_S , o somatório das componentes polar e dispersa da energia livre superficial do sólido, fornece uma razoável aproximação da energia livre superficial total do sólido, como mostrado na Equação 4. [SILVEIRA, 2002 e SELLIN, 2006]

$$\gamma_S = \gamma^d_S + \gamma^p_S \quad (4)$$

3.5.3 Molhabilidade e Ângulo de Contato

A molhabilidade é uma propriedade de superfície que consiste na capacidade que uma superfície tem de promover a expansão e aderência de um líquido, pode ser modificada tanto por mudança na energia livre de superfície quanto mudanças topográficas [GRUNDKE, 2008].

Quando a tensão superficial de um sólido é menor do que a energia superficial do líquido que está em contato, o poder de umectação entre essas

duas superfícies é baixo, então as moléculas do líquido tendem a ficarem unidas e formarem grandes gotas na superfície do substrato sólido. Esse tipo de interação entre um plástico e um sistema de tintas resultara em um baixo poder de adesão da tinta no filme. Ao contrário, quando a energia superficial do sólido é maior que a do líquido, a atração entre a superfície do plástico e da tinta aumenta e a atração entre as moléculas do líquido diminui, sendo assim o líquido se espalha sobre a superfície, e pode-se dizer que o sólido tem uma boa molhabilidade.

BREWIS e BRIGGS [1985] afirmaram que deve haver um bom contato entre um adesivo (fase umectante) e o substrato. Tal como outras poliolefinas, o polietileno é caracterizado por uma baixa tensão superficial, portanto, baixa molhabilidade e também por uma funcionalidade química não suficiente, e, por conseguinte exige um pré-tratamento, a fim de criar uma superfície com um nível satisfatório de adesão, para fins, tais como a impressão, colagem, pintura, revestimento e metalização.

A molhabilidade afeta tanto a adesão quanto a permeabilização. Quando dizemos que uma superfície sólida possui boa molhabilidade, estamos também afirmando que ela possui boa interação com tintas e também, boa permeabilização. O conhecimento de características tais como as tensões superficiais e de molhabilidade dos polímeros é, portanto, vital para predizer o comportamento dos polímeros em muitas aplicações industriais [TOIT et. al., 1995].

Estudos de BRASS et. al. [1991] provaram que a fluoração da superfície do filme tem se mostrado uma técnica efetiva tanto para aumento da adesividade como para as propriedades de barreira do polímero.

De acordo com a energia superficial do filme a gota sobre o substrato tenderá a se manter em equilíbrio, ou seja, ficar em um formato mais esférico e não se espalhar, conforme pode ser visto na Figura 7, ou tomar uma forma mais achatada e espalhar-se mais sobre a superfície, conforme visto na Figura 8. Uma alta tensão superficial do filme irá fazer com que a gota deslize sobre a superfície. Isso resultará em um menor ângulo de contato, e conseqüentemente melhor molhabilidade [BRONZE, 2010].

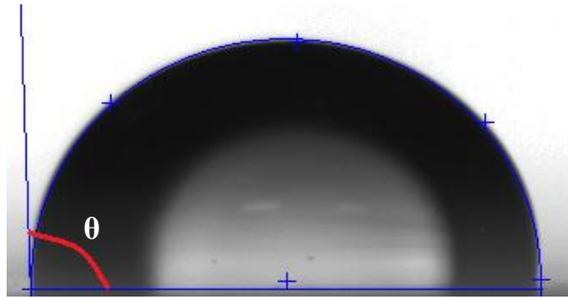


Figura 7: Gota depositada sobre um substrato com baixa energia de superfície, demonstrando maior ângulo de contato (θ).

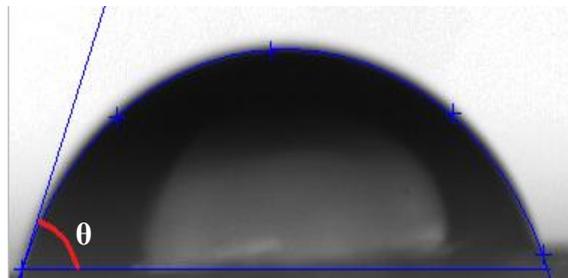


Figura 8: Gota depositada sobre um substrato com moderada energia de superfície, demonstrando menor ângulo de contato (θ).

3.6 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para a modificação de polímeros, incluindo tratamento por chama, irradiação de fótons, feixe de íons, plasma, corona e modificação por funcionalização.

3.6.1 Tratamento Térmico ou por Chama

O tratamento por chama é rápido, simples e barato. Pode ser usado para objetos com formas irregulares e tem sido bem aplicado a folhas e filmes que podem ser movidos rapidamente após passar pela chama quente (1000 a 2000 °C). O equipamento utilizado nesse método consiste de uma ou mais chamas (ar e gás) mantidas a uma distância fixa da amostra e que operam a uma velocidade controlada [GARBASSI et. al., 1999].

Os gases mais usados são metano, propano e butano puros ou misturas destes. O contato entre a chama quente e a superfície do filme deve ser muito breve para evitar danos ou queima total do material. Sítios insaturados, aumento da energia livre superficial e orientação da superfície têm sido citados como alguns dos efeitos do tratamento chama [SELLIN, 2002].

SONG et. al. [2007] estudaram as mudanças na superfície de um filme de PELBD após passar pelo tratamento chama. Os autores observaram, por FTIR, que após a exposição grupos oxigenados foram formados na superfície do filme, verificou-se a introdução de grupos polares, o que ocasionou um aumento na energia de superfície e também aumentando a molhabilidade através de líquidos polares.

3.6.2 Tratamento por Irradiação de Fótons ou Ultravioleta

Uma das técnicas utilizadas para modificar a superfície é a exposição do polímero a luz UV. Esta exposição resulta em um aumento na energia de superfície do polímero pela quebra de ligações moleculares na superfície e a adição de átomos de oxigênio polares [NIE et. al., 1999]. Para o polipropileno, a formação de grupos funcionais contendo oxigênio tais como C-O e C=O foi detectada depois da irradiação com laser UV em ar. A principal vantagem da sua utilização é o tratamento de áreas pequenas e localizadas. Segundo BREUER et. al. [1990] a luz UV, em particular, possui uma profundidade de penetração limitada devido à alta absorção deste comprimento de onda pelos polímeros, propiciando assim a quebra das ligações na superfície e a consequente mudança de propriedades [SILVEIRA, 2012].

A modificação da superfície de um polímero por irradiação UV depende do comprimento de onda utilizado (250 – 400 nm), da dose aplicada e da presença de ar atmosférico [CARNEIRO, 2001].

SEMALTIANOS [2007] analisou em seu trabalho, a afinidade para vapor químico de cobre sobre substrato de óxido de silício (SiO₂). Observou-se que após irradiação de luz UV no ar, as camadas de silanos obtiveram melhor afinidade com o vapor de cobre.

3.6.3 Tratamento por Feixe de Íons

A interação fundamental entre um feixe de íon e uma superfície polimérica ocorre através de interações elásticas e inelásticas entre os íons que são projetados e os átomos ou moléculas da superfície polimérica [SELLIN, 2002].

A modificação de superfícies de polímeros com feixe de íons é bastante útil na preparação de superfícies poliméricas para metalização. A adesão de filmes de titânio em superfícies de polietileno melhorou drasticamente após o bombardeamento com íons de argônio. Esta melhoria é atribuída à formação de ligações titânio-carbono (Ti-C) na interface entre o filme de titânio e superfície de polietileno modificada [CARNEIRO, 2001].

O bombardeamento de íons de argônio e oxigênio em poliestireno e em polipropileno causou reações de oxidação e reticulação, enquanto o mesmo tratamento no PET produziu predominantemente reticulação e um baixo grau de oxidação [GRANT et. al., 1988].

3.6.4 Tratamento por Plasma

Plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado contendo elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. Estas espécies presentes no plasma se moverão em resposta a um campo elétrico e ganharão energia cinética. Os elétrons, sendo muito menores em massa do que os íons e outras espécies terão velocidades maiores e, portanto apresentarão maiores temperaturas [BREUER et. al., 1990].

Em seus estudos, COOPES et. al. [1982] afirmaram que a variedade de espécies químicas nos tratamentos com plasma, é produzida pela interação de elétrons livres com moléculas gasosas neutras originando moléculas excitadas, radicais livres e íons que vão desencadear diversas reações (oxidação, polimerização, entre outras) na superfície.

O tratamento plasma é hoje considerado uma técnica versátil e promissora que permite a deposição de propriedades funcionais em superfícies de filmes poliméricos sem afetar as propriedades intrínsecas do substrato, é uma técnica, limpa, efetiva e ambientalmente segura [AKOVALI, 1998].

Vários estudos mostraram que melhoras nas propriedades adesivas do polímero tratado por plasma, foram alcançadas pela deposição de grupos funcionais em sua superfície, incluindo grupos amino, ácido carboxílico, etc. Isso se dá, pois a funcionalização por plasma oferece excelente adesão através das ligações químicas e forças intermoleculares entre o filme polimérico tratado por plasma e adesivos [LI et. al., 2014].

GARCIA et. al. [2013] estudaram a influência do tratamento plasma na impressão e pintura de tintas em filmes de polietileno de baixa densidade. A partir de ensaios e análise a olho nu. Notou se que os filmes que não foram tratados por plasma, tiveram a tinta totalmente removida da superfície do filme após 5 testes de descolagem de adesivo, enquanto no filme tratado houve remoção de muito menos tinta da superfície.

3.6.5 Tratamento por Descarga Corona (DC)

O tratamento por descarga corona apresenta processos semelhantes aos tratamentos com plasma, contudo tem como vantagem o fato de ser realizado em temperatura e pressão ambientes [SILVEIRA, 2012].

O sistema corona tem sido uma das técnicas de tratamentos superficiais mais utilizadas na modificação da estrutura superficial de materiais poliméricos, é uma técnica rápida e simples [SOUSA, 2006 e ROMAN, 1997].

Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas, tais como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio (por exemplo, corona em ar: O_2 , O^+ , etc.), bem como outras formas de radiação são geradas, as quais podem reagir com a superfície do polímero ocasionando quebra de cadeias e formação de radicais, criando assim grupos polares na sua superfície e conseqüentemente, aumentando a sua energia livre superficial e propriedades de adesão [SELLIN, 2002].

O esquema da Figura 9 mostra o mecanismo de modificação superficial sofrido pelo filme de PELBD durante a descarga corona. No entanto, os filmes tratados por DC não apresentaram uma boa estabilidade de energia superficial [ZHANG et. al., 1998].

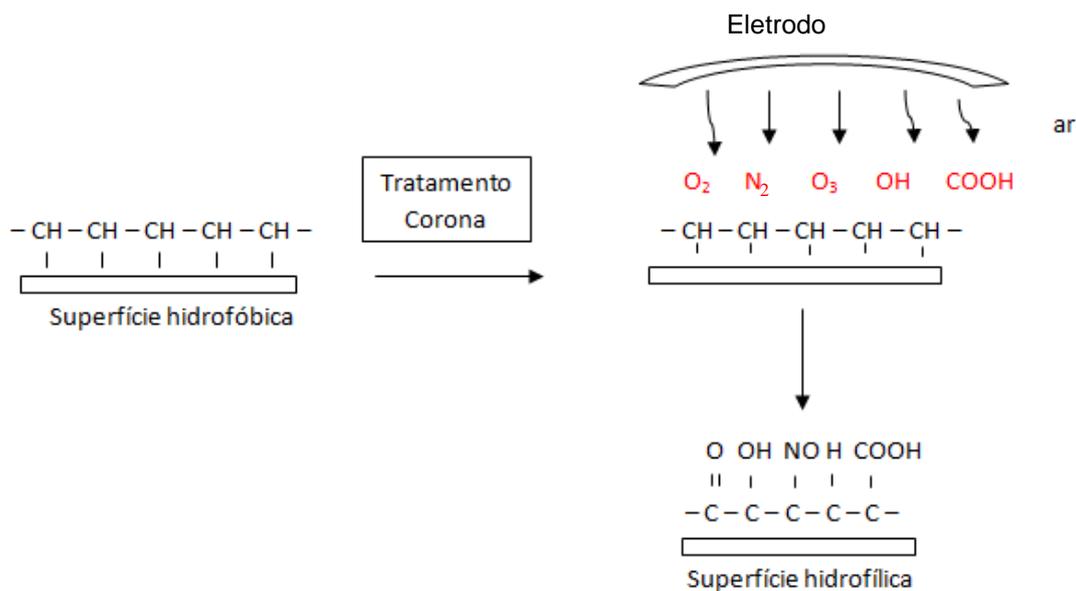


Figura 9: Esquema de modificação superficial do filme de PELBD por descarga corona.

O aumento da molhabilidade e adesividade entre os materiais é devido à oxidação da superfície tratada, grupos polares introduzidos pela oxidação podem aumentar a energia de superfície, e com isso a molhabilidade e as forças de atração [SELLIN, 2000]. O tratamento corona não se restringe apenas a polímeros, também pode ser aplicado a vidros e metais [KE et. al., 2008]. Dependendo das condições do tratamento corona, a morfologia do material pode ser mais ou menos afetada – uma situação extrema de tratamento, com maior exposição do filme e alta potência de descarga elétrica, pode levar a total degradação do filme polimérico [ZHANG et. al., 1998 e MANRICH, 2005].

MENDES et. al. [2005] estudaram a ação do tratamento corona em filmes de poliéster, a fim de aumentar a energia de superfície e facilitar o recobrimento por tintas para aumentar sua aplicabilidade no setor de embalagens. Os autores notaram que durante as fases de teste dois fatores influenciam grandemente o grau de adesão: a distância dos eletrodos e o tempo de tratamento. Quanto menor a distância dos eletrodos e maior o tempo de tratamento, melhor foi o desempenho no recobrimento. Observaram que o filme de poliéster responde ao tratamento superficial com uma brusca queda do ângulo de contato. Sem tratamento o filme apresentou ângulo de 74° , à medida que aumentou o tempo de descarga diminuiu o ângulo de contato, até que com 10 segundos de tratamento houve uma estabilização e o ângulo foi de 24° . Também notaram que o

tratamento vai se tornando instável e as propriedades adesivas vão se perdendo com o tempo e se torna estável a partir do centésimo dia.

Estudos realizados por BRIGGS et. al. [1980] também observaram saturação do tratamento corona na superfície do PET após 10 segundos.

3.6.6 Modificação de Superfície por Funcionalização

Esse método tem vantagem sobre os demais, pois no caso dos métodos anteriores havia apenas a modificação superficial do objeto ou do filme, e essa modificação é tempo-dependente, ou seja, com o passar dos dias o tratamento superficial vai se perdendo e a energia de superfície vai diminuindo até se tornar muito baixa e ser necessário um novo tratamento. Na funcionalização, a modificação ocorre em toda a massa do polímero, não apenas na superfície e tem a vantagem de não ser tempo dependente.

A funcionalização pode ocorrer por três vias: solução, fusão ou processamento no estado sólido. No processo por solução, a poliolefina é dissolvida em um solvente apropriado a temperaturas elevadas e o agente funcionalizante é adicionado junto com os peróxidos iniciadores de reação. Esse processo é extremamente caro e relativamente complexo. Outro fator de desvantagem é a dificuldade de se evitar subprodutos [QIU, 2005].

No processo de fusão, o polímero, no estado fundido, é processado a altas temperaturas com o agente funcionalizante e com os peróxidos iniciadores de reação. O processamento é conduzido em uma extrusora ou misturador com pouca ou nenhuma quantidade de solvente. Apesar de ser o processo mais utilizado na indústria, tem-se um grande problema com relação à retirada do peróxido e dos agentes funcionalizantes que não reagiram no processo. Além do fato de que o polímero pode sofrer degradação devido a altas temperaturas [MATHIAS, 2010].

Já no processamento no estado sólido, o polímero pode ser processado sem a adição de solventes, com ou sem adição de peróxidos iniciadores, e as temperaturas de processamento são relativamente baixas, evitando a degradação térmica do polímero. É também um processo com menor tendência de geração de

subproduto e a retirada de produtos não reagidos pode ser feita com maior facilidade [QIU, 2005].

No caso do polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM), o processamento no estado sólido se torna uma ótima alternativa, já que sua insolubilidade dificulta a funcionalização via solução e sua alta massa molecular exclui a possibilidade de extrusão reativa [MATHIAS, 2010].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais mostrados na Tabela 4:

Tabela 4: Amostras utilizadas nesta pesquisa.

Material	Simbologia	MFI (g/10 min.)	Fornecedor
Polietileno linear de baixa densidade	PELBD (HF)	1,58 ($\pm 0,05$)	Braskem
Polietileno linear de baixa densidade graftizado com anidrido maleico (Polybond - PB)	PELBDgAM PB1 (1%) PB5 (5%) PB10 (10%)	1,79 ($\pm 0,03$) 1,85 ($\pm 0,03$) 1,90 ($\pm 0,06$)	Braskem
Polietileno linear de baixa densidade graftizado com ácido itacônico (maior grau de incorporação).	PELBDgAI AMC 31.1 (1%) AMC 31.3 (3%) AMC 31.5 (5%)	1,65 ($\pm 0,09$) 1,80 ($\pm 0,07$) 1,93 ($\pm 0,05$)	Braskem
Polietileno linear de baixa densidade graftizado com ácido itacônico (menor grau de incorporação).	PELBDgAI AMC 33.1 (1%) AMC 33.3 (3%) AMC 33.5 (5%)	1,82 ($\pm 0,02$) 1,80 ($\pm 0,09$) 1,87 ($\pm 0,04$)	Braskem

Nota-se que duas amostras foram graftizadas com ácido itacônico, a diferença entre elas está na proporção de incorporação do ácido, a AMC 31 possui maior teor de incorporação do que a AMC 33.

4.1.1 Formulação

Foram elaboradas nove formulações de funcionalização do PELBD com diversos teores de agentes funcionalizantes (PB, AMC 31 e AMC 33), além do branco, como mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Composição em porcentagens das amostras funcionalizadas avaliadas.

Componentes	PEBDL	PB1	PB5	PB10	AMC 33.1	AMC 33.3	AMC 33.5	AMC 31.1	AMC 31.3	AMC 31.5
HF	100	99	95	90	99	97	95	99	97	95
PB	-	1	5	10	-	-	-	-	-	-
AMC 33	-	-	-	-	1	3	5	-	-	-
AMC 31	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Processamento dos Filmes

Todas as amostras da Tabela 5 (PELBD e as funcionalizadas com diferentes teores de PELBD graftizado com ácido itacônico ou anidrido maleico) foram processadas em extrusora monorosca Ciola, com relação L/D de 22, com velocidade de rosca 90 RPM, perfil de temperatura 110/130/150/160°C e velocidade de bobinamento de 2,7 m/min. A Figura 10 mostra uma imagem da extrusora utilizada para processar os filmes planos.

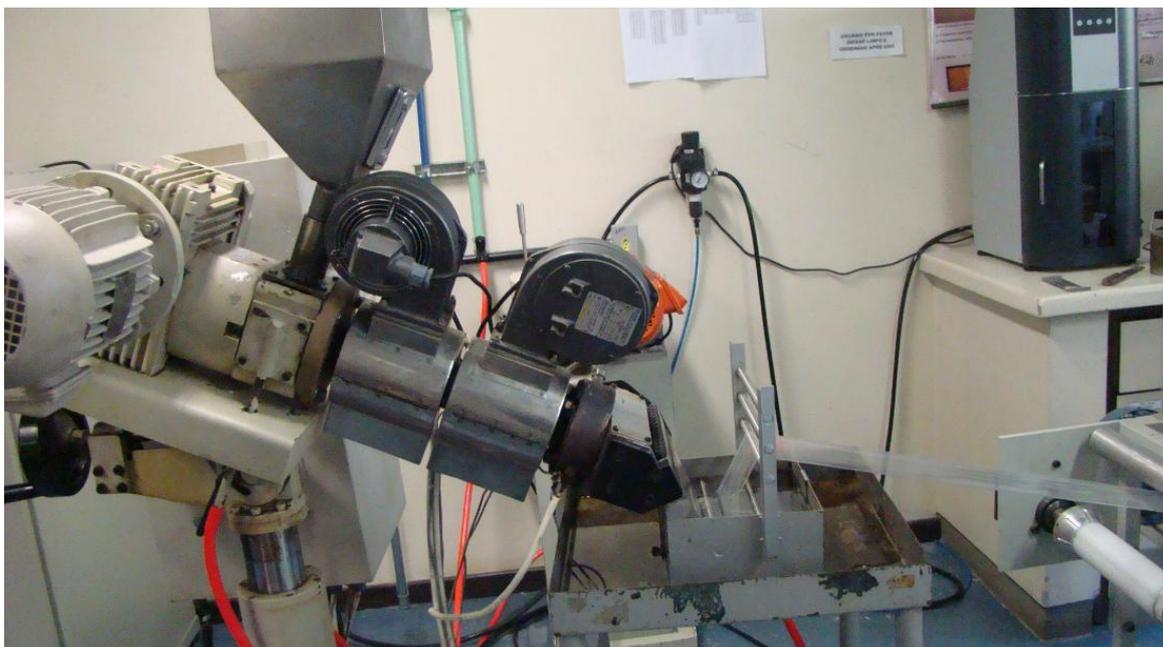


Figura 10: Processamento das amostras de filmes planos.

4.2.2 Tratamento Corona

Amostras do filme de PELBD (HF) foram tratadas pelo método de descarga corona, com velocidades de bobinamento de 1,6 m/min e 2,5 m/min correspondente às velocidades nominais equivalentes a 2 e 3, respectivamente. As doses de exposição foram de 50, 60 e 80% do potencial do aparelho (12.000 V). A Tabela 6 mostra os quatro diferentes tipos de amostras tratadas por descarga corona e suas condições de tratamento. Para melhor visualização, na Figura 11 é mostrado o sistema usado para o tratamento por descarga corona dos filmes.

Tabela 6: Condições de tratamento dos filmes planos modificados por descarga corona.

