

Elisa Medeiros

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE
POR FLAMBAGEM SOBRE ADESÃO DE REVESTIMENTOS
EM SUBSTRATO DE POLIPROPILENO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante para a obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Coorientador: Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, Ph.D, F.I.Mech.Eng., C.Eng.

Joinville
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Medeiros, Elisa
Avaliação do efeito do tratamento de superfície por
flambagem sobre adesão de revestimentos em substrato de
polipropileno / Elisa Medeiros ; orientadora, Derces de
Oliveira Souza Recouvreux ; coorientador, Hazim Ali Al
Qureshi. - Joinville, SC, 2017.
83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas.

Inclui referências

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Flambagem. 3.
Adesão. 4. Polipropileno. 5. Revestimento. I.
Recouvreux, Derces de Oliveira Souza. II. Al-Qureshi, Hazim
Ali. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas.
IV. Título.

Elisa Medeiros

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE
POR FLAMBAGEM SOBRE ADESÃO DE REVESTIMENTOS
EM SUBSTRATO DE POLIPROPILENO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 07 de fevereiro de 2017.

Prof. Breno Salgado Barra, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-graduação
em Engenharia e Ciências Mecânicas

Prof.^a Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha família e aos que estiveram ao meu lado durante este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela qualidade de ensino oferecida durante minha graduação e mestrado.

À Renault do Brasil, por ser uma parceira neste projeto e pelas excelentes oportunidades profissionais que me foram apresentadas.

À Professora Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux que me orientou desde o primeiro momento e suportou todas as minhas decisões durante este período, pela sua dedicação na orientação deste trabalho e mais importante pela confiança em mim depositada.

Ao Professor Ph.D Hazim Ali Al-Qureshi, que me orienta desde a graduação até o mestrado pela sua dedicação e paciência.

Ao André Campos e Christian Graftiaux, meus gestores na Renault do Brasil, que me deram suporte desde o primeiro momento na decisão de seguir com esse projeto pela confiança e pelas oportunidades de desenvolvimento a mim concedidas.

À equipe de projeto da linha de Pintura de Plásticos, em especial à Gregoire Patsoglou, Michel Tisserand, Patrice Jamet e Carlos Gonzalez que dividiram todo o seu conhecimento comigo e me acompanharam neste período, pelas trocas de experiências e principalmente por me ajudarem a me manter motivada para concluir esta etapa, *je vous remercie*.

Aos colaboradores do laboratório de Materiais da Renault do Brasil Camila Wolski e Carlos Michelotti pela colaboração na realização das análises e total suporte nas vezes em que precisei do laboratório.

As minhas queridas amigas Gabriela Vianna, Jennifer Bacanof e Tatiane Rocha que estão sempre presentes e que me incentivaram nos momentos nos quais mais precisei.

Aos meus pais, João Pedro Medeiros e Matilde Maria Ouriques Medeiros, por todo o amor e dedicação dispensados na minha educação e criação, por aceitarem minhas limitações e por sempre me apoiarem.

À minha linda irmã Gabriela Medeiros por me ouvir e me acalmar quando eu mais precisei.

Aos meus queridos tios Celito e Rita Fritzen que me acolheram durante o primeiro ano deste projeto como uma filha, serei sempre grata por todo o amor a mim dedicado.

RESUMO

O aumento da utilização dos polímeros na indústria para diferentes aplicações trouxe a necessidade de novos desenvolvimentos, principalmente no que diz respeito a superfícies poliméricas revestidas com filme de pintura. Alguns dos polímeros largamente utilizados, como as poliolefinas, apresentam pobres propriedades superficiais, o que faz necessário a aplicação de um pré-tratamento nesses materiais antes da aplicação do revestimento de pintura. Existe disponível uma variedade de pré-tratamentos com o intuito de melhorar as propriedades de superfície dos polímeros, entre eles, o mais comumente aplicado na indústria é a flambagem pela sua característica de atingir os níveis desejados de energia de superfície com pequeno tempo de tratamento. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da flambagem no aumento da aderência de revestimentos de pintura em substratos de polipropileno. Para isso, foram preparadas amostras com e sem o tratamento de flambagem e, posteriormente, as amostras foram caracterizadas para avaliar os resultados obtidos. Os resultados comprovam a eficácia do tratamento de flambagem no aumento da energia de superfície e assim na aderência dos revestimentos aplicados aos substratos de polipropileno (PP). Análises químicas mostraram a formação de novos grupos funcionais hidroxila e carbonila na superfície do PP e análises físicas validaram os ganhos em termos de melhoria de aderência dos revestimentos ao substrato de PP após o tratamento de flambagem.

Palavras-chave: Flambagem. Aderência. Polipropileno. Revestimento. Pintura.

ABSTRACT

The increase of polymers use on the industry for many different applications bring the need of new developments, especially in the subjects related with polymeric substrates coated with a painting film. Some of the polymers largely used, as polyolefins, have poor superficial properties making necessary a pretreatment before coating the paint film. There is a number of pretreatments related to the polymer's superficial properties improvement, the most known at the industry is the flame process because it is possible to achieve the necessary level of surface energy in a short processing time. This work has as a target to study the effect of flame process in the adhesion increase for painting films applied on polypropylene substrates, for that samples will be made with and without flame process and after that they will be characterized to check the results. The results obtained prove the efficiency of flame treatment on the surface energy increase also on the paint film adhesion when applied in polypropylene (PP) substrates. The chemical analyses have proved the new functional groups formation such as hydroxyl and carbonyl at the PP surface and physical analyses have validated the improvements on adhesion between the PP substrates and the paint film after flame treatment.