Amostra	% de potência máxima aplicada (12KV)	Velocidade de bobinamento (m/min)
50/3	50	2,5
60/2	60	1,6
80/2	80	1,6
80/3	80	2,5

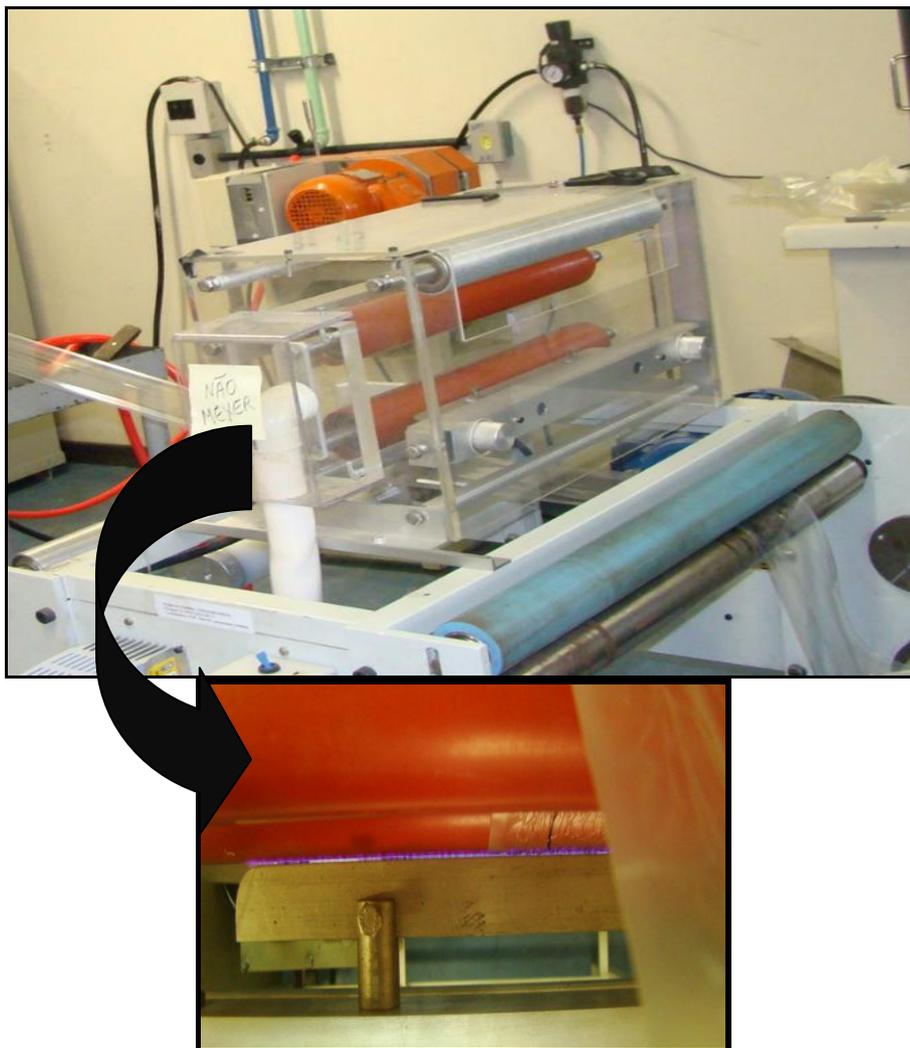


Figura 11: Aparelho utilizado para o tratamento dos filmes planos de PELBD por descarga corona.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Para melhor conhecimento das características das amostras, bem como seu comportamento, alguns ensaios foram realizados.

4.3.1 Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos filmes foram analisadas para comparar possíveis interferências dos agentes funcionalizantes ou do tratamento corona em suas dimensões.

4.3.1.1 Espessura e Largura

Em cada um dos filmes poliolefínicos foram realizadas dez aferições de espessura em cada borda e dez no meio a fim de calcular sua espessura média em cada região. Para aferição das medidas foi usado espessímetro mecânico com exatidão de $\pm 0,015\text{mm}$.

Com relação à largura dos filmes poliolefínicos, também foram feitas 10 aferições para a determinação da largura média. Para a medição da largura utilizou-se um paquímetro digital.

As aferições de largura e espessura foram realizadas de acordo com as normas ASTM D 6988-08 e ABNT NBR 15 560-1 [2008].

4.3.2 Índice de Fluidez

Para a determinação do índice de fluidez (IF) das amostras, os filmes foram caracterizados por um plastômetro Microtest 4105 B com tempos de residência e de corte iguais (três minutos), com temperatura de 190°C e carga de 2,16 Kg. O ensaio foi realizado em concordância com a norma americana ASTM D1238 – 10.

4.3.3 Propriedades Ópticas

Para a percepção de propriedades visuais, como brilho e opacidade, utilizou-se um espectrofotômetro Spectro-Guide (marca BYK), usando o ângulo de incidência de 60° , sobre padrão branco A obtenção dos dados seguiu-se as normas ASTM D2467 [2013] e D1003 [2013], respectivamente, e foram realizadas em triplicata.

Os valores de opacidade são dados em percentuais, enquanto os de brilho são dados em uB (unidade de brilho).

4.3.4 Coeficiente de Fricção (COF)

O ensaio para determinação do COF das amostras consiste em envolver um bloco móvel de metal com a amostra a ser analisada, e deslocar esse bloco sobre um pedaço de filme da mesma amostra fixo numa superfície plana. O bloco inicia um movimento com velocidade constante, entre as duas superfícies do filme, na direção paralela a estas superfícies mede-se a força que atua no bloco móvel. A determinação deste teste segue a norma ASTM 1894 [2014] que especifica o peso do bloco em 200 g e a velocidade de 152 ± 3 mm/min.

Para avaliar se houve alguma mudança no coeficiente de fricção (COF) da superfície dos filmes após tratamento corona ou funcionalização, foi realizado o ensaio do COF das amostras modificadas e depois os resultados foram comparados com o filme de PELBD puro, esse ensaio visa a determinação dos coeficientes de atrito estático (μ_{est}) e dinâmico (μ_{din}) da superfície dos filmes. Para aplicações de laminação e empacotamento automático este fator é de grande importância, este último está diretamente relacionado à capacidade de deslizamento do filme em esteiras.

A norma ASTM D 2183 [1982] “Polyethylene Film Specification” classifica os filmes de PEBD segundo o COF dinâmico, em quatro categorias, como pode ser visto na Tabela 7 [ROMAN, 1997].

Tabela 7: Valores de COF para os filmes de polietileno de baixa densidade [ROMAN, 1997].

Tipo	Valor	Significado
1	Menor que 0,20	Alto deslizamento
2	0,21 – 0,40	Médio/alto deslizamento
3	0,41 – 0,70	Médio deslizamento
4	Maior que 0,70	Baixo deslizamento

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de avaliar a topografia da superfície dos filmes após a funcionalização tratamento corona, as amostras foram previamente metalizadas em ouro (Au) em equipamento Leica EM SCD 500. A metalização foi realizada na BRASKEM, utilizando os parâmetros de 60 segundos de metalização, corrente de 60 mA e pressão de vácuo de 10^{-2} bar. Após a obtenção das amostras metalizadas, os filmes foram avaliados em um microscópio Hitachi TM-1000 Tabletop, com magnificações de 2.000x, 5.000x e 10.000x (máxima).

4.3.6 Energia de Superfície

A energia de superfície foi determinada por duas metodologias, primeiro de forma quantitativa medindo-se o ângulo do contato e calculando a energia superficial no software *Surftens* e posteriormente qualitativamente por ensaio de líquidos tensoativos.

4.3.6.1 Ângulo de Contato

Baseado no método da gota séssil e na equação de Wu (Média Harmônica) [SELLIN, 2000], conforme Equação 5.

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) = 4(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)(\gamma_S^d + \gamma_L^d) + 4(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)(\gamma_S^p + \gamma_L^p) \quad (5)$$

CHAN, [1994] complementa a equação de WU [1971] considerando que os termos de tensão superficial para a interface sólida (no caso do presente projeto, a interface polimérica) como contribuição das forças de atração (p) e de repulsão (d), ou seja, componente polar γ_S^p e componente apolar (ou dispersa) γ_S^d , conforme visto na Equação 6.

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (6)$$

Utilizando-se os solventes, água deionizada e diiodometano (Sigma), os filmes foram submetidos ao ensaio de ângulo de contato para a determinação do ângulo de molhamento entre a superfície polimérica e o solvente, para após um tratamento estatístico apropriado, realizar a determinação das componentes da energia de superfície.

Os filmes foram deixados em dessecador por 24 horas, depois foram cortados e colados com uma fita dupla-face 3M sobre uma placa de vidro. Para cada amostra foram depositadas aproximadamente 10 gotas sésseis de água e de diiodometano todos os dias durante a primeira semana, semanalmente nos próximos 4 meses. Após o ensaio foi feita a média das medidas dos ângulos para o posterior cálculo da energia de superfície.

A motivação para o uso de tais solventes se deve ao fato da natureza contrária entre eles; enquanto a água é considerada solvente universal (barata e de fácil obtenção), possui elevada energia de superfície da componente polar (51 mJ/m^2), o solvente diiodometano é justamente seu oposto, altamente apolar, possuindo a energia de superfície da componente polar de $2,30 \text{ mJ/m}^2$, enquanto que sua componente dispersa atinge o valor de $48,50 \text{ mJ/m}^2$ (próxima da componente polar da água). Logo, a determinação da energia de superfície dos filmes se dá por uma associação entre um líquido de natureza polar e outro de natureza apolar [KAEBLE, 1970].

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER-UFRGS), utilizando um goniômetro Labometric, acoplado com uma câmera Pixelink. Para a realização do ensaio, seguiram-se as normas ASTM D5946-09 e ASTM D7490-08. Para a determinação do ângulo de contato e energia de superfície foi utilizado o software *Surftens*® por meio da análise das imagens obtidas no ensaio.

As superfícies dos plásticos são normalmente tratadas para se elevar as propriedades de aderência e melhorar a molhabilidade, de acordo com a norma ASTM D5946 [2009], usam-se os seguintes valores de ângulo de contato da água como guia para determinar o grau de tratamento de um material:

- Sem tratamento $> 90^\circ$
- Tratamento fraco $85 - 90^\circ$
- Tratamento médio $78 - 84^\circ$
- Tratamento elevado $71 - 77^\circ$
- Tratamento muito elevado $< 71^\circ$

A água é usada na maioria dos testes como líquido de prova. A água tem uma tensão superficial elevada (72 mJ/m^2) em comparação com a maioria dos

polímeros, nos quais a tensão superficial é tipicamente da ordem dos 20 – 30 mJ/m² [MERA, 2014].

4.3.6.2 Líquidos Tensoativos

Para uma determinação qualitativa do grau de molhamento da superfície dos filmes poliolefínicos pelos diferentes tratamentos, realizou-se o método qualitativo dos líquidos tensoativos, segundo a norma ASTM D2578 [2009], na qual foram usados os líquidos etil cellosolve e formamida, misturados em proporções estipuladas para a obtenção de tensões superficiais específicas, conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Volumes dos solventes usados para a preparação dos líquidos tensoativos.

Formamida (mL)	Etil Cellosolve (mL)	Tensão Superficial (mJ/m²)
3,15	26,85	32
7,95	22,05	34
12,75	17,25	36
14,55	15,45	37
16,2	13,8	38
17,7	12,3	39
18,9	11,1	40
20,25	9,75	41
21,45	8,55	42
23,4	6,6	44

Para a realização do teste foi passada uma pincelada dos líquidos tensoativos com as diversas tensões superficiais nos filmes, aquela que ficasse mais homogênea, isto é com um risco contínuo, sem gotículas, indicaria a tensão superficial da amostra. O resultado é analisado a olho nu e precisa ser feito imediatamente após a pincelada do líquido, pois, após alguns segundos o líquido tende a formar gotículas. Uma fotografia do ensaio pode ser vista na Figura 12.

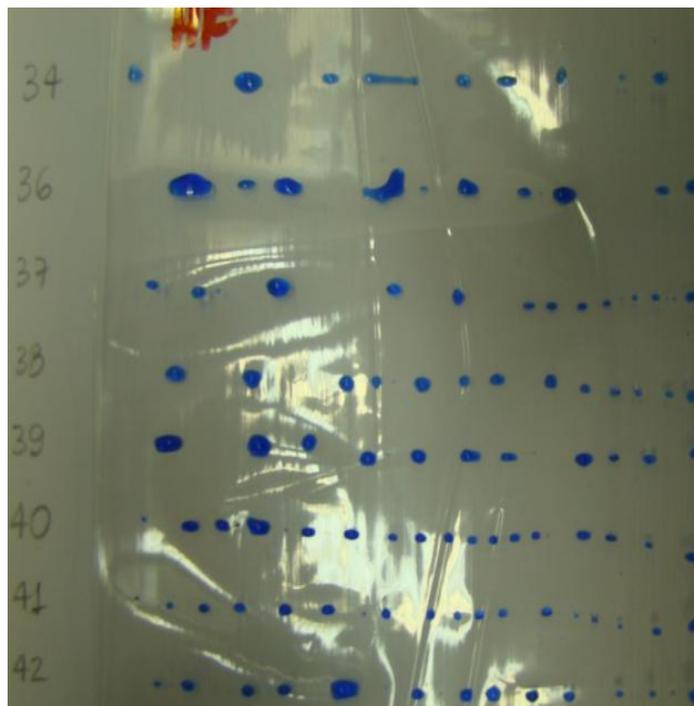


Figura 12: Imagem da superfície do filme de PELBD puro após ensaio com líquidos de diferentes tensões superficiais.

4.3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

O ensaio foi realizado em aparelho Perkin-Elmer no LAPOL, onde os espectros dos filmes foram analisados pelo método de transmissão com 32 scans usando o intervalo de 400 e 4000 cm^{-1} .

4.3.8 Testes de Adesão

Para avaliar qualitativamente a adesão dos filmes foram realizados ensaios com tintas flexográficas, porosas e esferográficas, já para análise quantitativa de força de adesão foi realizado *peel-test*.

4.3.8.1 Tintas Flexográficas, Porosas e Esferográficas

Para a realização do ensaio da adesão de tintas flexográficas na superfície dos filmes, utilizaram-se as tintas de resinas base vinílica, poliamida e nitrílica.

Posteriormente a aplicação das tintas, os filmes foram expostos a um jato de ar quente para secagem por um minuto e, após, foram deixados em dessecador por 24 h.

Com relação às demais tintas, das canetas porosas e esferográficas, foram escritas duas palavras com cada cor de tinta. Em seguida, os filmes foram secos por um minuto com secador para eliminar o solvente residual da tinta para, em seguida, serem deixados em dessecador por duas horas.

Nas três situações, após o período no dessecador, foram aplicadas as fitas de adesivo sobre a superfície escrita para a remoção forçada (descolagem) das tintas. Após, baseado na norma ASTM D3359-09, foi realizado um exame qualitativo a olho nu da tinta que se manteve aderida sobre o substrato original e classificado o grau de adesão, segundo a Tabela 9.

Tabela 9: Classificação do grau de adesão de tintas em substrato sólido [ASTM D3359-09].

Classificação	% de tinta retida no substrato polimérico
0B	0
1B	Menos de 5
2B	5 a 15
3B	15 a 35
4B	35 a 65
5B	Mais de 65

4.3.9 Peel-Test

A fim de se medir a força de adesão no “sanduíche” alumínio - polímero - alumínio o ensaio foi realizado na Braskem segundo a norma ASTM D1876 [2008] em equipamento Instron, com garras pneumáticas com 25,4 mm de distância e velocidade de puxamento de 254 mm/min. O ângulo escolhido para execução desse ensaio foi de 180°, como pode ser visto na Figura13.

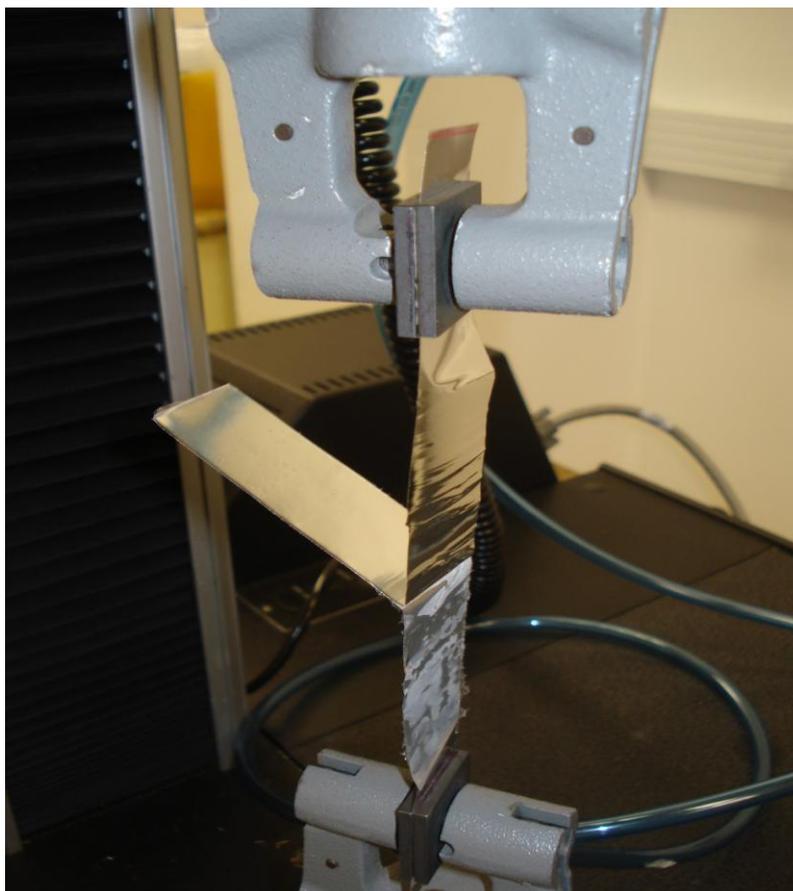


Figura 13: Ensaio de *Peel-Test* realizado nas amostras laminadas a 180°.

4.3.10 Soldabilidade

A soldabilidade é determinada pela resistência à delaminação de dois filmes poliméricos termo-soldados a uma dada temperatura e está correlacionada a uma dada temperatura. O ensaio *hot tack* foi realizado na Braskem em conformidade com a norma ASTM F192 [2012] e aparelho J&B, como mostra a Figura 14.



Figura 14: Ensaio da solda (*hot tack*) em aparelho J&B.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

5.1.1 Espessura e Largura

Uma das propriedades físicas dos filmes avaliadas foram suas dimensões. Na Tabela 10 estão apresentados os valores das espessuras e larguras médias das amostras processadas. As espessuras dos filmes planos apresentaram diferenças em relação às bordas e o centro, sendo mais fino no centro da amostra, seguido pela borda dois e depois pela borda um. Isso se deve, provavelmente, devido a diferenças na regulagem dos extremos da abertura da saída do molde da extrusora, assim como dos parâmetros de processamento como velocidade de bobinamento, temperatura do molde e de resfriamento.

As larguras dos filmes também apresentaram pequenas variações, se comparadas à amostra de PELBD pura (HF). Nota-se que as amostras PB 10, AMC 31.3 e AMC 33.3 mostraram valores menores de largura, se comparados aos outros filmes, essas amostras foram recebidas posteriormente, fazem parte de outro lote e foram processadas em outro dia, fatores como temperatura e umidade podem ter influenciado os resultados.

Estudos realizados por FERREIRA [2014] também mostraram diferenças de espessura em filmes produzidos pelo processo de extrusão tubular, o autor observou que a composição da blenda e a razão de sopro estão diretamente ligadas a essas diferenças.

Tabela 10: Largura e espessura média dos filmes.

Amostras	Espessura (μm)						Largura (mm)	
	borda 1		meio		borda2			
	média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
HF	160	8	62	8	121	7	99,6	1,1
AMC 31.1	145	6	57	7	138	6	101,8	0,8
AMC 31.3	177	4	66	5	102	8	80	1
AMC 31.5	162	4	65	6	147	4	101,6	0,9
AMC 33.1	134	4	59	9	120	10	103,2	1,5
AMC 33.3	115	11	57	8	184	5	81,8	1,6
AMC 33.5	139	4	56	8	125	4	99,6	1,3
PB 1	138	3	52	8	131	8	109,4	1,9
PB 5	128	6	52	9	106	4	116,2	1,6
PB 10	188	4	68	6	122	13	86,2	0,4
C 50/3	144	4	62	9	127	4	102,8	0,8
C 60/2	147	3	60	8	124	4	103,6	0,5
C 80/3	149	7	60	9	140	4	102,8	1,1
C 80/2	149	7	60	9	136	7	103,8	0,8

5.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (IF)

Avaliou-se o IF das amostras sem e com agente funcionalizante; já as tratadas por descarga corona por possuírem o mesmo substrato polimérico do filme HF (PELBD sem funcionalização), não foram avaliadas. Na Figura 15 são apresentadas as médias das amostras funcionalizadas com anidrido maleico (PB), onde a que obteve maior índice de fluidez (IF) foi a PB10.

Também é observado que os filmes funcionalizados com AMC 33 não apresentaram mudanças significativas no IF, seja com 1, 3 ou 5%, e os valores foram similares aos dos filmes aditivados com PB. Os filmes AMC 31.5 e o PB10 foram os que apresentaram os maiores valores. Também cabe mencionar que todas as amostras apresentaram maior fluidez (menor viscosidade) quando comparadas com a amostra HF.

No geral, observa-se que o acréscimo do teor de aditivo funcionalizante influenciou no aumento do índice de fluidez do PELBD. Estes resultados podem facilitar o processamento dos filmes. [COUTINHO, 2003; BECKER, 2002].

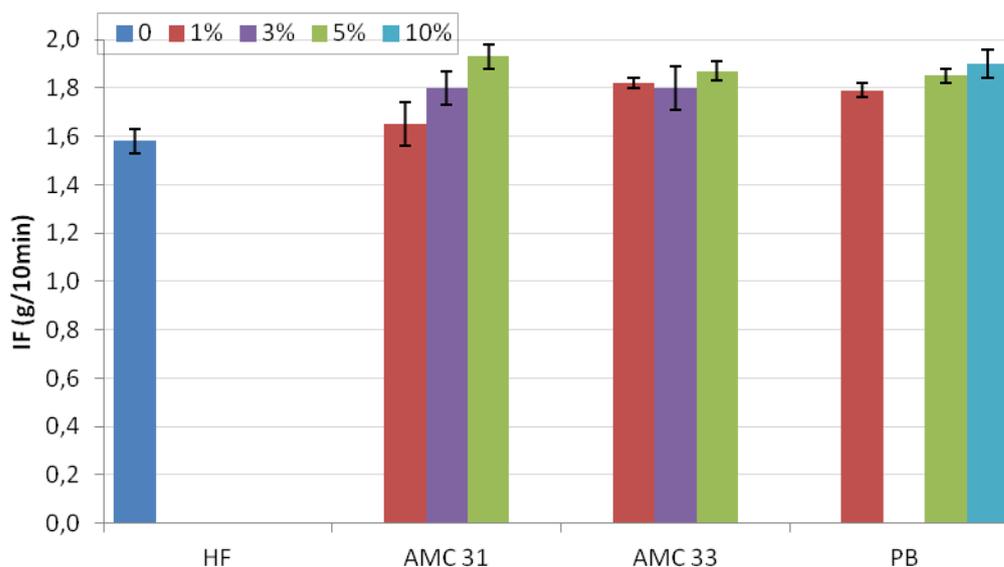


Figura 15: Índice de Fluidez das amostras funcionalizadas e da amostra pura.

5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Como pode ser visto na Figura 16, os filmes HF, PB1, PB10 e AMC 33.3 foram os filmes que apresentaram maior valor nominal de brilho, sugerindo que, para uma aplicação comercial, essa característica poderia destacar o produto no qual ele fosse empregado.

Com relação aos funcionalizados, verificou-se que a funcionalização levou a um decréscimo do brilho nas amostras, quando comparadas com o filme de PELBD puro (HF), sendo mais pronunciada nos filmes com 5% de aditivo. O fato de o AMC 33.3 e o PB 10 não terem seguido essa tendência pode ser devido as amostras terem sido processadas em outra data, sendo assim, fatores como umidade e temperatura podem ter influenciado.

O estudo de REIS [2005] descreve diferenças no brilho de blendas de filmes de PELBD (catalisador metaloceno) e PEBD; e com o aumento do teor do PEBD, o material fica mais transparente e com menor brilho, podendo ser constatado que o PEBD tem propriedades ópticas melhores que o PELBD, isso devido a menor cristalinidade e à incidência de ramificações maiores na cadeia do PEBD.

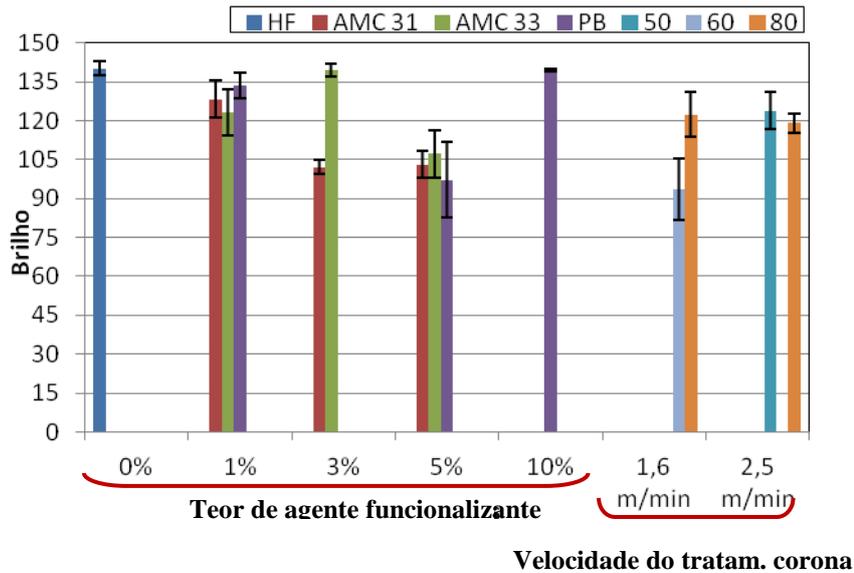


Figura 16: Brilho dos filmes sem e com funcionalizante e os tratados por descarga corona.

Em relação aos filmes tratados por descarga corona, observa-se que eles apresentaram uma perda de brilho quando comparada ao filme HF, o que indica que este tipo de tratamento modifica a superfície do filme polimérico, criando além dos grupos funcionais, rugosidade, como foi verificado por SANTANA e MANRICH [2009], além de verificarem também a presença de microporos originado devido a altas doses de exposição do tratamento por descarga corona.

Observa-se também que para maior dose de exposição (80% da potência máxima), tanto na velocidade nominal de 2 (1,6m/min) quanto na de 3 (2,5m/min), os filmes mantiveram o mesmo valor do brilho. O menor valor de brilho foi da amostra da condição 60/2, resultado não esperado, e que pode ser devido ao possível gradiente de tratamento que ocorre nos filmes. Isto pode ter ocorrido, devido ao fato da espessura de todos os filmes não terem sido homogêneas ou devido a marcas originadas no processamento por extrusão dos filmes.

Na Figura 17 são mostrados os resultados do percentual de opacidade das amostras, onde é possível observar dois comportamentos distintos que podem estar relacionados com a espessura e com o grau de cristalinidade dos filmes. Comparando com o filme HF (sem aditivo), as amostras funcionalizadas com 1% de AMC 31 e 33, assim como a amostra funcionalizada com 5% de AMC 31 apresentaram um aumento dos valores das médias de opacidade, mas

comparando-se os desvios, estatisticamente são similares. As amostras funcionalizadas com anidrido maleico (1, 5 e 10%), a AMC 33.3, 31.3 e a AMC 33.5 divergiram de tal comportamento, diminuindo este valor quando o polímero sem aditivo foi funcionalizado. Levando em conta os desvios, observa-se que os filmes com 3% de aditivos (AMC 31.3 e AMC 33.3) e o PB 10 foram os únicos filmes funcionalizados que realmente tiveram uma queda no valor da opacidade quando comparados com o filme HF.

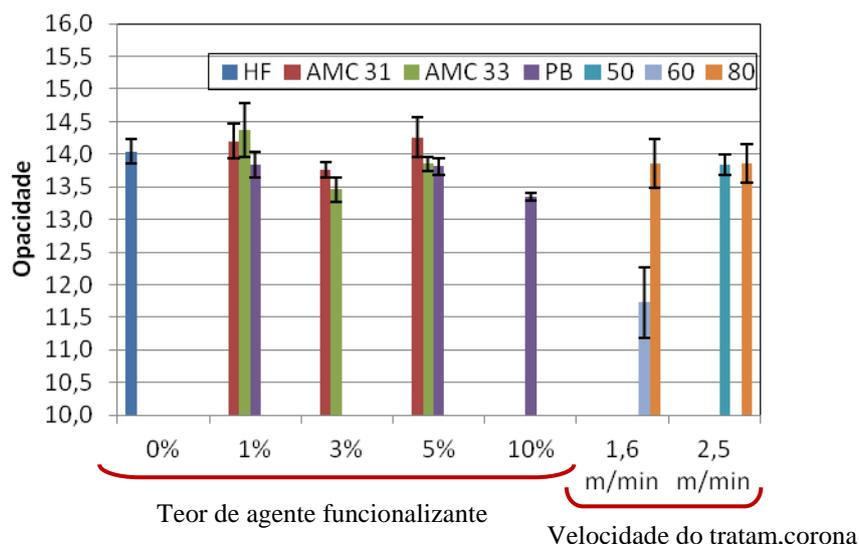


Figura 17: Opacidade dos filmes sem e com funcionalizante e os tratados por descarga corona.

As superfícies dos filmes modificados por descarga corona mostraram-se praticamente com o mesmo valor de opacidade do filme HF, à exceção do filme tratado na condição de 60/2. Pode-se inferir, pela Figura 17 que o tratamento corona não levou a alteração pronunciada no valor de opacidade. O decréscimo não esperado da amostra 60/2 pode ser devido a imperfeições no filme causada pelo processamento e bobinamento, essas imperfeições podem ter interferido no ensaio no momento de incidência do feixe na amostra.

5.4 COEFICIENTE DE FRICÇÃO (COF)

Um fator utilizado para medição e análise da rugosidade superficial de filmes poliméricos é o coeficiente de atrito, através desse ensaio obtêm-se os valores do fator de atrito estático e do fator de atrito dinâmico. O coeficiente de atrito estático é uma oposição ao movimento de um dado corpo, ou seja, é uma

barreira física que deve ser vencida, barreira essa representada pela força de atrito estático (F_{est}), está intimamente ligada a uma soma de duas contribuições: uma componente de adesão e outra de deformação, ambas dependentes da presença de asperezas na superfície polimérica [JIANG, et. al., 2008].

Como pode ser visto na Figura 18-a, a aditivação ou o tratamento corona pouco influenciaram na rugosidade do filme, observa-se que os valores de coeficiente de fricção estático são similares em todas as amostras, inclusive no filme HF.

Na Figura 18-b são apresentados os valores médios do coeficiente de atrito dinâmico das amostras. Os resultados mostram-se plausíveis com os resultados mostrados em (a), visto que o coeficiente de atrito estático (μ_{est}) deve ser sempre maior ou igual ao valor do coeficiente de atrito dinâmico (μ_{din}):

$$\mu_{est} \geq \mu_{din}$$

Para esse parâmetro, tanto os filmes funcionalizados, quanto os tratados por descarga corona, não tiveram mudanças significativas nos valores de coeficiente de atrito dinâmico. Resultado interessante nos filmes funcionalizados, pois não prejudicaria o deslize de embalagens em plantas industriais com sistema de empacotamento automático, visto que seus coeficientes de atrito não se alteraram quando comparados com o filme de PELBD puro e aos filmes tratados por descarga corona.

MERGEN [2004] estudou a variação de COF em embalagens plásticas multicamadas, antes e após tratamento corona e observou que após o tratamento superficial houve aumento do atrito, fato este, atribuído ao aumento da micro-rugosidade superficial decorrente da oxidação do polietileno pela descarga corona.

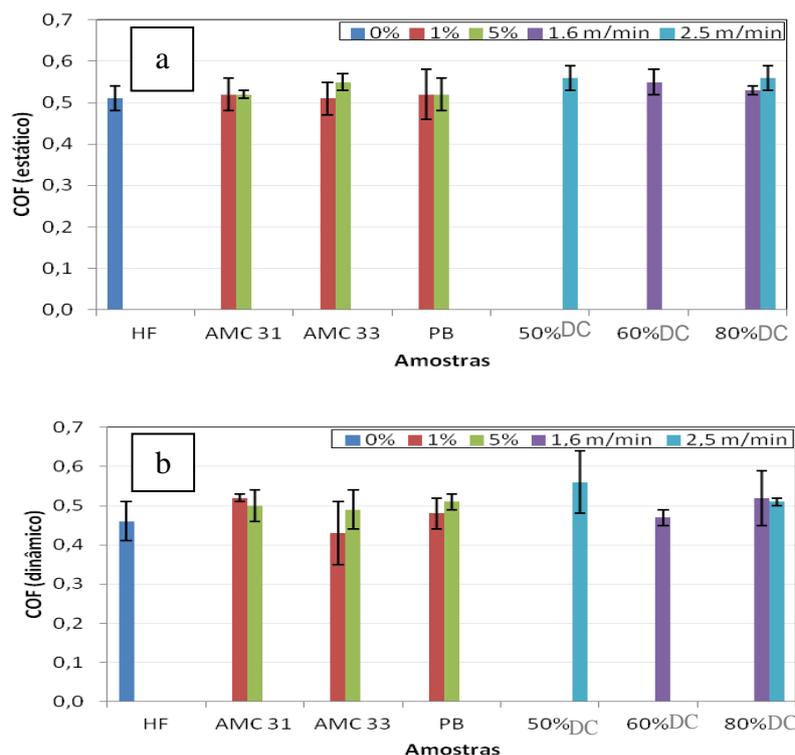


Figura 18: (a) COF estático das amostras e (b) COF dinâmico (ou cinético) das amostras. (DC = Descarca Corona)

Os coeficientes de atrito dos filmes opacos geralmente são menores que os de filmes transparentes e brilhantes. As características de topografia dos filmes pouco se alteram com o passar do tempo, sendo assim as propriedades de deslizamento dos filmes permanecerão inalteradas por um longo período de tempo durante a estocagem [SHENOY et. al., 1983].

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 19 permite uma avaliação da topografia da superfície do filme de PELBD puro com magnificação de 5000 vezes, a fim de facilitar a comparação com as outras amostras no caso de eventuais mudanças causadas pela funcionalização ou tratamento por descarga corona nos demais filmes.

As micrografias da Figura 20 mostram a morfologia da superfície dos filmes funcionalizados, na qual não foi possível visualizar uma diferença entre os filmes com concentrações de 5% e 10% de agente funcionalizante, embora tenha sido realizada ampliação de 5000 vezes. Isso se deve ao fato de que quando o

polímero puro (PELBD) é funcionalizado com algum dos três agentes (as duas variações do ácido itacônico e o anidrido maleico), pouco se consegue, de fato, graftizar (visto que a concentração a ser incorporada é baixa). Aliada a uma cinética de reação desfavorável, espera-se que pouco agente funcionalizante efetivamente modifique a estrutura do PELBD.

Apenas foi possível observar imperfeições no filme: possível contaminação por outro polímero usado anteriormente no processo de extrusão, marcas dos rolos da extrusora no processo de bobinamento, assim como as marcas da pinça utilizada para fixar o filme no porta-amostras e até mesmo marcas do molde da extrusora.

Na Figura 21 pode-se observar como a modificação por descarga corona afetou a superfície dos filmes. A presença de microporos mostrados nas superfícies indica degradação superficial, isso se dá, devido ao fato da dose recebida pelos filmes terem sido bastante agressivas. A imagem da Figura 21-a apresentou maior quantidade de poros, resultado não esperado pela menor dose de exposição a DC quando comparada às outras amostras, este resultado pode ser devido à irregularidade da espessura do filme ou alguma irregularidade no ajuste da distância dos eletrodos, acredita-se que espessuras maiores do filme tiveram maior proximidade dos eletrodos, e estes receberam uma maior descarga elétrica.

LEROUX et. al. [2008] em seus estudos, reportaram um aumento da rugosidade superficial em filmes de PP após maiores tempos de modificação por plasma, também notaram grande aumento da energia livre de superfície, de 33,6 mJ/m² para 47,7 mJ/m². Dependendo da dose de exposição, notaram inserção de grupos polares na superfície, tais como, carbonilas, hidroxilas e carboxilas.

SENA [2011] estudou a superfície de filmes de PP tratados com duas temperaturas de tratamento corona. Nos dois casos, foram notadas alterações morfológicas (aumento de rugosidade), porém, os filmes tratados a temperatura ambiente (25°C ± 2°C) conduziu a maiores alterações superficiais quando comparados com superfícies modificadas sob 55°C ± 2°C.

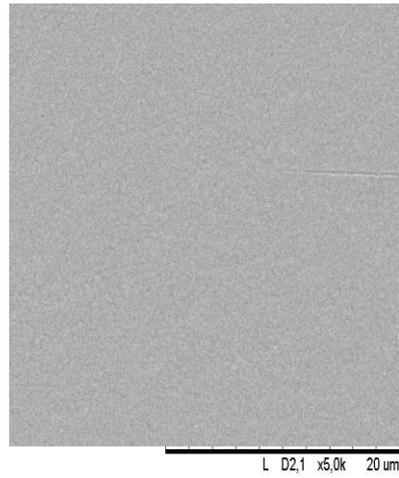


Figura 19: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras de PELBD puro. Magnificação de 5000x.

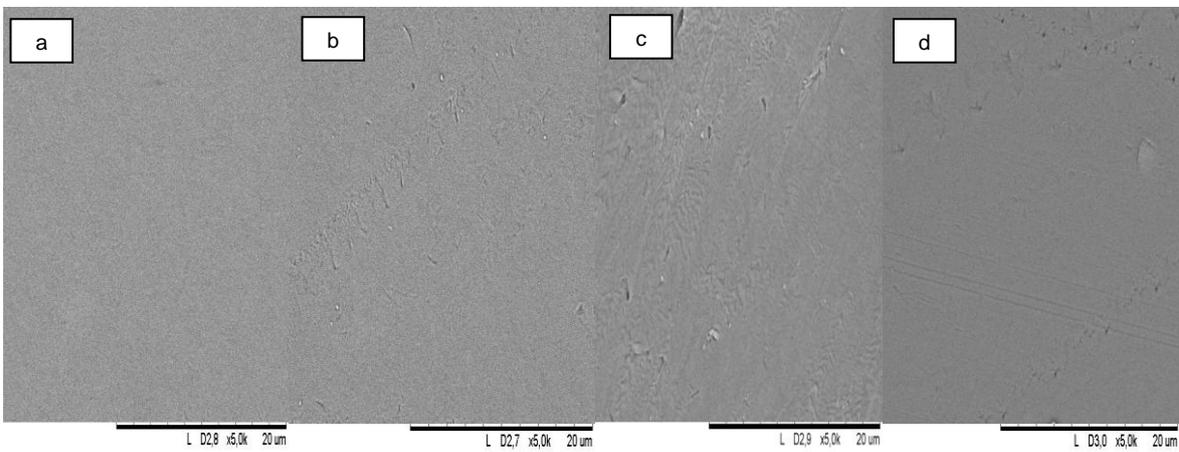


Figura 20: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras funcionalizadas. Magnificação de 5000x. (a) AMC 31.5, (b) AMC 33.5, (c) PB5 e (d) PB10

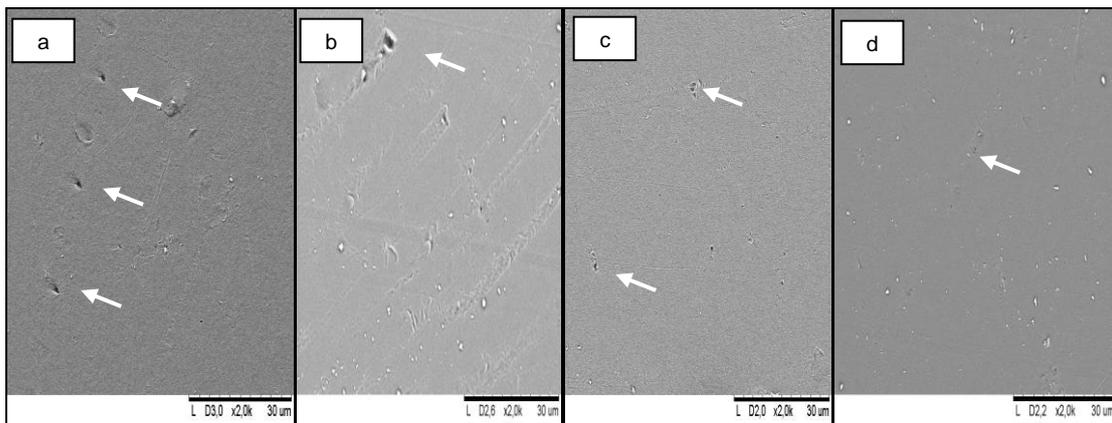


Figura 21: Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras tratadas por Descarga Corona Magnificação de 2000x. (a) 50/3, (b) 60/2, (c) 80/2 e (d) 80/3.

5.6 ÂNGULO DE CONTATO (AC)

Na Figura 22, são mostrados os valores de ângulo de contato com os solventes polar, água (H_2O) e apolar, diiodometano (CH_2I_2), na superfície do filme de PELBD em função do tempo de avaliação (120 dias). Os valores dos ângulos de contato para a água ao longo do período de avaliação ficaram dentro do intervalo de valores de 96 a 97°, o que comprova a hidrofobicidade (baixa molhabilidade). Nota-se, também, que valores tão altos de ângulo de contato, como nesse caso, indicam comportamento hidrofóbico do material.

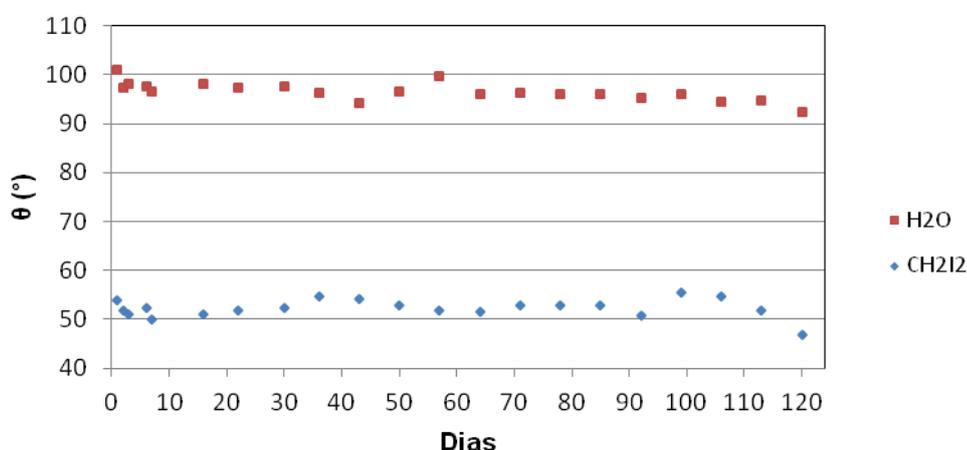


Figura 22: Ângulo de contato da água com o PELBD puro no período de avaliação, ano 2012.

Nas Figuras 23-a, 23-b e 23-c são mostrados um comparativo dos ângulos de contato da água com as amostras de PELBD funcionalizadas com AMC 31 em três concentrações diferentes (1, 3 e 5%, respectivamente). Na primeira semana de avaliação, os valores de ângulo de contato com a água nos três materiais não mostraram variação significativa, e só começaram a mudar a partir da segunda semana, visto que os valores do polímero com maior concentração de AMC 31 apresentaram-se menores. Ao término do período de avaliação, pode-se concluir que os valores de AMC 31.1 ficaram na faixa de 95°, o filme com 3% de AMC 31 atingiu valores em torno de 94-95° e o filme com 5% de AMC 31 apresentou valores na faixa de 90-93°.

Se comparados aos valores do polímero puro (HF), apresentam-se reduções de ângulo de molhamento de 2, 3 e 4%, respectivamente, resultado interessante, que permitiria uma melhora na molhabilidade e na adesibilidade.

Contudo, pelos resultados já apresentados acima, os valores ainda são insuficientes para promover melhoria significativa na molhabilidade.

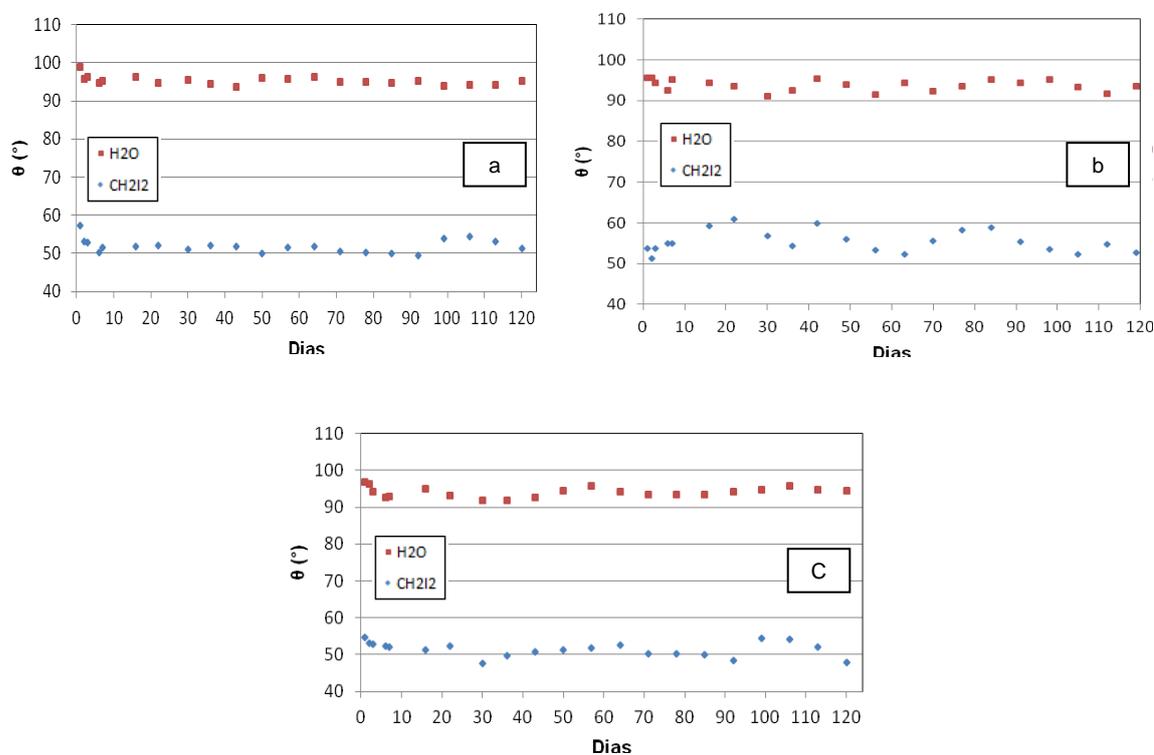


Figura 23: Ângulo de contato da água com os filmes AMC 31 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.

Nas Figuras 24-a, 24-b e 24-c apresentam-se os resultados do seguimento do ângulo de contato em água da superfície do filme de PELBD com AMC 33 no período de quatro meses. Na Figura 24-a observa-se pouca estabilidade do ângulo de contato da amostra com 1% no período inicial de avaliação, indicando possíveis defeitos no próprio filme. Próximo da metade do segundo mês de avaliação, o filme começa a apresentar estabilidade, e permanece assim até o fim do período de avaliação, com valores de 96-97°. Comparado ao material puro (HF), a aditivação com 1% mostrou-se pouco eficiente.

As Figuras 24-b e 24-c comprovam também problemas iniciais na estabilidade do ângulo de contato para os filmes de PELBD com AMC 33.3 e AMC 33.5, os quais foram discutidos no parágrafo anterior. Constata-se que a partir do primeiro mês de avaliação os valores de ângulo de contato da água adquiriram estabilidade, permanecendo constante até o final do período de avaliação. O valor final fica em torno de 94-95°, o que, se comparado aos valores

de HF, representa um decréscimo pouco pronunciado, não permitindo resultados satisfatórios em molhabilidade e adesão.

Segundo RABOCAI [1979], um líquido molha um substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor que 90° . BUZERO e CAMPOS [2004] notaram em suas pesquisas que a descarga corona diminuiu o ângulo de contato em placas de 1mm de borracha natural que sofreram exposição, também ficou claro que o tempo de exposição, bem como a distância da amostra dos eletrodos interferem diretamente nos valores de ângulo de contato.

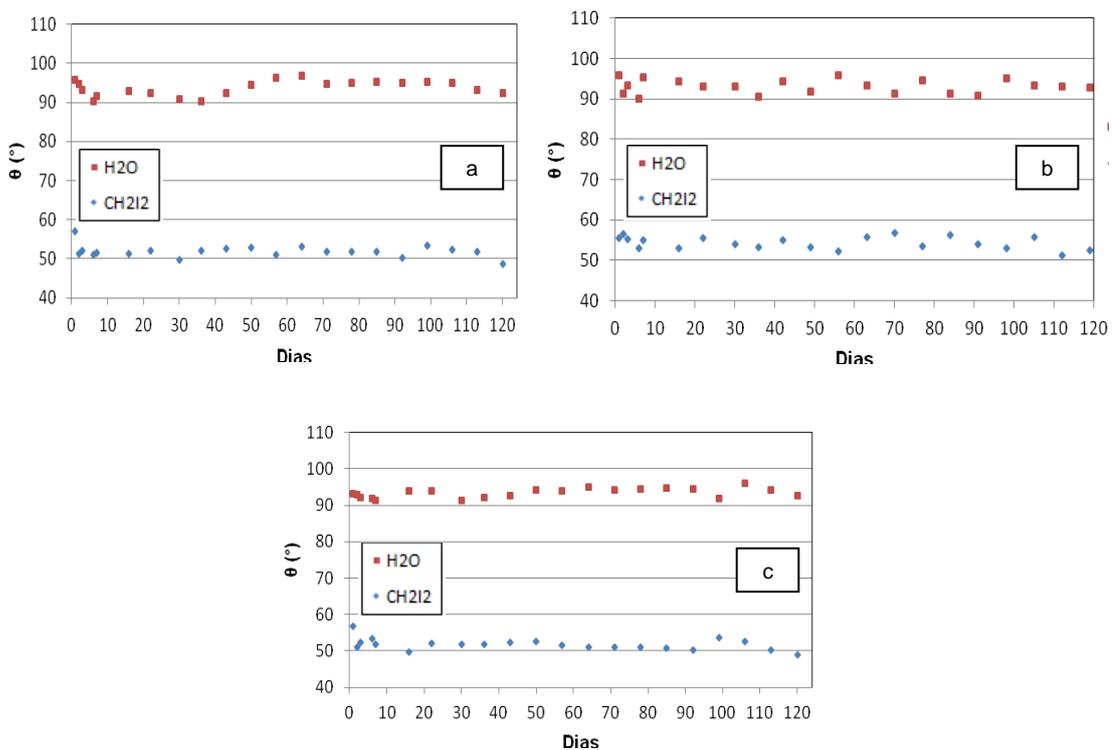


Figura 24: Ângulo de contato da água com os filmes AMC 33 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% (C) 5%.

As Figuras 25-a, 25-b e 25-c mostram os valores do ângulo de molhamento para os filmes de PELBD com base anidrido maleico com concentrações de 1, 5 e 10%. Constata-se que os valores são próximos aos apresentados nos filmes funcionalizados com AMC 33, indicando, novamente, que a concentração é baixa para promover molhamento e adesão. Os valores mostrados na Figura 25-b indicam grande estabilidade a partir do 48º dia, fato não observado nos demais materiais. Em termos de estabilidade, o filme modificado com 5% de anidrido mostra-se como o mais estável ao longo do período de avaliação. Notou-se

também que dobrando a concentração de anidrido maleico de 5% para 10%, os valores de ângulo de contato pouco se alteraram.

FONTANELA et. al. [2014] estudaram a influencia do recobrimento polimérico para isolantes elétricos e notaram que o valor de ângulo de contato está diretamente ligado a rugosidade, eles notaram que quanto maior os valores de rugosidade superficial maior foi o ângulo de contato.

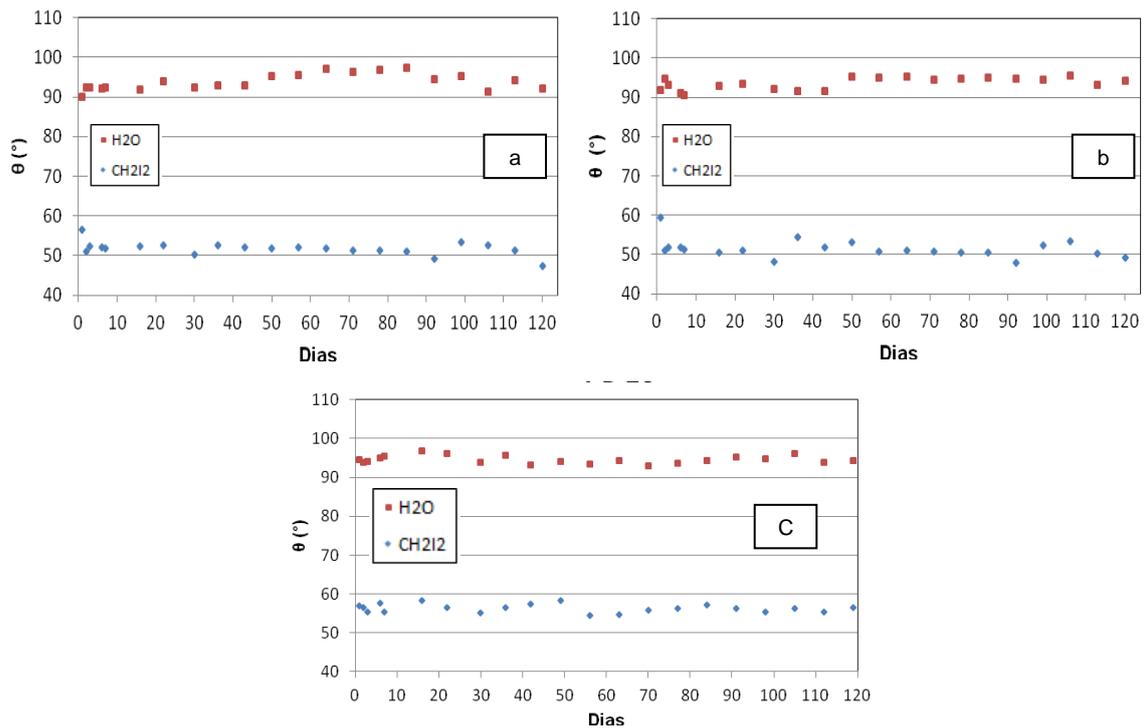


Figura 25: Ângulo de contato da água com os filmes PB nas concentrações: (a) 1%, (b) 5% e (c) 10%.

As Figuras 26-a e 26-b mostram os filmes de PELBD modificados pelo tratamento de descarga corona com menor potencial de exposição (50-60% da potência máxima da DC). Como esperado, os valores no início do período de avaliação (após tratamento) mostram valores de ângulo de contato extremamente baixos (em torno de 70°), indicando grande molhabilidade. Com o passar do período de avaliação, os valores voltaram a crescer, indicando instabilidade, pelo retorno da hidrofobicidade do material. Os valores do ângulo de contato retornaram em maior ou menor taxa, dependendo do nível do tratamento do filme. Como pode ser visto na Figura 26-a, o filme tratado na condição de 50/3 (50% da potência máxima da DC e em velocidade nominal de 3 ou 2,5 m/min) retorna aos

valores de ângulo de contato rapidamente, antes do final do primeiro mês, enquanto o filme na condição de tratamento 60/2 (2 ou 1,6 m/min) apresenta retorno mais lento aos valores esperados para um filme sem tratamento (PELBD).

COSTA [2006] estudou o tratamento por plasma em filmes de poliéster com 48 μ m de espessura, temperatura de 90°C e atmosfera de oxigênio. O autor observou que todos os filmes tratados tiveram seus ângulos de contato diminuídos. A amostra que ficou exposta por 60 minutos ao plasma teve uma redução no ângulo de contato de 75% quando comparada ao filme de poliéster sem tratamento.

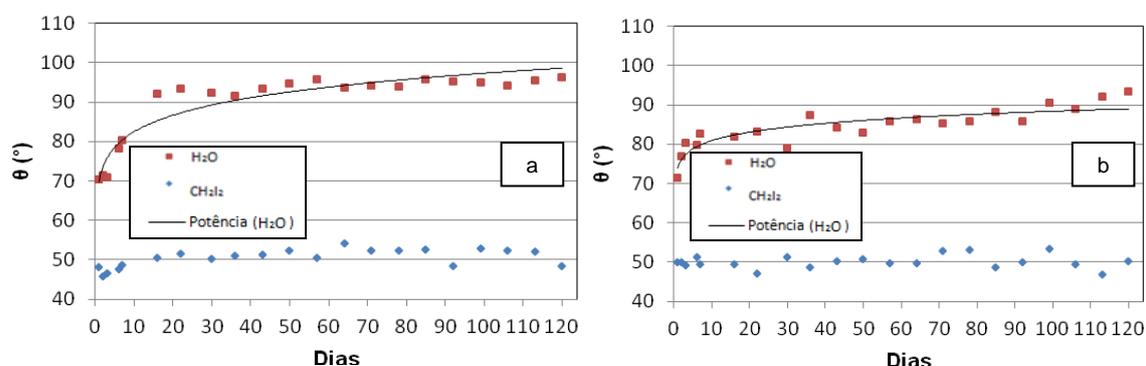


Figura 26: Ângulo de contato da água com os filmes de PELBD tratados por descarga corona das amostras, ano 2012: (a) 50/3 e (b) 60/2.

As Figuras 27-a e 27-b mostram os resultados do monitoramento do ângulo de contato no período de 4 meses de filmes de PELBD tratados por descarga corona de maior dose de exposição (80%V max). O filme tratado com velocidade um pouco maior (3 nominal ou 2,5 m/min) apresenta um retorno hidrofóbico mais lento se comparado ao filme em que a velocidade foi mais lenta (2 nominal ou 1,6 m/min), indicando que condições severas de tratamento (baixa velocidade de bobinamento e alta dose de potência irradiada), por levarem a degradação do material, podem não retornar tão rapidamente à hidrofobicidade. Como pode ser visualizado, após quatro meses de avaliação, o ângulo de molhamento nas duas condições não retornou a valores compatíveis com os do filme de PELBD, resultado esse esperado, visto que doses mais prolongadas de corona retardarão o retorno hidrofóbico.

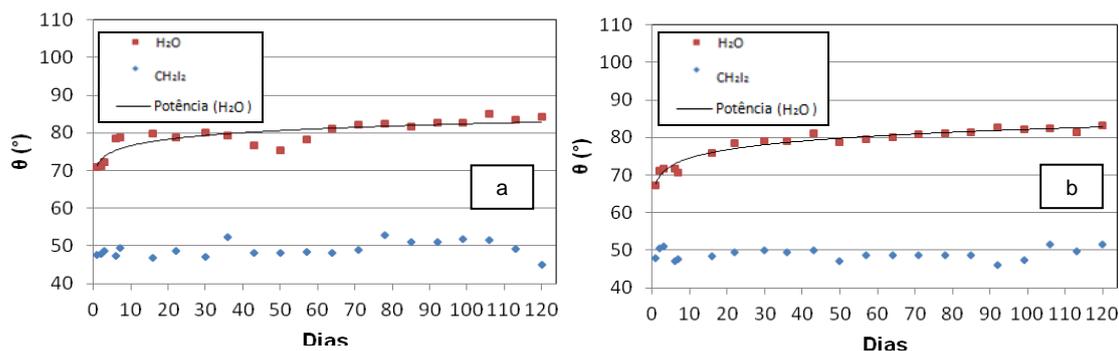


Figura 27: Ângulo de contato da água com os filmes de PELBD tratados por descarga corona das amostras, ano 2012: (a) 80/2 e (b) 80/3.

5.7 ENERGIA DE SUPERFÍCIE (ES)

Na Figura 28 são mostrados os valores da energia de superfície (ES) do filme sem aditivo (HF ou PELBD). Como é esperado para poliolefinas sem modificação superficial ou aditivação, o valor da ES foi baixo, já que a estrutura química das poliolefinas é apolar. A ES média foi de 34 mJ/m^2 , na verdade este valor pode ser considerado alto, já que geralmente fica em torno de 31 mJ/m^2 [ARAÚJO, 2011]. Este acréscimo pode ser devido aos aditivos que o PELBD leva na formulação, sendo entre eles os aditivos antiestático e deslizante, que por conter moléculas polares, poderiam influenciar nesse aumento, já que a energia da componente polar (CP) deveria ser zero e na figura mostra valores em média de $3,5 \text{ mJ/m}^2$. Em relação a componentes dispersa (CD), em geral ela se manteve constante (31 mJ/m^2).

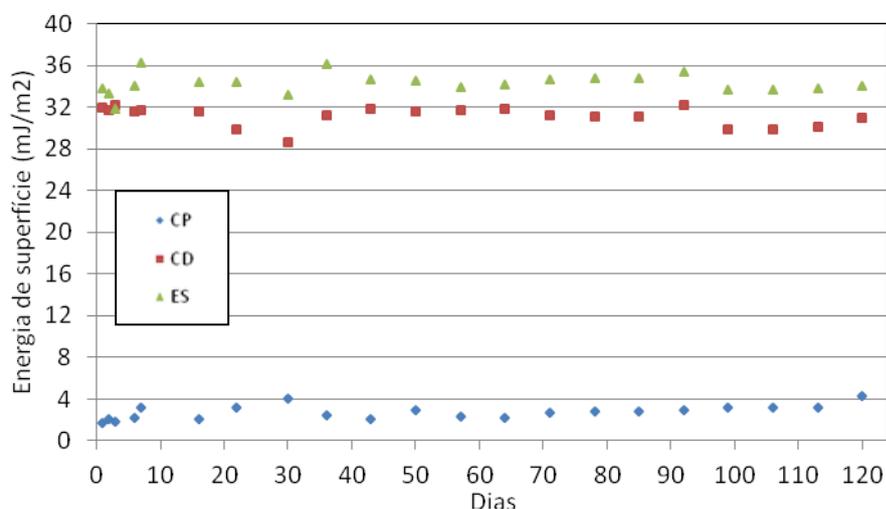


Figura 28: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme HF, ano 2012.

A Figura 29 mostra os valores da energia de superfície total e de suas componentes para o PELBD com AMC 31 em todo o período avaliado. Como pode ser visto, a funcionalização do filme PELBD permitiu um pequeno acréscimo na CP quando comparado ao PELBD puro, atingindo valores de 4 mJ/m² (Fig. 29-a) com 1% de AMC31 e 5 mJ/m² (Fig. 29-b e 29-c) com 3 e 5% de AMC 31. Estes resultados mostram que a funcionalização promove um aumento na ES total do filme de aproximadamente 36 mJ/m², enquanto que o filme HF possuía 34 mJ/m². Contudo, esse aumento da concentração de AMC 31 (de 1 a 5%) não apresentou um aumento considerável da ES total.

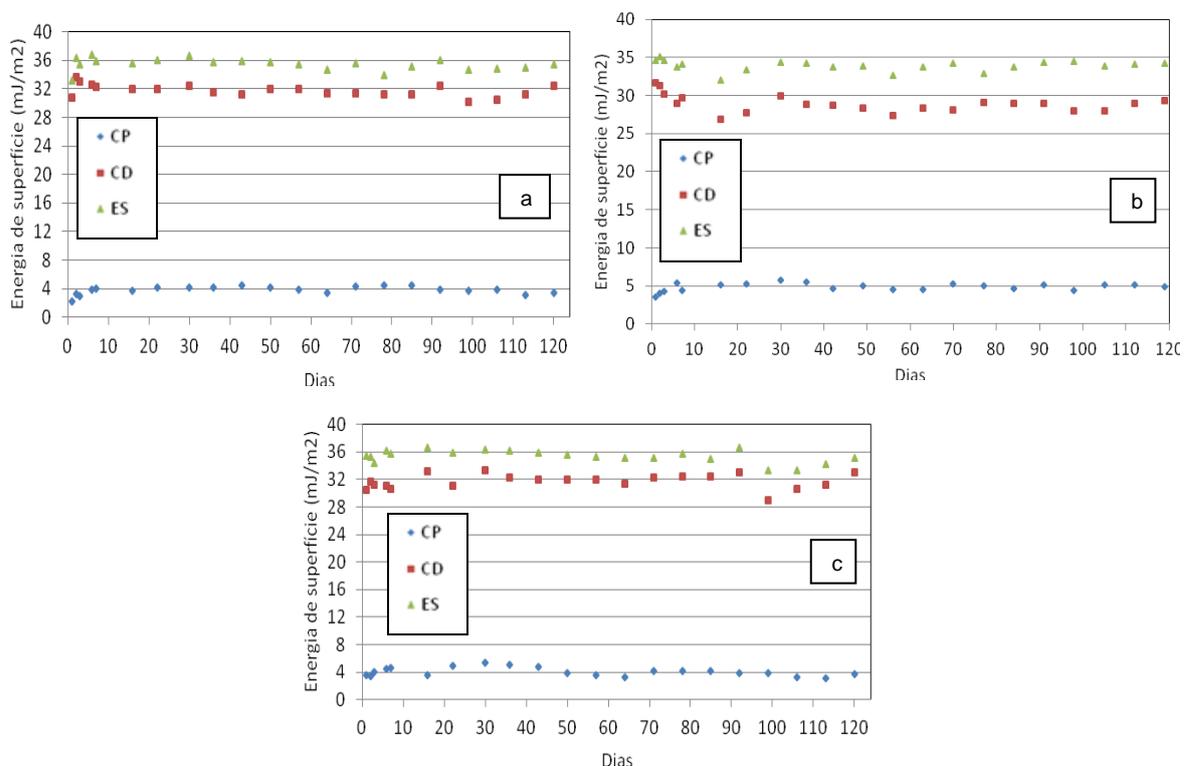


Figura 29: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme AMC 31 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.

A Figura 30 mostra os valores da energia de superfície total e de suas componentes para o filme de PELBD com AMC 33 em todo o período avaliado. Como pode ser visto, a funcionalização do filme PELBD com AMC 33 permitiu um aumento na CP de aproximadamente 3,5 mJ/m² (PELBD) para 3,8 mJ/m² (filme modificado na situação (a) e (b)) e 4,5 mJ/m² (filme na situação (c)). Contudo, o que pode ser visto em (a), (b) e (c) é uma fraca estabilidade dos valores de ES, CP e CD, devido a razões experimentais e devido, talvez, à condição escolhida (menor incorporação de grupos polares na cadeia do polímero nas amostras AMC

33) para a funcionalização. Se comparada à condição anterior, AMC 31, os presentes filmes mostram-se menos estáveis ao longo do período de avaliação, fato este indesejado, pois a estabilidade ao longo do tempo seria uma grande vantagem para os filmes, com relação à adesão a outros substratos.

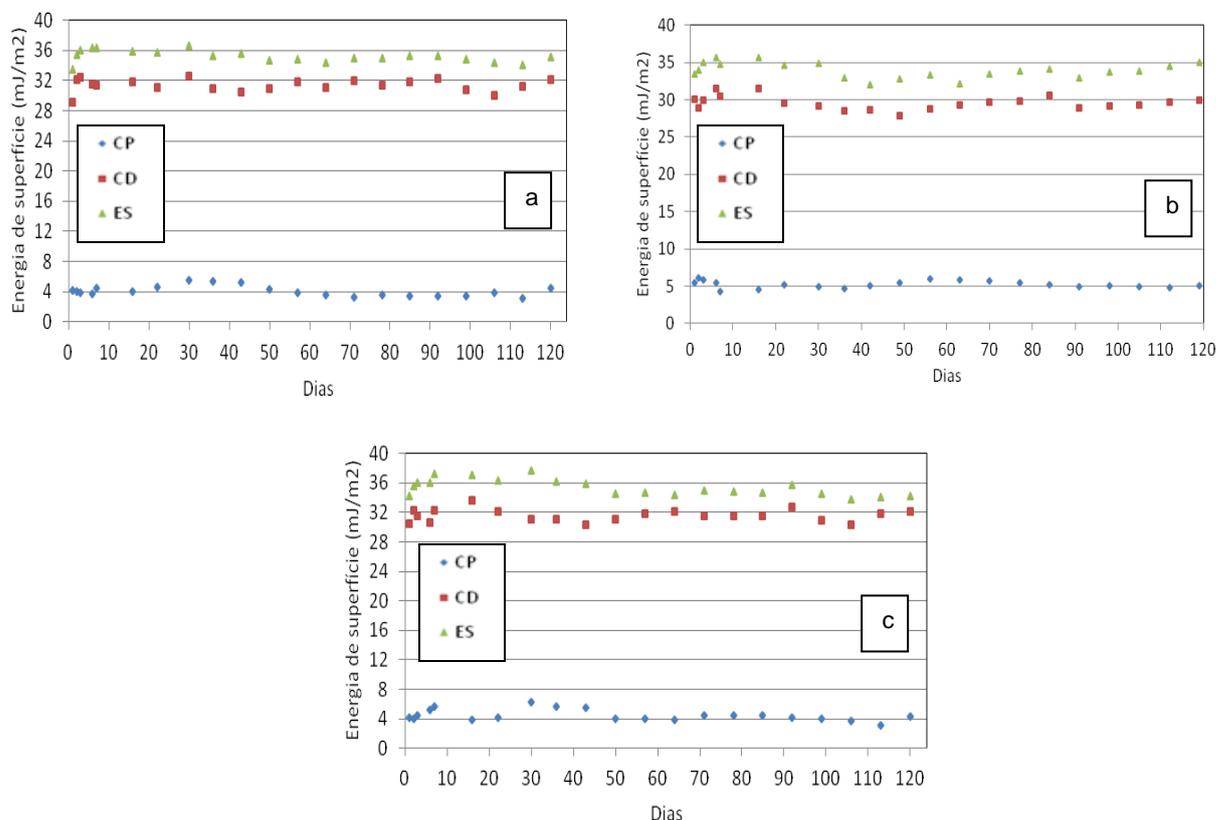


Figura 30: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme AMC 33 nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 3% e (c) 5%.

A Figura 31 mostra os valores da energia de superfície total e de suas componentes para PELBD com anidrido maleico (PB) em todo o período avaliado. Como pode ser visto, a funcionalização do filme PELBD originou um ligeiro aumento na CP de aproximadamente 3,5 mJ/m² (PELBD) para 3,8 mJ/m² (filme modificado com 1% de PB da Figura 31-a), 5 mJ/m² (filme modificado com 5% de PB da Figura 31-b) e 5,10 mJ/m² (filme modificado com 10% de PB da Figura 31-c). Contudo, observa-se nas Figuras 31-a e 31-b uma fraca estabilidade nos valores de ES, CP e CD, devido a razões experimentais ou imperfeições nos filmes.

Na amostra da Figura 31-c a estabilidade desses parâmetros é mais visível. Em estudos realizados por CÁCERES et. al. 2009, observaram que a ES

de filmes de PP tiveram suas energias de superfície aumentadas e conseqüentemente menores ângulo de contato após serem tratados por descarga corona, antes do tratamento o ângulo foi de 95° , isso equivale a uma energia superficial de aproximadamente 30 mJ/m^2 após o tratamento o ângulo decresce para 56° o que equivale a 44 mJ/m^2 .

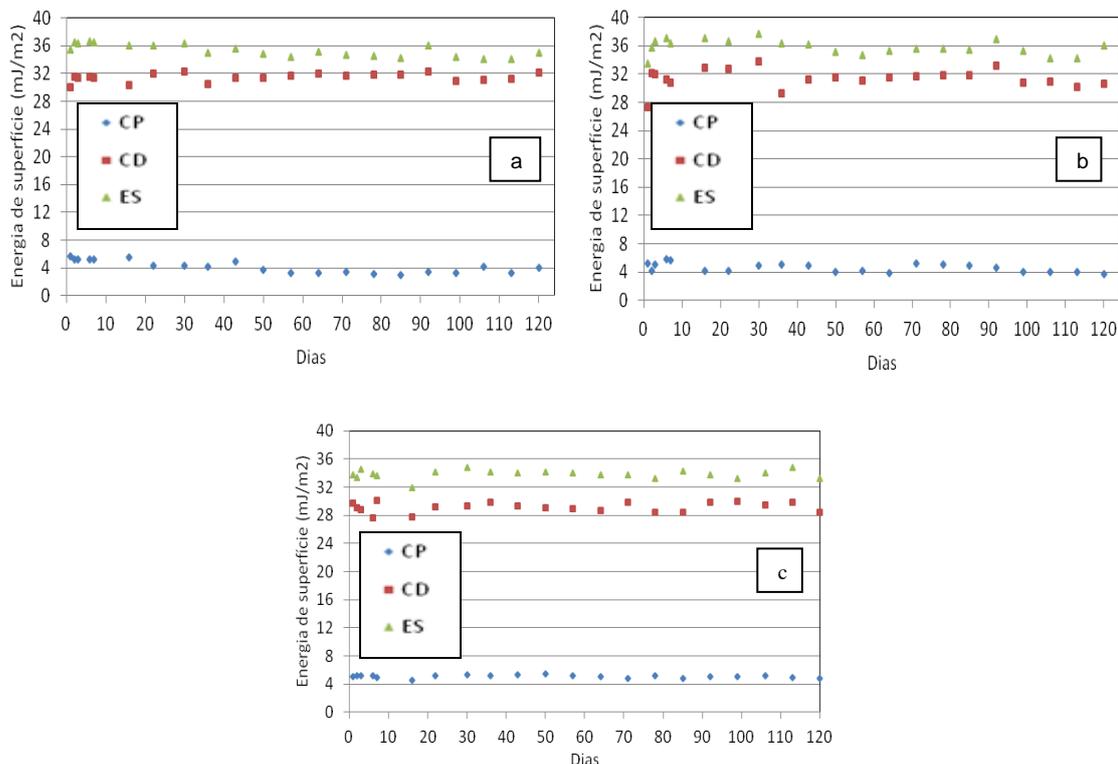


Figura 31: Energia de superfície total e componentes polar e dispersa do filme PB nas concentrações (ano 2012): (a) 1%, (b) 5% E (c) PB 10.

As Figuras 32-a e 32-b mostram os valores da energia de superfície total e de suas componentes para os filmes tratados por descarga corona, onde é possível verificar que após tratamento apresentou uma ES alta (superior as amostras funcionalizadas), de aproximadamente 46 mJ/m^2 , porém após a primeira semana os valores decresceram a 40 mJ/m^2 mostrando instabilidade. Na Figura 32-a, o filme tratado com metade da potência máxima do aparelho apresenta um retorno hidrofóbico já nos primeiros 15 dias, indicando que tal nível de exposição ainda não é o suficiente para manter a energia de superfície alta por maiores períodos [CHAN e KO, 1996].

Se for realizado um ajuste dos dados na Fig. 32-a, a CP e a própria ES seguem um padrão logarítmico (do tipo Neperiano). A curva para a CP segue a

equação $CP = -2,674 \cdot \ln(t) + 15,142$ ($R^2 = 0,9508$), onde 'CP' denota o valor de CP do filme e 't' o dia de avaliação. De acordo com a estatística, uma curva de ajuste com R^2 superior a 0,90 é classificada em ótima, indicando um comportamento muito próximo do real. Para a curva de ES, se obtém $ES = -2,826 \cdot \ln(t) + 46,876$ ($R^2=0,9098$), com 'ES' representando o valor da ES e 't' o dia de avaliação. Conforme esse ajuste sugere (e o que é encontrado na prática), a energia de superfície cai com o tempo de avaliação. Nesse caso, a queda é bem rápida (o valor pelo ajuste para o 15º dia é 39,22 mJ/m², enquanto que o encontrado é 36,16 mJ/m², indicando uma rápida queda ainda no primeiro mês).

KALAPAT et. al. [2013], também notaram em seus estudos um aumento no ângulo de contato e diminuição da energia de superfície mais pronunciados nos 10 primeiros dias após o tratamento corona e depois esse período o decaimento se tornou menos brusco e mais estável.

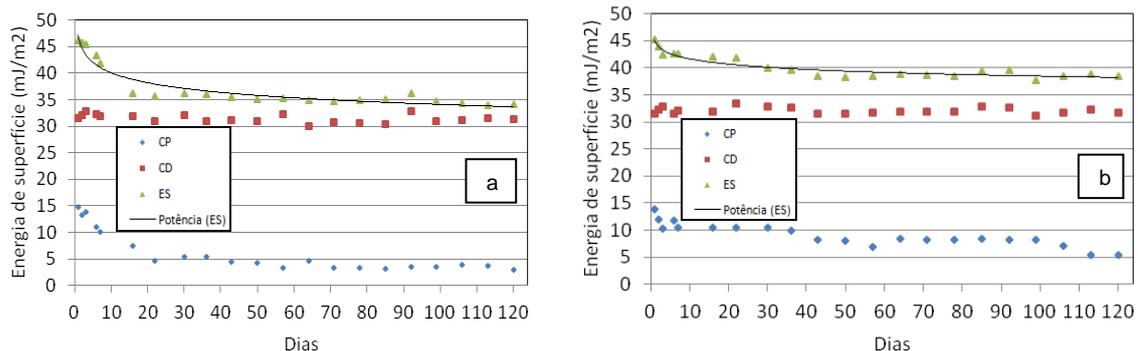


Figura 32: Energia de superfície total e componente polar e dispersa do filme PELBD tratado por descarga corona das amostras, ano 2012. (a) 50/3 e (b) 60/2.

Para a amostra 60/2, é possível ver um valor de energia de superfície total ligeiramente menor no primeiro dia de tratamento, se comparado ao valor de 50/3. Contudo, a queda é muito menos pronunciada, suavizando ao longo do tempo. Se observado o intervalo de 40 a 110 dias, o valor da energia de superfície se estabilizou em aproximadamente 37-38 mJ/m², valor esse superior aos valores de PELBD no mesmo período de avaliação.

Ajustes das curvas de CP e ES mostram, novamente, boa adequação ao modelo logarítmico. A curva de CP apresenta equação de ajuste $CP = -1,134 \cdot \ln(t) + 13,077$, onde 'CP' representa o valor da componente polar da ES para um dado dia 't' do período de avaliação. O valor do coeficiente de correlação, R^2 , é de

0,8148, indicando um comportamento classificado como 'muito bom', em concordância com a estatística. Fazendo semelhante ajuste para a curva de ES, é obtida a curva de $ES = -1,45 \cdot \ln(t) + 45,031$.

A queda mais rápida para o filme 50/3, em comparação com o filme 60/2, é também esperada. Se for comparado o tempo para que a ES caia próximo de valores da ES do filme não-tratado, constata-se que para um período próximo de 60 dias após o tratamento do filme, o filme 50/3 apresentou um valor muito próximo (de acordo com o ajuste, $35,55 \text{ mJ/m}^2$), enquanto que o filme 60/2 ainda manteve uma ES alta de modo a promover adesão em tintas e em adesivos (pela curva, um valor próximo de 39 mJ/m^2).

Deve-se deixar claro que o ajuste da curva é apenas uma informação de inferência. Ela não necessariamente transmite como a ES do filme se comportará ao longo do período de avaliação.

As Figuras 33-a e 33-b mostram que exposições maiores do filme ao tratamento corona permitem um significativo aumento na ES nos primeiros dias. O decréscimo também se dá de forma mais suave, devido ao fato do filme ter tido maior tratamento e recebido maior densidade eletrônica e com isso maior formação de grupamentos polares como éster, álcool, carbonila, carboxila e peróxidos [FOERCH et. al., 1993]. A literatura também afirma que o tratamento corona causa uma alteração na superfície do polímero. Realizado novamente ajuste de curvas para (a) e (b), é obtida as seguintes relações.

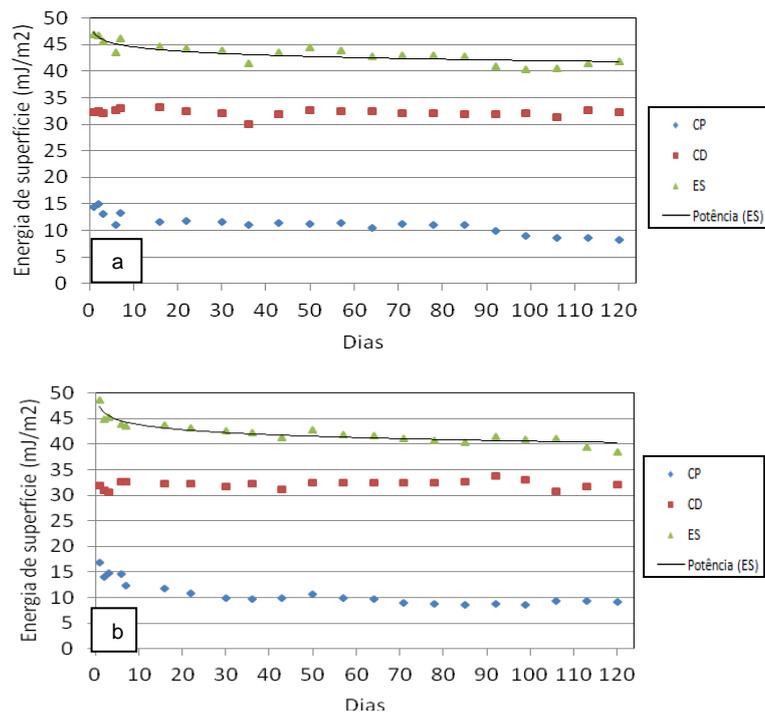


Figura 33: Energia de superfície e componentes polar e dispersa do filme PELBD tratado por descarga corona das amostras, ano 2012. (a) Condição 80/2 e (b) Condição 80/3

Conforme visto na Tabela 11, o filme tratado na condição mais severa – 80% e baixa velocidade - não apresentou um ajuste de curva tão eficiente (de acordo com a Estatística, R^2 próximo de 0,7 indica um ajuste classificado apenas como ‘bom’). Em contraponto, o filme na condição de 80%, mas com velocidade maior - 2,52 m/min, mostrou-se melhor ajustado, tanto para a equação de CP quanto para a equação de ES.

Tabela 11: Equações ajustadas para a Componente Polar da Energia de Superfície dos filmes e para a Energia de Superfície

Filme	Equação ajustada para CP	R^2	Equação ajustada para ES	R^2
80%-2	$CP = -1,018 \ln t + 14,681$	0,7522	$ES = -1,142 \ln t + 47,243$	0,7121
80%-3	$CP = -1,619 \ln t + 16,173$	0,9314	$ES = -1,379 \ln t + 47,07$	0,8806

Uma possível explicação para os modelos de ajuste para CP e ES no caso de 80/2 não terem sido satisfatórios é pela condição drástica de tratamento, que pode ter aumentado excessivamente a densidade eletrônica da superfície, não sendo possível uma distribuição dessa energia em excesso de maneira a poder

diminuir o excedente de energia livre, dessa maneira ocorre instabilidade ao longo do tempo.

A Figura 34 mostra imagens dos ângulos de contato de uma gota de água depositada na superfície de algumas amostras. Nota-se que o filme de PELBD obteve um formato perpendicular à superfície do filme, formando um ângulo de aproximadamente 90° , o que mostra uma superfície com características hidrofóbicas. As amostras de PELBD com AMC 31.5 e AMC 33.5, apresentaram formato de gotas similares ao do PELBD, indicando baixa molhabilidade e as medidas dos ângulos de contato foram semelhantes aos dos filmes HF (sem tratamento) discutido anteriormente. Já os filmes tratados por descarga corona mostraram visível mudança no formato da gota da água (achatadas) resultando diminuição do ângulo, comprovando que o tratamento superficial sofrido por essas amostras aumentou sua compatibilidade com a água, tornando a superfície mais molhável e diminuindo seu ângulo de contato. Através das imagens é possível observar que quanto maior o tempo (menor velocidade) de exposição e da potência utilizada no tratamento corona mais hidrofílica se tornou a superfície do filme e menor foi o ângulo formado.

A energia de superfície do filme é quem determinará se a gota ficará em equilíbrio ou se ela se espalhará sobre a superfície. Uma alta tensão superficial do filme fará com que ela se espalhe pela superfície, evidentemente resultará em um menor ângulo de contato [BRONZE, 2010].

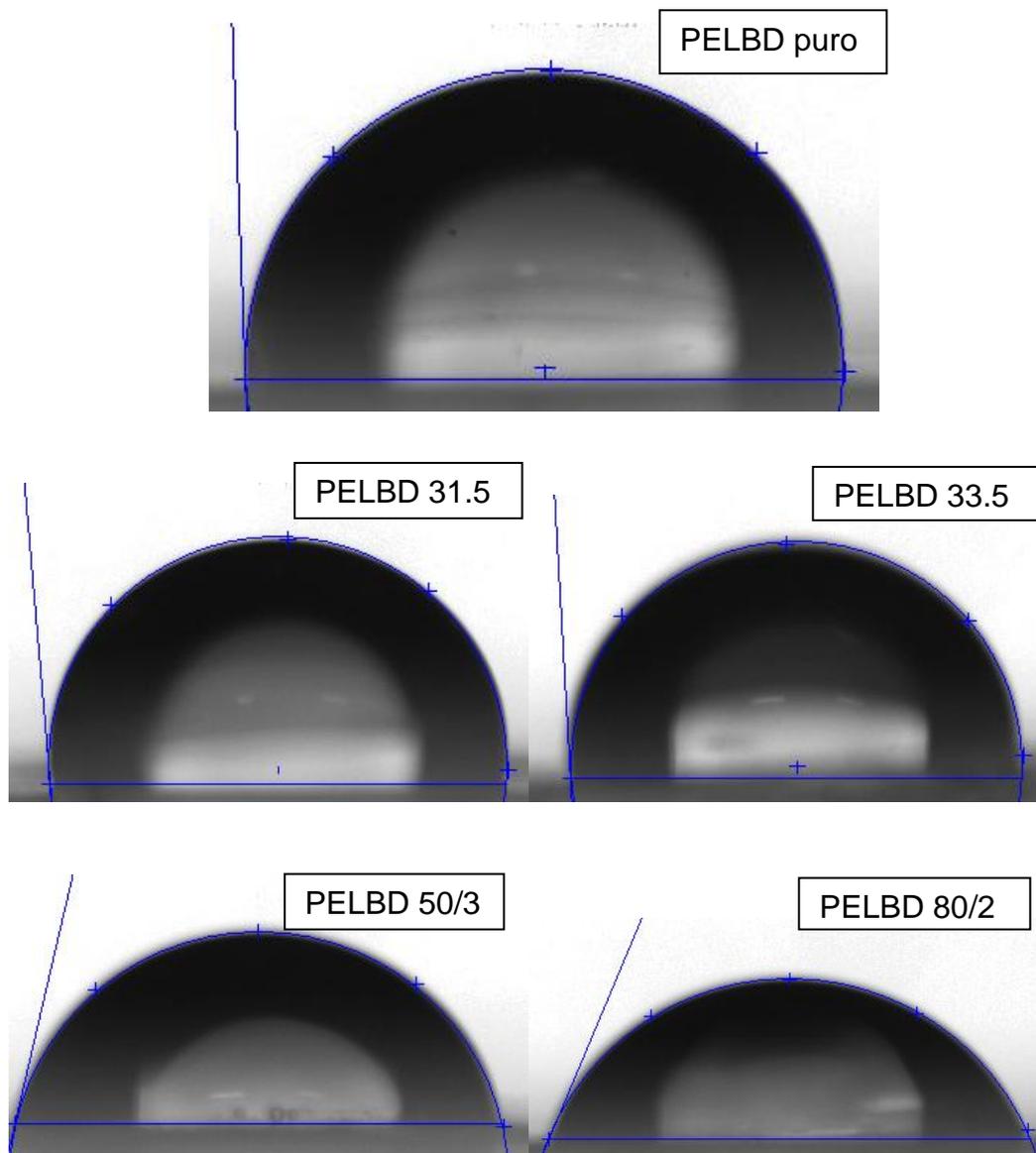


Figura 34: Representação das gotas de água sobre a superfície das amostras dos filmes.

5.8 LÍQUIDOS TENSOATIVOS

A Tabela 12 mostra os resultados da ES dos filmes modificados pelo método qualitativo das soluções tensoativas. Os valores apresentados correspondem a cada mês, resultando um período total de quatro meses. Pode-se observar que os filmes modificados mostraram valores aproximadamente constantes ao longo do tempo de avaliação e apresentaram sensível melhora se comparados com o filme PELBL puro.

Para os filmes de PELBD com AMC 31 e AMC 33, os valores da análise de molhabilidade foram similares. Já os filmes com 10% de PB apresentaram os maiores valores de energia de superfície, indicando uma excelente molhabilidade, ficando ao nível dos tratados por corona, com o diferencial de se manterem constantes nos quatro meses de análise.

Tabela 12: Resultados da análise qualitativa da Energia de Superfície dos filmes pelos líquidos tensoativos ao longo do período de avaliação de 2012, em mJ/m².

Amostras	Energia de superfície (mJ/m ²)			
	Março	Abril	Maio	Junho
Puro	36	35	35	34
31.1	37	36	36	36
31.3	37	37	36	36
31.5	38	37	36	36
33.1	38	36	37	36
33.3	37	37	38	37
33.5	38	37	36	36
PB 1	38	36	35	36
PB 5	39	36	36	36
PB 10	42	40	39	42
DC: 50/3	43	37	36	36
DC: 60/2	44	44	39	39
DC: 80/2	>44	>44	43	42
DC: 80/3	>44	>44	42	42

Os filmes tratados por descarga corona, em especial na condição de 80% de potência máxima, apresentaram valores superiores a 44 mJ/m², o que indica uma superfície com maior energia de superfície, condição favorável ao espalhamento da gota de água e outros solventes polares. A queda ao longo do tempo era esperada, novamente, pelo fato de que a superfície é modificada

devido ao tratamento (aumentando a densidade eletrônica e a polaridade devido à incorporação de grupos polares), tal modificação é temporária.

Esse fato ocorre pela dinâmica de que o polímero está a todo instante submetido, como suas macromoléculas estão em constante movimento, os grupos polares, mais volumosos na superfície tenderão, com o passar do tempo, a entrarem no volume do polímero, o que fará com que a superfície, antes mais rica eletronicamente, se torne mais pobre, diminuindo a energia de superfície e molhabilidade [KALAPAT et. al., 2013].

5.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

A análise de infravermelho se fez necessária nesse trabalho, pois através dela podem-se identificar os compostos e as moléculas presentes em uma amostra, sendo assim, as modificações sofridas pelo PELBD por meio da funcionalização alteram o espectro. Para melhor entendimento e visualização, os espectros foram separados por grupos de agentes funcionalizantes e tratados por corona, mantendo sempre o espectro da amostra de PELBD puro como padrão, para comparação qualitativa.

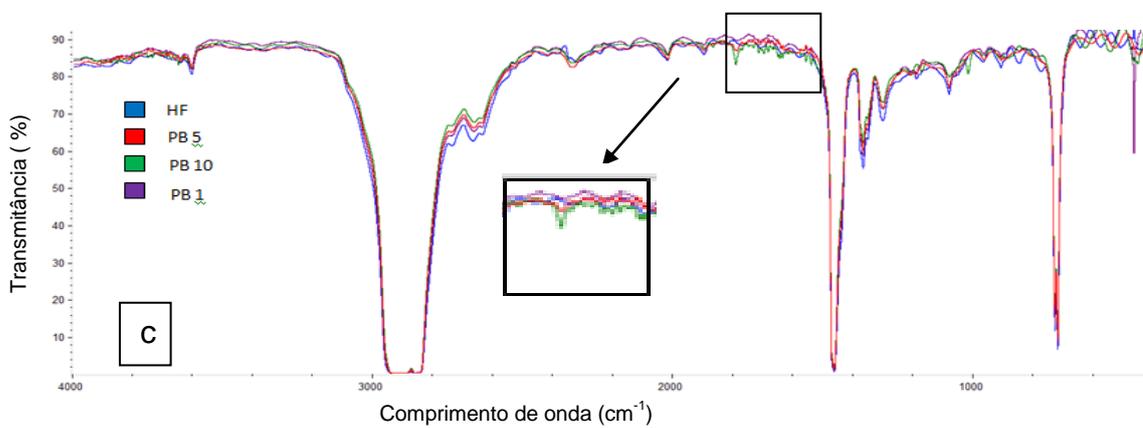
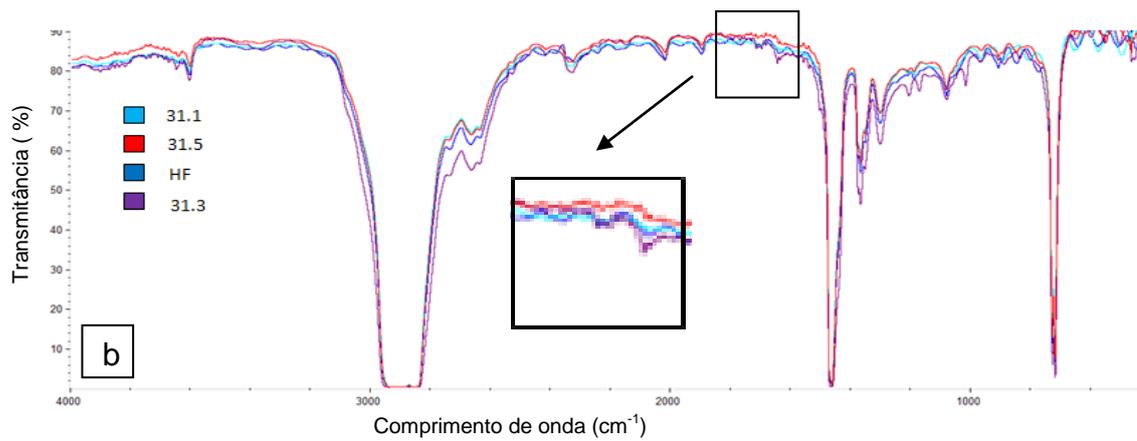
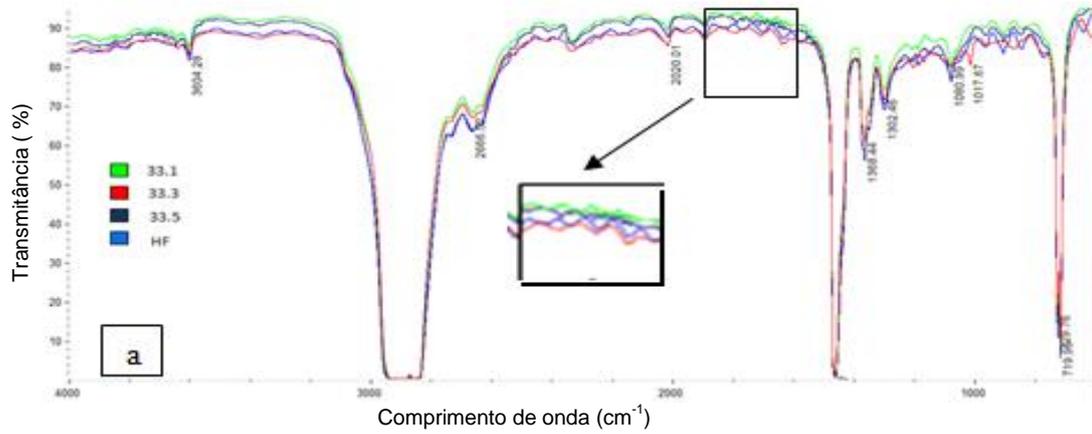
Através da técnica de FTIR é possível distinguir a formação ou intensificação de alguns grupos funcionais na superfície dos filmes, tais como grupos carbonilas nas bandas entre 1600 a 1800 cm^{-1} [CÁCERES et. al., 2009]. Não deve ser vista como uma técnica para laboratório de controle, mas sim como uma técnica de pesquisa. Ela permite determinar a composição elementar da superfície da amostra e também, até certo ponto, obter informação sobre o estado de oxidação de cada elemento [GALEMBECK, 1991].

Pode-se observar pelas Figuras 35 e 36 que todos os espectros tanto das amostras funcionalizadas quanto das amostras tratadas por corona apresentaram bandas características de cadeias de PEBD, em torno de 2926 e 2852 cm^{-1} , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente [FRAGA, 2010].

Também foram observados picos entre 1473-1464 cm^{-1} , atribuídos à deformação angular de grupos C-H (CH_2) cristalino e amorfo, respectivamente e

de picos entre 731-719 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de grupos C-H (CH_2) cristalino e amorfo [PAVIA, 2009].

Tempo=0



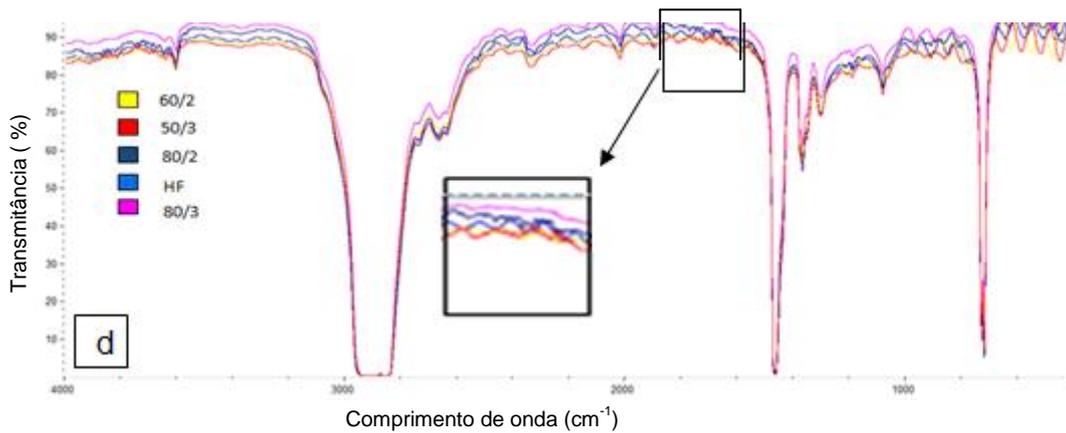
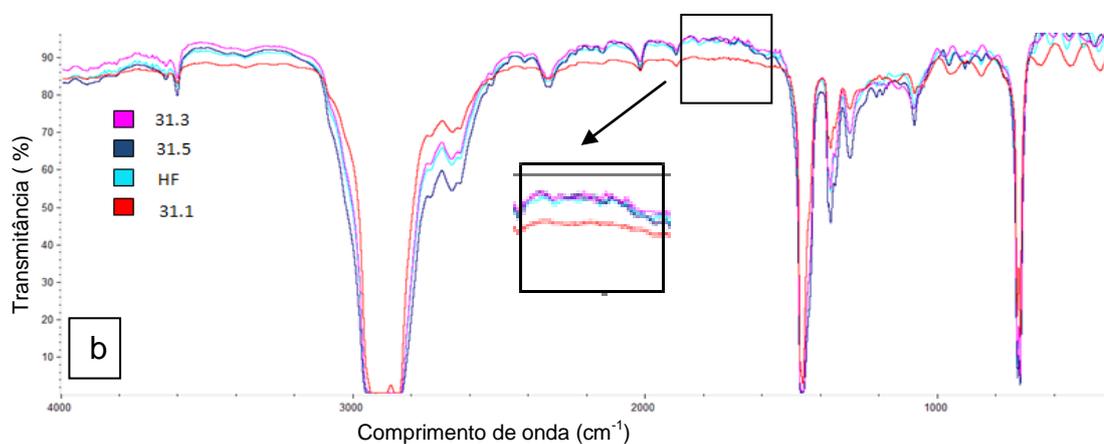
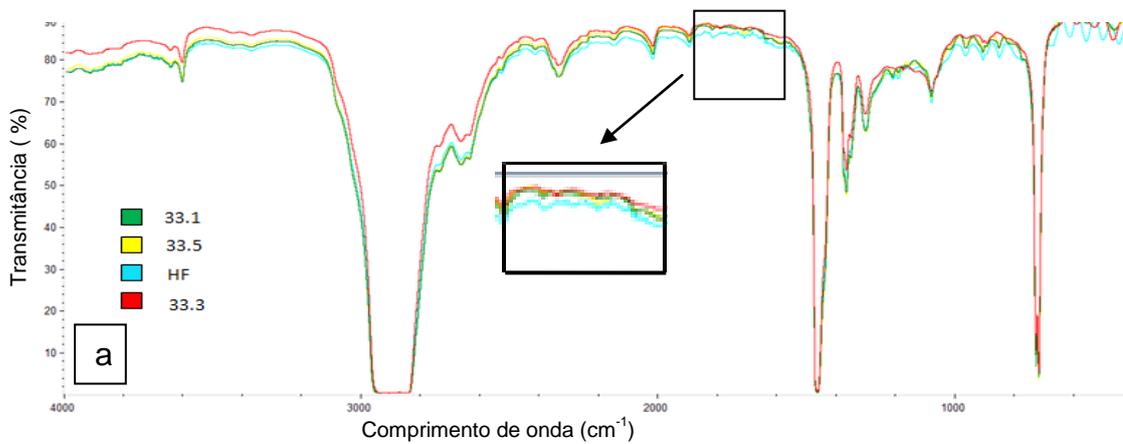


Figura 35: Espectros comparativos de FTIR no tempo 0, das amostras funcionalizados com: (a) AMC 33, (b) AMC 31, (c) PB e (d) descarga corona.

Tempo= após 4 meses



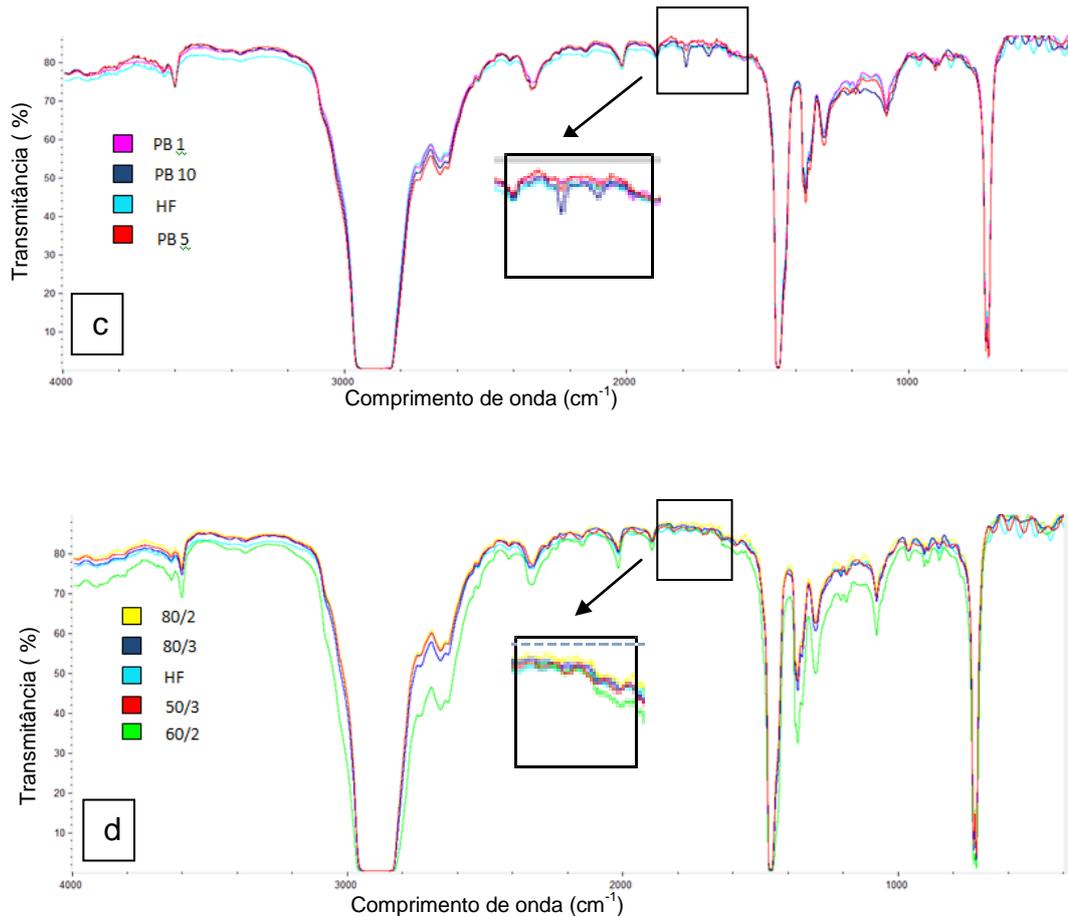


Figura 36: Espectros comparativos de FTIR das amostras após quatro meses da funcionalização, funcionalizados com: (a) AMC 33, (b) AMC 31, (c) PB e (d) descarga corona.

Na Figura 35-c e na Figura 36-c estão representados os espectros das amostras funcionalizadas com anidrido maleico. Observa-se uma banda de absorção entre 1700 e 1800 cm^{-1} , proveniente do estiramento do grupo carbonila (C=O), que no caso do anidrido a banda de absorção se desloca para frequências mais altas [SILVEIRA, 2012].

Observa-se uma banda pequena em 1710 cm^{-1} correspondente ao estiramento da carbonila do anidrido, com ruptura do anel. As bandas 1300 e 914 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo C-O [PAVIA, 2009].

Os picos do filme de PELBD tratado por DC 60/2, da Figura 36-d, se mostraram bandas deslocadas, esse fato pode ser devido à diferença de espessura das amostras. Já a amostra PB 10, da Figura 35-d e 36-d, mostrou uma banda mais pronunciada em torno de 1792 cm^{-1} , referente à carbonila do anidrido maleico.

Com relação aos filmes tratados por DC, estes não mostraram a presença da banda em 1580 e 1800 cm^{-1} , características do grupo carbonila, isto devido a modificação ter sido na superfície do filme, e a técnica do FTIR usada não foi por ATR, o que impossibilitou a detecção dos grupos funcionais.

SELLIN [2003] também não observou diferenças significativas entre os filmes de PP sem e com tratamento por descarga corona pontual por FTIR/ATR. Esse resultado mostrou que a quantidade dos grupos formados após o tratamento corona é muito pequena com relação à superfície total da amostra, não sendo assim detectadas por essa técnica. Provavelmente pelo sistema de tratamento por descarga corona específico (eletrodo de ponta).

A banda referente ao grupo carbonila não ficou evidente nas amostras AMC 33 e nem nas tratadas por descarga corona. Nas amostras AMC 31.3 e PB10 a banda se mostrou pequena, ficando claro que a técnica de FTIR por transmissão não se mostrou satisfatória, esse fato se deve à baixa quantidade de agentes funcionalizantes nas amostras, e também a pouca diferença de porcentagens de uma amostra para outra, ficando difícil assim notar grandes diferenças de área de picos entre elas.

5.10 PROPRIEDADES ADESIVAS

A adesão refere-se à atração entre substâncias, sendo, portanto uma manifestação de forças atrativas entre os átomos e/ou superfícies [COSTA, 1982]. Sabe-se que a superfície de materiais, não necessariamente tem as mesmas propriedades e constituição do interior dos mesmos. O comportamento frente a cargas elétricas depende essencialmente das propriedades de superfície [COLTRO e ALVES, 2001]. Para avaliar a influência do tratamento superficial nos filmes de PELBD na força de adesão, são mostrados os resultados da adesão em tintas e em laminados com substrato de alumínio, este último pelo ensaio mecânico de *peel-test*.

5.10.1 Tintas de Impressão

Foram usadas tintas flexográficas de natureza poliamida, nitrílica e vinílica. Como pode ser observado na Figura 37-a, a tinta de base poliamida mostrou-se a mais eficiente na permanência da tinta no filme de PELBD, indicando uma boa adesão ao longo dos quatro meses de avaliação, ficando claro que para sua aplicação, é indiferente o fato do filme ser modificado superficialmente, aditivado ou sem tratamento nem aditivação. Em todos os filmes a classificação foi máxima (grau 5), indicando excelente adesão.

Quanto à tinta de base nitrílica (Figura 37-b), a mesma mostrou-se mais eficiente e com o máximo grau de adesão ao longo dos quatro primeiros meses de aplicação nos filmes 80/2, 80/3, e no filme 60/2 por três meses. O filme tratado por DC 50/3, com dose de exposição mais branda obteve grau máximo de adesão somente no primeiro mês e depois sofreu um decréscimo para 3, ou seja, foi removida 15 a 35% de tinta dos substratos poliméricos.

Os filmes funcionalizados tiveram oscilações de classificação ao longo dos quatro meses, não sendo possível traçar uma linha de tendência do poder de adesão aumentar ou diminuir com o tempo, fatores como umidade, temperatura e rugosidade do filme podem influenciar no teste. A tinta de base vinílica (Figura 37-c) se mostrou menos eficiente, pois como pode ser visto nos filmes tratados por descarga corona, os tratamentos 80/2 e 80/3 obtiveram adesão de grau 5 apenas nos dois primeiros meses, depois foi perdendo o poder de aderência no substrato e o grau caiu para 3. Os filmes funcionalizados também apresentaram variações no poder de adesão. Pode-se sugerir que para os filmes modificados, fatores como temperatura e umidade influenciam no poder de adesão, explicando assim tais instabilidades.

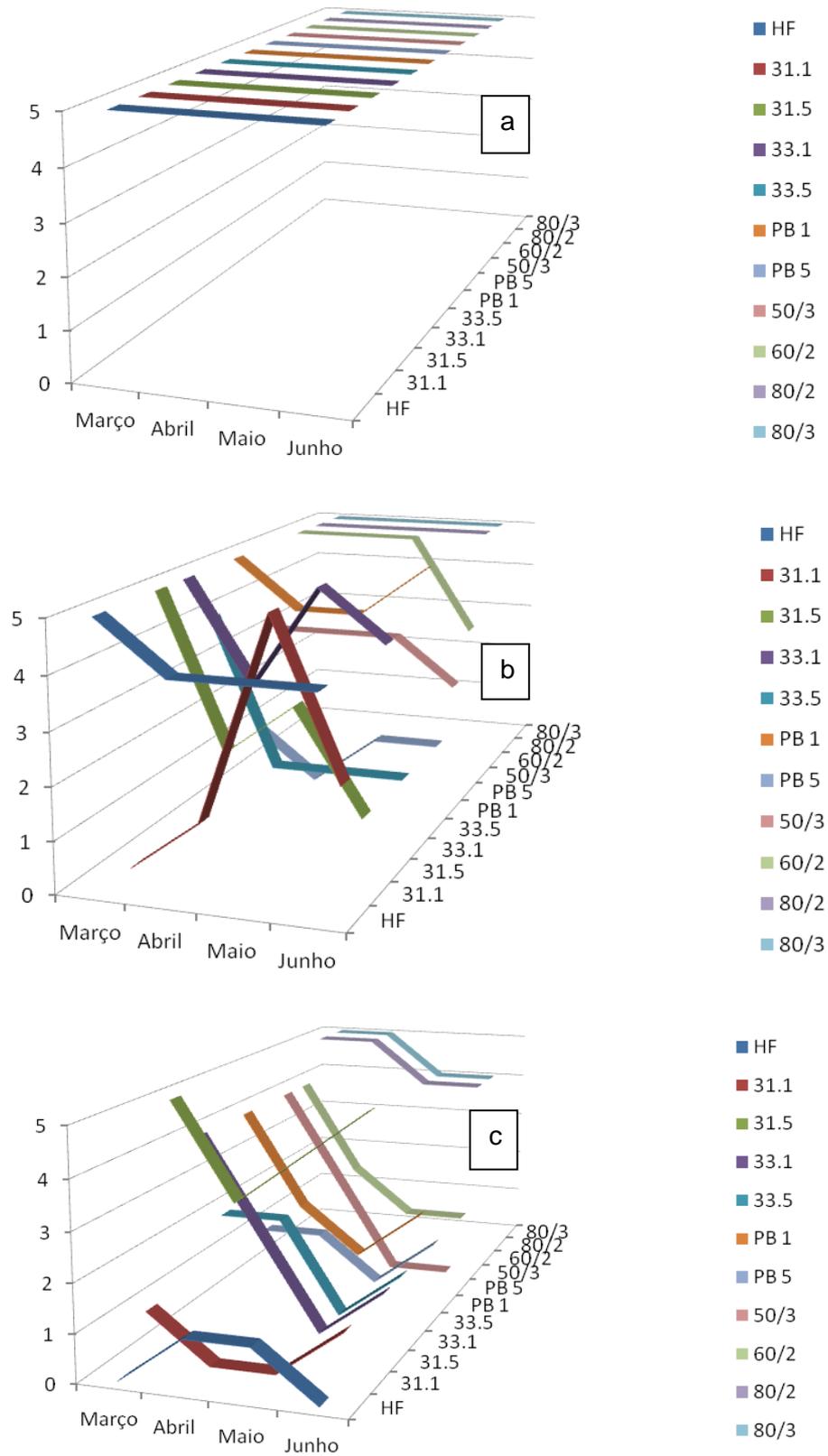


Figura 37: Classificação do nível de adesão dos filmes de PELBD ao longo de quatro meses com as tintas de base: (a) poliamida (b) nitrílica e (c) vinílica.

Para fins de comparação, foram feitas análises com duas tintas de base poliamida com cores diferentes. O resultado entre ambas foi o oposto, a tinta na cor vermelha (Fig. 38-a) apresentou mínima adesão nos quatro meses de análise e a tinta de cor laranja (Fig. 38-b) apresentou máxima adesão, mostrando que não apenas a base da tinta influencia nos resultados como também o tipo de pigmento usado.

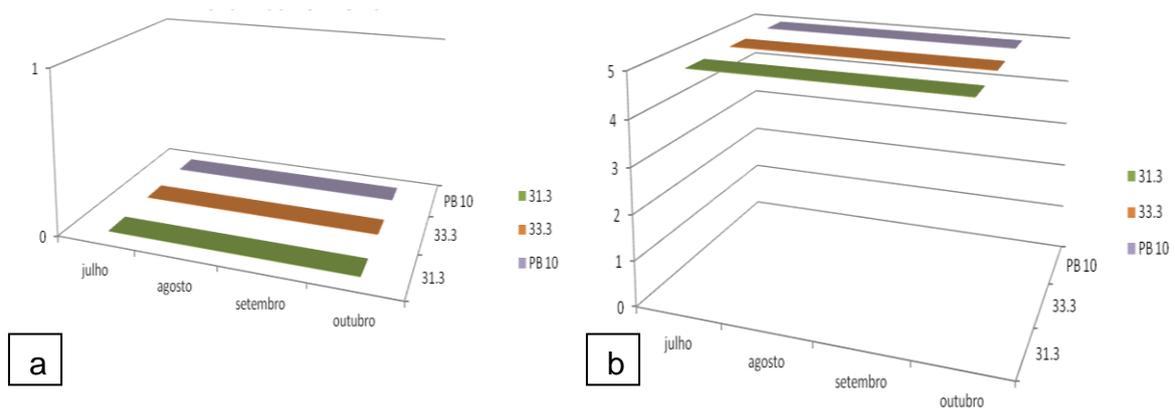


Figura 38: Classificação dos filmes poliméricos ao longo do tempo com aplicações de tintas de flexografia: (a) poliamida vermelha e (b) poliamida laranja.

Na Figura 39-a estão às amostras antes do ensaio de tintas flexográficas e em b estão às amostras após o ensaio. Nota-se que após o ensaio, nos filmes tratados por descarga corona, uma maior quantidade de tinta ficou retida no substrato polimérico após a remoção do adesivo, nos filmes que ficaram mais tempo expostos a descarga corona, a ancoragem da tinta no filme foi melhor, quanto aos funcionalizados e ao filme de PELBD puro os resultados não foram muito satisfatórios, pois muita tinta foi removida juntamente com o adesivo.

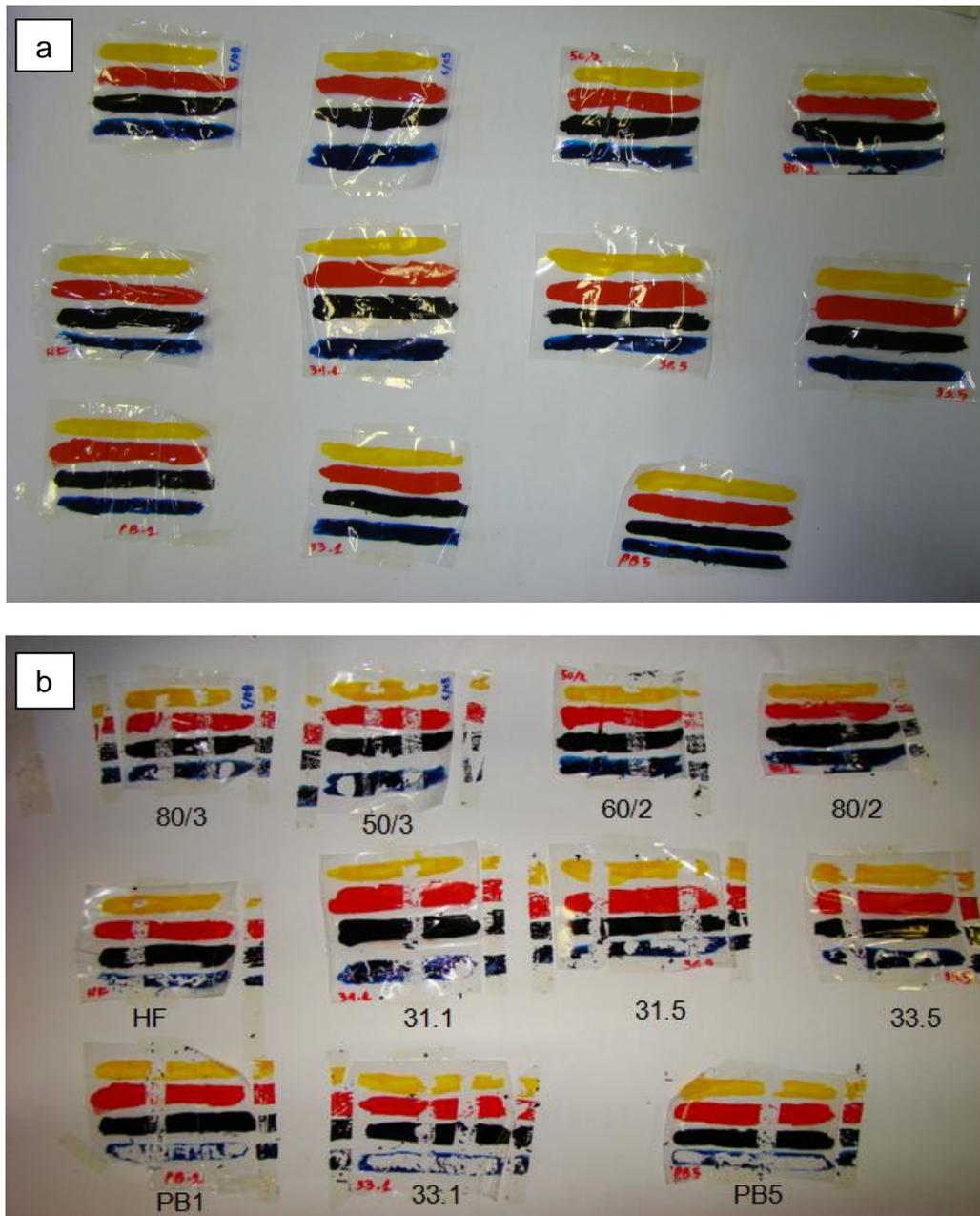
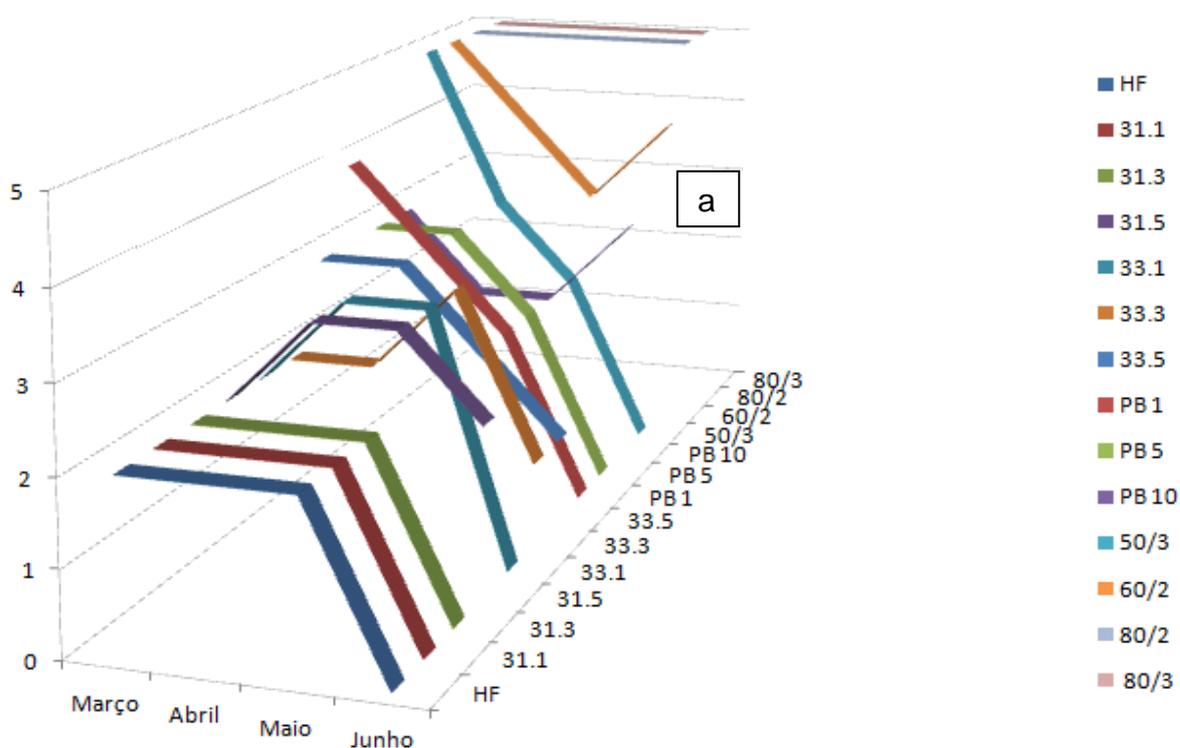


Figura 39: Ensaio de adesão realizado com tinta flexográfica em filme (a) amostras antes da realização do ensaio (b) amostras após a realização do ensaio.

5.10.2 Tintas Esferográficas e Porosas

Na Figura 40-a e 40-b estão apresentados os resultados dos ensaios de adesão em tintas esferográficas e em tintas porosas, respectivamente. Observa-se que a modificação do PELBD com agentes funcionalizantes melhorou razoavelmente a capacidade da tinta de caneta esferográfica se manter aderida ao substrato se comparado ao HF (PELBD sem modificação). Nota-se, que filmes

alterados por agente funcionalizante do tipo anidrido maleico mostraram-se melhores em termos de retenção da tinta esferográfica se comparados aos filmes aditivados com ácido itacônico. Para esses últimos, o percentual de concentração do agente funcionalizante pouco influenciou no resultado. Deve-se considerar ainda que a grande diminuição do ângulo de contato dos filmes com DC favorece à molhabilidade e, portanto à adesão da superfície, justificando o emprego da descarga corona na superfície de filmes poliméricos destinados à impressão [PINTO et. al., 1999]. Para as tintas de canetas porosas, não houve considerável melhora de adesão de tintas em nenhum dos filmes funcionalizados nos quatro meses de análise.



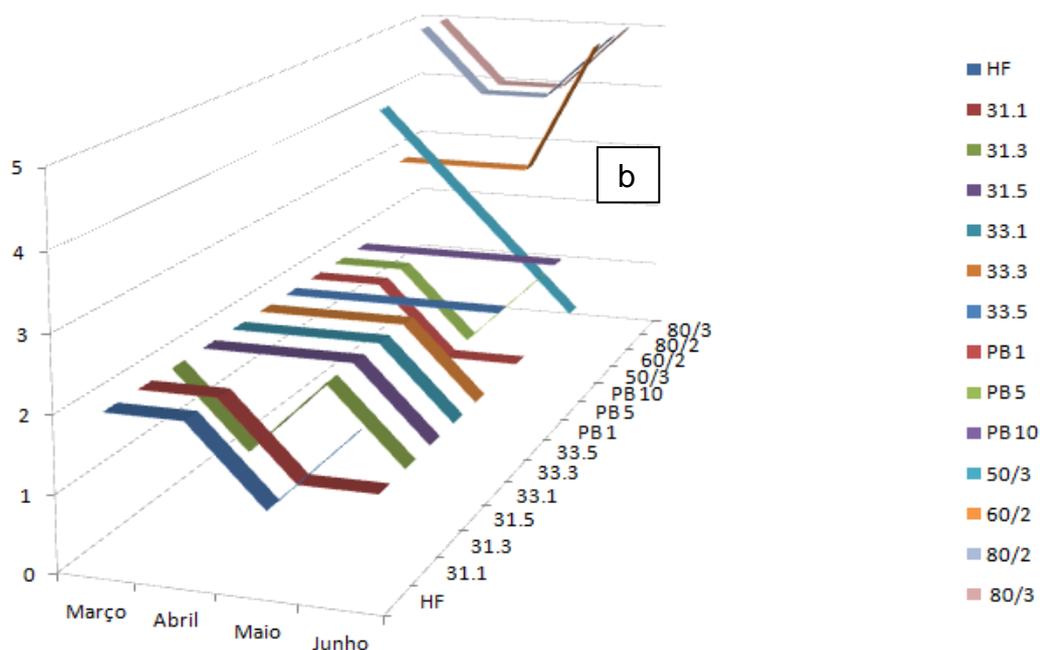


Figura 40: Resultados da adesão em tintas: (a) esféricas e (b) porosas sobre os filmes de PEBDL em função do tempo.

Os valores obtidos para os filmes tratados por descarga corona eram previstos, devido ao fato dos mesmos terem suas energias de superfície incrementadas para valores superiores a 42 mJ/m^2 , o que, de acordo com ROSA [2001], permitem uma boa empregabilidade para tintas. Para garantir uma adequada adesão, a energia superficial do filme deve ser de 7 a 10 mJ/m^2 superior à tensão superficial da tinta [ARAÚJO, 2011].

A diminuição da adesão nos filmes tratados por descarga corona ao longo do tempo também é esperada, visto que a energia de superfície não é constante, caindo bruscamente para condições menos drásticas de tratamento (como o caso do filme de 50/3), enquanto que para condições mais severas, a queda é mais lenta (como pode ser comprovado nos resultados de adesão para as condições de 80/2, 80/3 e 60/2).

Os valores relativamente constantes da classificação das tintas para os filmes funcionalizados também eram esperados, pois, conforme visto no estudo de ângulo de contato, a componente polar da energia de superfície, assim como a dispersa, não mostraram grandes oscilações numéricas ao longo dos meses de avaliação, o que reforçaria o resultado encontrado na classificação.

Na Figura 41 são apresentadas as imagens após o ensaio de adesão. Na Figura 41-a as tintas foram empregadas em um filme de PELBD sem tratamento. Pode-se notar que quase toda tinta que estava no filme saiu no adesivo. Na Figura 41-b, a tinta foi aplicada em um filme de PELBD com descarga corona, pode-se notar que pouca tinta saiu no adesivo.

Para os filmes funcionalizados notou-se sensível melhora das características de adesão quando comparadas com o PELBD puro, e percebeu-se também mais estabilidade ao longo dos meses quando comparado aos tratados por corona [SANTANA, 2009].

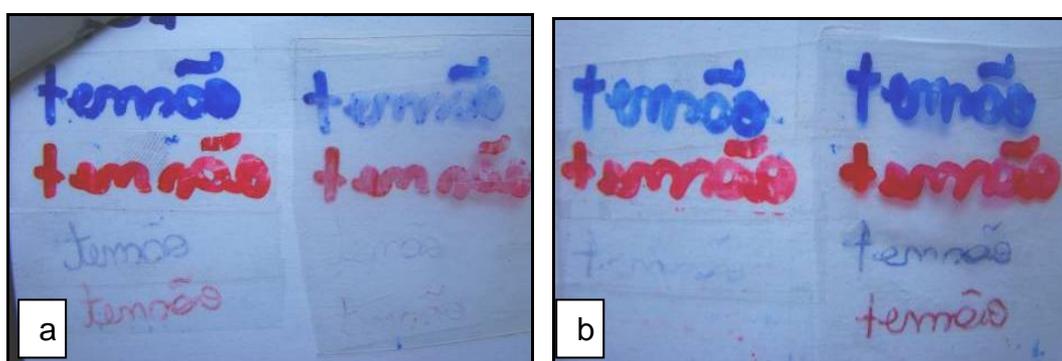


Figura 41: Resultados da adesão das tintas de caneta porosa e esferográfica em filmes (a) sem tratamento (b) com tratamento por descarga corona com 1,32 m/min e 80%V.

5.11 PEEL-TEST

Para medir a força e a estabilidade da adesão entre dois substratos (o polímero e a camada de alumínio), foi realizado um primeiro ensaio *peel-test* na primeira semana após o processamento dos filmes e confecção das amostras laminadas e um segundo ensaio um mês depois. A Figura 42 mostra os resultados de ambos os testes.

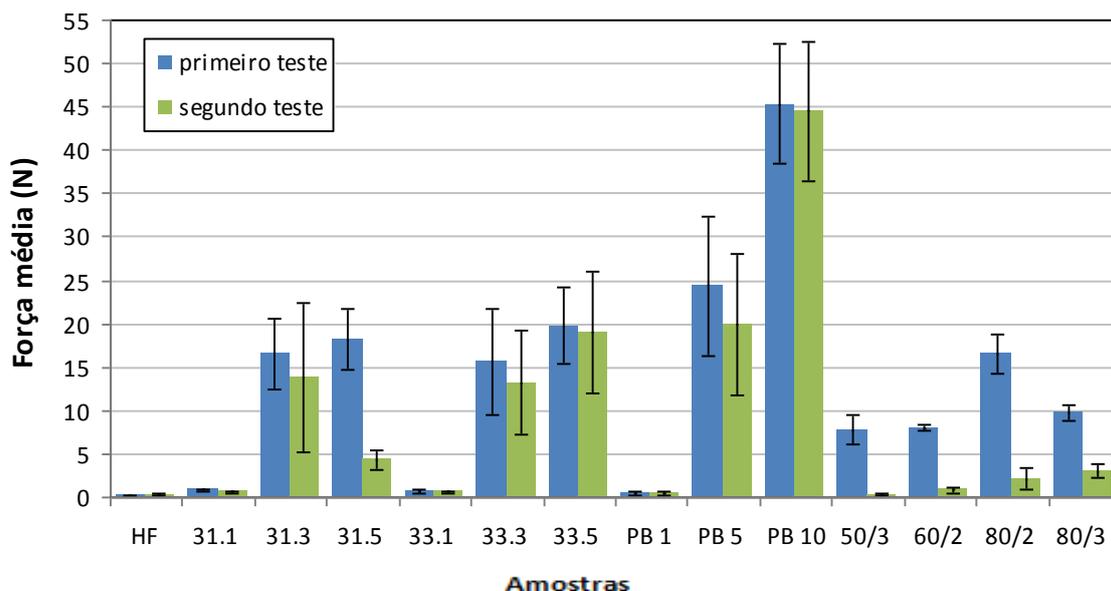


Figura 42: Valores da força de adesão dos filmes de PELBD com filmes de alumínio do primeiro e do segundo ensaio obtidas no ensaio de peel test.

Dos resultados obtidos, verifica-se que para os filmes contendo 1% de aditivo, tanto para o ácido quanto para o anidrido, o valor da força de adesão foi baixo e se equiparou ao filme HF, uma diferença muito sutil de força foi observada. Para os filmes funcionalizados, a estabilidade foi mais notória que nos filmes tratados por descarga corona, exceto o 31.5. O filme com 10% de anidrido maleico foi o que apresentou maior força de adesão dentre todas as amostras e também, de um mês para o outro, sofreu menos variação, mostrando grande estabilidade de adesão. O aumento da concentração do agente funcionalizante favoreceu o aumento da força de adesão do polímero no metal.

Nos filmes submetidos ao tratamento corona, se observa queda brusca de adesão (instabilidade) ao longo do mês e quanto maior a exposição e nível de tratamento mais forte é a adesão inicial do filme polimérico no alumínio.

Segundo estudos realizados por SILVEIRA [2012], a força de adesão no ensaio de *peel test* dos filmes de PELBD modificados com agentes funcionalizantes foi superior a do filme de polietileno sem funcionalização. Esse fato se dá, devido à inserção de grupos polares C=O e C-O-H na superfície do polímero. Amostras modificadas com 3% de anidrido maleico tiveram aumento de 30% no valor da força de adesão quando comparadas com o polietileno sem funcionalização.

SELLIN [2000] estudou a força de descolamento de filme de alumínio em filmes de PP e também chegou à conclusão de que a força da descolagem aumenta à medida que o tempo de tratamento (descarga corona) aumenta, visto que os grupos polares contendo oxigênio, principalmente, na forma de carbonilas (C=O) são capazes de promover adesão.

Para o filme com tratamento corona mais brando (50/3), a força do segundo ensaio se equiparou ao filme sem tratamento. Em todos os casos a força de descolamento do filme no metal foi menor após quatro meses, isso indica que com o passar do tempo, o tratamento superficial do polímero vai perdendo sua capacidade de adesão, devido ao decréscimo da energia de superfície como mostrado nas figuras 28 a 33, fato este mais evidente na amostra de PELBD com 5% de AMC 31 e nos tratados por descarga corona. Estudos da literatura que corroboram a instabilidade da energia de superfície em função do tempo em filmes de PELBD (Mauro, 2012) e PP (Santana, 2009).

5.12 SOLDABILIDADE

De acordo com a Figura 43, comparando-se os filmes funcionalizados com o filme HF (PELBD) e com os filmes tratados por descarga corona, observa-se que eles tiveram menores temperaturas de solda, com exceção do filme PB5. Essa é uma grande vantagem, pois para a indústria, menores temperaturas de solda envolvem menos gastos com energia durante o processo. Os filmes tratados por DC obtiveram valores de força de solda superiores às demais amostras, e quanto maior a dose de tratamento maior foi o valor da força. Esse fato pode ser explicado pela adesão das duas superfícies devido a interações polares, e quanto maior a exposição da amostra ao tratamento corona, maior o número de espécies polares em sua superfície. A amostra 80/3, apesar de ter uma excelente força de solda, soldou a 130°C, ou seja, 10°C a mais do que os funcionalizados (exceção do PB5 que soldou a 125°C) e essa é uma desvantagem.

Observou-se também no ensaio que filmes com menores espessuras quebraram no local da solda e filmes com espessuras maiores sofreram estiramento no momento da tração na solda.

MAZZOLA [2010] também observou em seus estudos que valores altos de força de solda foram obtidos a altas temperaturas para filmes tratados por descarga corona, o autor atribuiu tal comportamento ao comprometimento do filme polimérico quando submetido a temperaturas elevadas.

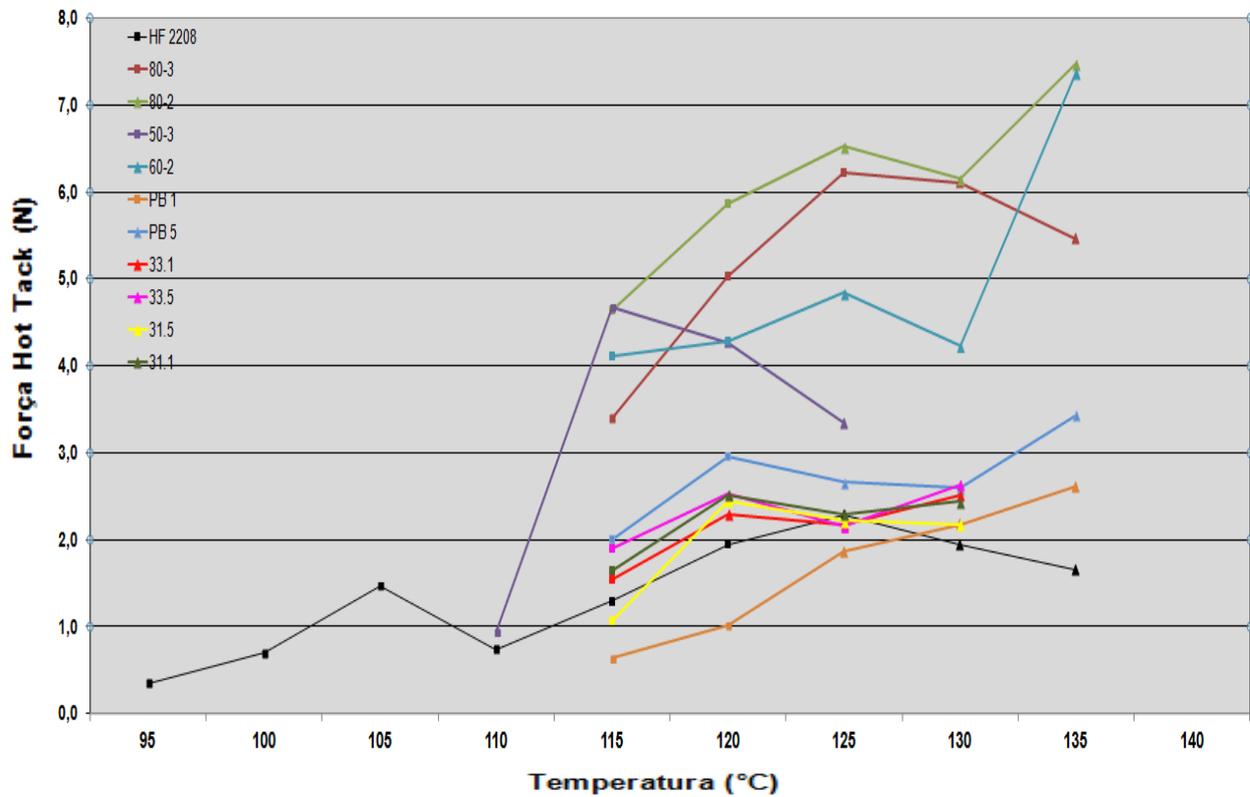


Figura 43: Valores referentes à força e temperatura na solda dos filmes.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como enfoque a avaliação por caracterização dos filmes modificados pelo uso de agentes funcionalizantes e por descarga corona para o estudo da mudança de sua hidrofobicidade.

Com relação à energia de superfície dos filmes, a aditivação com os agentes funcionalizantes promoveu um aumento de 6% em seu valor, quando comparados com o filme de PELBD puro, porém, foi menor que os tratados por descarga corona. Esse incremento causado pelos agentes funcionalizantes não foi suficiente para melhorar adesão de tintas no substrato polimérico, mas, ao contrário dos filmes tratados por descarga corona, os filmes apresentaram grande estabilidade de adesão ao longo dos quatro meses de análise. Por outro lado, os resultados do ensaio de Peel test mostraram que maiores teores de agentes funcionalizantes aumentaram a força de adesão polímero-alumínio, sendo que uma força bem maior que a dos outros filmes foi vista no filme PB 10, fato confirmado pela presença de grupos carbonila detectados através da análise de FTIR e altas energias de superfície.

A funcionalização diminuiu as temperaturas de soldagem, mas pouco influenciou na força de soldagem.

Conclui-se então, que o uso de agentes funcionalizantes mostra-se uma boa premissa para a substituição de métodos tradicionais, como o tratamento corona, pois mostraram maior estabilidade da energia de superfície dos filmes ao longo dos quatro meses de análise, embora os valores sejam inferiores ao dos filmes tratados por corona. No caso de laminados, os filmes funcionalizados foram mais estáveis e com maior força de adesão, sendo neste caso um substituto favorável ao tratamento corona.

7 SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

Com os resultados deste trabalho se abrem novas propostas de futuros trabalhos, como segue:

- Testar esses agentes funcionalizantes em polipropileno, poliestireno e polietileno de alta densidade (PEAD);
- Testar em filmes tubulares;
- Avaliar a adesão em laminados de PP-AI e PEAD-AI;
- Testar outros agentes funcionalizantes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR – Filmes Plásticos Agrícolas para Cultivo Protegido. 15560-1:2008

AKIVALI, G.; TORUN, T. T.; BAYRAMLI, E.; ERIN, N. K. Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends. **Polymer**. Vol. 39, p. 6-7, 1998.

AKOVALI, G.; TORUN, T. T.; BAYRAMLI, E.; ERIN, N. K. Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends. **Polymer**. Vol. 39, p. 6 – 7, 1998.

ANDERSON, R.; ZHANG, L.; DING, Y.; BLANCO, M.; BI, I. X.; WILKINSON, D. P. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. **J Power Sources**. Vol. 195, p. 4531 – 4553, 2010.

ANTON, D. Surface-fluorinated coatings. **Advanced Materials**. Vol. 10, p. 1197 - 1205, 1998.

ARAÚJO, V. F. de, **Tratamento superficial de filmes co-extrudados de PE por descarga corona para adesão de tintas flexográficas** – Trabalho de conclusão de curso, 2011. Faculdade de tecnologia da zona leste. São Paulo.

ASTM - Method of Test for Flow Properties of Adhesives (Withdrawn 1990). D 2183-69:1982.

ASTM - Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens. D 6988:2008.

ASTM - Standard Specification for Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Plastic Pipe Fittings, Schedule. D 2467:2013.

ASTM - Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements. D5946:2009.

ASTM - Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. D1003:2013.

ASTM - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. D1238:2010.

ASTM - Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). D1876:2008.

ASTM - Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. D 1894:2014.

ASTM - Standard Test Method for Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films. D 2578:2009.

ASTM – Standard Test Method for measurement of the surface tension of solid coats, substrates and pigments using contact angle. D7490:2008.

ASTM - Standard Test Methods for Hot Seal Strength (Hot Tack) of Thermoplastic Polymers and Blends Comprising the Sealing Surfaces of Flexible Webs. F1921:2012.

ASTM - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. D3359-2009.

BASHIR, M. A.; MOHAMMAD; ALI, M. A.; KANELLOPOULOS, V.; SEPPALAA, S. Modelling of multicomponent olefins solubility in polyolefins using Sanchez–Lacombe equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. Vol. 358, p. 83–90, 2013.

BECKER, L. **Estudo da instrumentação de moldes para aquisição da temperatura e pressão no processo de injeção de termoplásticos** – Dissertação de Mestrado. 2012, Instituto Superior Tupy: Santa Catarina.

BECKER, M.R. **Preparação e avaliação das propriedades de misturas de polietileno de baixa densidade e polietileno linear de baixa densidade.**

Dissertação de mestrado. 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Rio Grande do Sul.

BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science.** Vol. 2. Ed. Canadá, John Wiley & Sons, 1984. Site <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11035/11035_3.PDF> acessado em 15/09/2014.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros.** Editora da UFSC, Florianópolis – 1988.

BRASS, T.; BREWIS, D.M.; SUTHERLAND, I.; WIKTOROWICS, R. The effect of fluorination on adhesion to polypropylene. **International Journal of Adhesion and Adhesives.** Vol. 11, p. 150-153, 1991.

BREUER, J.; METEV, S.; SEPOLD, G.; HENNEMANN, O D.; KOLLEK, H.; KRÜGER, G. Laser Induced Photochemical Adherence Enhancement. **Applied Surface Science.** Vol.46, p. 336-341, 1990.

BREWIS, D.M.; BRIGGS, D. **Industrial Adhesion Problems,** Orbital Press, Oxford, Cap. 1, p.5, 1985

BRIGGS, D., RANCE, D. G., KENDALL, C. R., BLYTHE, A. R., "Electrical Discharge Treatment of Poly (ethylene terephthalate) by Electrical Discharge Treatment". **Polymer.** Vol.21, p. 895 – 900, 1980.

BRONZE, B. **Tratamento corona em filmes e peças plásticas.** CORONA BRASIL, 2010.

BUCKLEY, J. S. Effective wettability of minerals exposed to crude oil. **Current Opinion in Colloid & Interface Sci.** Vol. 6, p. 191 – 196, 2001.

BUZETO, F. A.; CAMPOS, J. S. C. **Modificação do ângulo de contato de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona.** 12°

Congresso Binacional de metalurgia e materiais, Valparaíso, Chile, 2004.

CÁCERES, A.; MAZZOLA, N.; FRANÇA, M.; CANEVAROLO, S. V. **Tensão de molhamento e degradação superficial em filmes de polipropileno sob**

descarga corona. Anais do 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, Paraná, 2009.

CALLIES, M.; QUÉRÉ, D. **Water repellency.** Soft Matter. Vol. 1, p.55 – 61, 2005.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering an introduction.** New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1991.

CARNEIRO, M. P. **Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona** – Dissertação de mestrado.

2001, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

CARROL, B. J. Physical aspects of detergency. **Colloids and Surface.** Vol. 74, p. 131 – 167, 1993.

CHAN, C. M. **Polymer surface modification and characterization,** Munich:

Hanser Gardner Publications, 1994.

CHAN, C. M.; KO, T. M. Polymer surface modification by plasma and photons.

Surface science Reports. Vol. 24, p.1 – 54, 1996.

CHAU, T.T.; BRUCKARD, W. J.; KOH, P. T. L.; NGUYEN, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Sci.** Vol. 150, p. 106 – 150, 2009.

COLTRO, L., ALVES, R. M. V. Tratamento Superficial de Filmes Flexíveis por Plasma. **Jornal de plásticos,** vol. 13, 2001.

COMYN, J. Theories of adhesion. **Adhesives and sealants**. Vol 2, p. 1 – 50, 2006.

COOPES, L H., GIFKINS, K. J. Gas Plasma Treatment of Polymer Surfaces. **J. Macromol.Sci.-Chem**. Vol.17, p. 217-226, 1982.

COSTA, A. C. **Modificação de superfície de polietileno de alta e de baixa densidade**. Dissertação de mestrado, 1982. Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

COSTA, T. H. de C. **Modificação superficial de filmes de poliéster usando plasma a baixa temperatura** - Dissertação de Mestrado, 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Rio Grande do Norte.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol. 13, p. 1-13, 2003.

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná: Paraná.

DARHUBER, A. A.; TROIAN, S. M. Principles of microfluidic actuation by modulation of surface stresses. **Annual Review of Fluid Mechanics**. Vol. 37, p 425 – 455, 2005.

DERBY, B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution. **Annu Rev Mater Res**. Vol. 40, p. 395 – 414, 2010.

DIN - Machines for the processig of plastics and rubber. 24450:1987-02.

FERREIRA, L.R.L. **Estudo da influência na razão de sopro na estrutura e propriedades de filmes de polietilenos produzidos pelo processo de**

extrusão tubular – Dissertação de Mestrado. 2012, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Rio Grande do Sul.

FOERCH, R.; KILL, G.; WALZAK, M. Plasma surface modification of polyethylene: short term vs. long term plasma treatment. **Journal of adhesion science and technology**. Vol. 7, p. 1077 – 1089, 1993.

FONTANELA, C. A.; OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. **Recobrimentos poliméricos hidrofóbicos sobre isoladores elétricos de porcelana**. In: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151770762008000400008&script=sci_arttext
Acessado em 16/10/2014.

FOWKES, F. M. Dispersion forces contribution to surface and interfacial tensions, contact angle and heats of immersion. **Contact angle, wettability and adhesion**. American Chemical Society, p. 99-111, 1964.

FRAGA, I. M. **Aproveitamento de carepa e-cat no desenvolvimento de compósito de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes** – Dissertação de mestrado, 2010. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.

GALEMBECK, F. Superfícies de polímeros, suas características e adesão. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. Vol. 9, p. 34-38, 1991.

GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E. **Polymer Surfaces** - from physics to technology. Chichester, John Wiley & Sons, p.462, 1999.

GARCÍA, J. L.; BÍLEKA, F.S.; LEHOCKÝA, M.; JUNKAR, I.; MOZET, M.; SOWEA, M. Enhanced printability of polyethylene through air plasma treatment. **Vacuum**. Vol. 95, p. 43-49, 2013.

GILLES, H. F.; WAGNER, J.R.; MOUNT, E. M., **Extrusion: the definitive processing guide and handbook**; 2005.

GRANT, J.L., DUNN, D.S., MCCLURE, D.J. Argon and Oxygen Sputter Etching of Polystyrene, Polypropylene, and Poly(ethylene terephthalate) Thin Films. **J. Vac. Science Technology**. Vol.6, p. 2213-2220, 1988.

GRUNDKE, K. – Characterization of Polymer Surfaces by Wetting and Electrokinetic Measurements - Contact Angle, Interfacial Tension, Zeta Potential. **Polymer Surface and Interfaces**. Ed. M. Stamm, p.103-114. Springer, Berlin, 2008.

JIANG, H.; BROWNING, R.; FINCHER, J.; GASBARRO, A. ; JONES, S.; SUE, H. J. Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins. **Applied Surface Science**. Vol. 254 p. 4494–4499, 2008.

JÚNIOR, S.P.S., **Análise das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade reciclado** – Trabalho de conclusão de curso de graduação. 2010, Centro Paula Souza: São Paulo.

KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. **Journal Adhesion**. Vol. 2, p. 66 – 81, 1970.

KALAPAT, N.; AMORNSAKCHAI, T.; SRIKHIRIN, T.; Surface modification of BOPP film using acrylic acid corona treatment: Part 2: Long term aging surface properties. **Surface and coatings technology**. Vol. 234, p. 67 – 75, 2013.

KE, G.; YU, W.; XU, W.; CUI, W.; SHEN, X. Effects of corona discharge treatment on the surface properties of wool fabrics. **Journal of materials processing technology**. Vol. 207, p. 125-129, 2008.

KESTENBACH, H. J.; NOCITE, N. C. P .S.; FILHO, R. G.; Loos, J.; PETERMANN, J. Resolução Lamelar num novo microscópio eletrônico de varredura. **Polímeros**. Vol.7, 1997.

KIM, C.Y.; EVANS, U.; GORING, D.A.I. Corona inducing autoadhesion of polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 15, p. 1365 – 1375, 1971.

LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**, Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Paraná: Paraná.

LEROUX, F.; CAMPAGNE, C.; PERWUELZ, A.; GENGEMBRE, L. Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasmatreatment at atmospheric pressure. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol.328, p.412–420, 2008.

LI, Y.P.; ZHANG, Z.C.; SHI, W.; LEI, M.K. Adhesion enhancement of polyethylene modified by capacitively coupled radio frequency plasma polymerization of ethanol. **Surface & Coatings Technology**. Vol 259, p. 77 – 82, 2014.

LLOYD, G.; FRIEDMAN, G.; JAFRI, S.; SCHULTZ, G.; FRIDMAN, A.; HARDING, K. Gas plasma: Medical uses and developments in wound care. **Plasma Process Polym.** Vol. 7, p. 194, 2010.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 1 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2.ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MANRICH, S. - **Processamento de Termoplásticos**, Editora ArtLiber, São Carlos, 2005.

MANRICH, S. - **Processamento de Termoplásticos**, Editora ArtLiber, São Carlos, 2005.

MARTINS, J. G.; SILVA, A. **Tintas, Vernizes e Ceras** 2ª edição – 2005.

MATHIAS, I. **Funcionalização de PEUAMM com anidrido maleico via moagem de alta energia** – Dissertação de mestrado. 2010, Universidade Estadual de Ponta Grossa: Ponta Grossa.

MAZZOLA, N. C. **Estudo da oxidação superficial do copolímero propileno/etileno durante o tratamento corona e sua influência no comportamento de termosoldagem**. Dissertação de mestrado, 2010. Universidade Federal de São Carlos: São Carlos.

MENDES, L. H.; SINÉZIO, J. C. C. **EFEITOS DO TRATAMENTO CORONA EM FILMES DE POLIÉSTER**, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005. Campinas.

MERA, R.D.; DUNCAN, B.C. **Determining the wettability of substrates to hot melt adhesives**, In: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/depc_mn_014_wettability.pdf N.P. Laboratory. Acessado em 15/05/2014.

MERGEN, I. Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos** – Dissertação de Mestrado, 2004. Universidade Federal de Santa Catarina: Santa Catarina.

MONCRIEFF, R. W. **Man-Made Fibers**, Wiley, New York. p. 571-573, 1960.

NIE, H.Y.; WALZAK, M.J.; BERNO, B.; MCINTYRE, N.S. Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force. **Applied Surface Science**. Vol. 144, p.144–145, 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. M. & VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**, 4ª edição, Bellingham: Brooks/Cole, 2009.

PINTO, G. V. V. V.; ABREU, C. A. M.; KNOECHELMANN, A.; ALMEIDA, Y.M.B. Caracterização Físico-química da superfície de filmes de poli (tereftalato de etileno). **Polímeros**, vol. 9, 1999.

Plastics handbook. Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, McGraw-Hill, 1994.

POUZADA, A.S. **Moldes para produção de peças poliméricas, in manual do projetista para moldes de injeção de plástico**. Vol.1, CENTIMFE. Ed. Marinha Grande, 2003.

QIAO, J.; GUO, M.; WANG, L.; LIU, D.; ZHANG, X.; YU, L.; SONGAB, W.; LIUAB, Y. **Recent Advances in Polyolefin Technology**. The Royal Society of Chemistry, p.1-13. Fevereiro. 2011.

QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. **European Polymer Journal**. Vol. 41, p. 1979–1984, 2005.

QIU, W.; HIROTSU, T. A new method to prepare maleic anhydride grafted polypropylene. **Macromolecular chemistry and physics**. Vol. 206, p. 2470 – 2482, 2005.

RABOCAI, T., “**Interface Líquido-Sólido**”, **Físico-Química de Superfícies – PRDCT** – Washington, D.C., p.47-52, 1979.

REIS, R. C. **Caracterização vibracional de térmica de blendas de LDPE e m-LLDPE** - Dissertação de Mestrado, 2005. Universidade de São Paulo: São Paulo.

ROMAN, A. **Processos de transformação**. 2ª edição, p. 227-228. São Paulo: Ed. Érica,1997.

ROSA JR., M. A. **Boletim Técnico OPP: Informações básicas sobre tratamento corona**, 2001.

SANCHIS, R.; FENOLLAR, O.; GARCÍA, D.; SÁNCHEZ, L.; BALART, R. Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma, **Int J Adhes Adhes**. Vol. 28, p. 445, 2008.

SANTANA, R. M. C.; MANRICH, S. Synthetic paper from plastic waste: influence of a surface treatment of corona discharge. **Journal of applied polymer science**. Vol. 114, p. 3420 – 3427, 2009.

SANTOS, A.P.T., **Uma análise do processo de injeção do polipropileno para a fabricação de brinquedos infantis** – Monografia de conclusão de curso. 2009, Centro Paula Souza: São Paulo.

SCHULTZ, J.; CARRE, A.; MAZEAU, C. Formation and rupture of grafted polyethylene/aluminum interfaces. **J. Adhesion and adhesives**. Vol. 4, p. 163 – 168, 1984.

SELLIN, N., **Análise da superfície de polímeros pós tratamento corona** – Tese de Doutorado. 2002, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

SELLIN, N.; CAMPOS, J. S. D. C. Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge. **Materials Research**. Vol. 6, p. 163-166, 2006.

SELLIN, N.; CARNEIRO, M.P.; CAMPOS, J.S.C. 14° **Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, 2000, São Pedro - SP.

SEMALTIANOS, N.G. Modification by UV-light irradiation of the affinity for copper chemical vapour deposition of self-assembled monolayers of organosilanes on SiO₂ substrates. **Surface & Coatings Technology**. Vol. 201, p. 7327–7338, 2007.

SENA, H. C. **Efeitos da descarga corona em superfícies de polipropileno em temperatura ambiente e acima dela** – Dissertação de Mestrado, 2011.

Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

SHENOY, A. V.; SAINI, D. R.; NADKARNI, V. M. Estimation of the melt rheology of polymer waste from melt flow index. **Polymer**. Vol. 24, p. 90-101, 1983.

SILVEIRA, M. R. S. **Funcionalização do PEBDL para promover adesão** –

Dissertação de mestrado. 2012, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Rio Grande do Sul.

Site < http://pasquimico.blogspot.com.br/2012_04_01_archive.html> - acessado em 14/10/2014.

Site:< www.indi.mg.gov.br > – acessado em 02/02/2014.

SONG, J.; GUNST, U.; ARLINGHAUS, H. F.; VANCOSO, J. G. Flame treatment of low-density polyethylene: Surface chemistry across the length scales. **Applied Surface Science**. Vol. 253, p. 9489–9499, 2007.

SOUSA, J. L. M. de, **Análise da durabilidade do tratamento corona em filmes de polipropileno**. Trabalho de conclusão de curso, 2006. Fatec-ZL: São Paulo.

SPINACÉ, M. A. da S.; PAOLI, M. A. de; A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**. Vol. 28, p. 65-72, 2005.

TOIT, F.J.; SANDERSON, R.D.; ENGELBRECHT, W. J.; WEGENER, J.B. The effect of surface fluorination on the wettability of high density polyethylene.

Journal of Fluorine Chemistry. Vol. 74, p. 43-48, 1995.

WARD, I. M.; HADLEY, D. W. **Mechanical properties of solid polymers**.

England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of polymer science**. Vol. 34, p.1741-1747, 1971.

ZHANG, D.; SUN, Q.; WADSWORTH, L. C. Mechanism of corona treatment on polyolefin films. **Polymer engineering and science**. Vol. 38, p. 965-970, 1998.

ZISMAN, W. A. Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, **Contact angle, Wettability and adhesion**. Advanced in chemistry série 43, 1964.