Keywords: Polypropylene. Flame treatment. Adherence. Coating. Painting

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda mundial de polímeros em 2006.....	26
Figura 2 – Esquema da polimerização da molécula de prolipopileno, formando uma molécula de configuração isotática.....	27
Figura 3 - Exemplo de paracheque com defeito de descolamento de pintura.....	28
Figura 4 – Esquema representativo de uma gota em uma superfície indicando o ângulo de contato.....	29
Figura 5 – Teste Dyne Inks para medida de tensão superficial, filme contínuo para 38 dines e descontínuo para 44 dines.....	31
Figura 6 - Espectros ATR-FTIR das amostras envelhecidas que foram tratadas por plasma.....	35
Figura 7 - Reações do processo de oxidação do PP.....	37
Figura 8 – Processo de flambagem aplicado por robô equipado com queimador.....	39
Figura 9 - Ângulo de contato antes e após o tratamento de flambagem.....	40
Figura 10 - Tensão de superfície antes e após o tratamento de flambagem.....	40
Figura 11 - Rugosidade antes e após o tratamento de flambagem.....	41
Figura 12 – Características morfológicas de amostra polipropileno sem tratamento (a) e amostra com tratamento (b), aumento de 20.000x.....	42
Figura 13 - Esquema representativo do processo de confecção das amostras e indicação dos pontos de retiradas das mesmas.....	45
Figura 14 - Exemplo das canetas Polymix utilizadas para a caracterização da tensão de superfície em dines.....	46
Figura 15- Diagrama de amostragem do ensaio Dyne Inks.....	47
Figura 16 - Imagem do goniômetro.....	48
Figura 17 - Diagrama de amostragem do ensaio de ângulo de contato.....	49
Figura 18 - Microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS-550, utilizado para observar as amostras de PP com e sem tratamento de flambagem.....	50
Figura 19 - Diagrama de amostragem do ensaio por MEV.....	51
Figura 20 - Equipamento para análises de FTIR – Renault do Brasil.....	52
Figura 21 - Diagrama de amostragem do ensaio de FTIR.....	53
Figura 22 – Esquema da realização de um ensaio de resistência à aderência por quadrilhagem.....	54
Figura 23 - Diagrama de amostragem do ensaio de aderência por quadrilhagem.....	55
Figura 24 - Diagrama de amostragem do ensaio resistência à lavagem à alta pressão.....	56
Figura 25 - Resultados do teste Dyne Inks na amostra de PP sem tratamento de flambagem. As canetas com líquidos tenso-ativo foram utilizadas em (A) - 36 dines, (B) - 38 dines e (C) - 40 dines.....	58
Figura 26 - Resultados do teste Dyne Inks após o tratamento de flambagem velocidade 650 mm/seg, (A) 46 dines e (B) 48 dines.....	59
Figura 27 - Resultado do teste Dyne Inks após o tratamento de flambagem velocidade 925 mm/seg, (A) - 48 dines e (B) - 50 dines.....	59
Figura 28 - Resultado do teste Dyne Inks para ABS; (A) - 48 dines, (B) - 50 dines, (C) - 52 dines e (D) - 54 dines.....	60

Figura 29 - Resultado do teste Dyne Inks para Primer; (A) - 52 dines, (B) - 50 dines e (C) - 48 dines.....	61
Figura 30 - Imagem do goniômetro para gota de água deionizada sobre superfície: a) PP antes da flambagem b) Primer.....	63
Figura 31 - Relação entre o ângulo de contato, água deionizada, e a tensão superficial (dines/cm ²).....	65
Figura 32 - Relação entre ângulo de contato e energia de superfície (harmônico).	66
Figura 33 - Micrografias obtidas do MEV. Em (A) - PP sem flambagem e em (B) - PP com flambagem. Ampliação de 400 ×.....	68
Figura 34 - Micrografias obtidas do MEV. Em (A) - PP sem flambagem e em (B) - PP com flambagem. Ampliação de 1000 ×:.....	69
Figura 35 - Espectro FTIR amostra PP sem tratamento.....	71
Figura 36 - Espectro FTIR de amostra de PP com tratamento de flambagem.	72
Figura 37 - Espectro FTIR amostra PP com tratamento de flambagem, diferentes medidas.....	73
Figura 38 - Resistência à aderência por quadrilhagem. (a) PP com tratamento de flambagem, (b) PP sem tratamento de flambagem.	74
Figura 39 - Resistência à lavagem à alta pressão. PP com tratamento de flambagem (a, b); PP sem tratamento de flambagem (c, d).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de processo de flambagem.	44
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para as medições de ângulo de contato.....	48
Tabela 3 - Ângulo de contato para os diferentes substratos medidos com água deionizada.....	63
Tabela 4 - Ângulo de contato para os diferentes substratos medidos com diodometano.	64
Tabela 5- Energia de superfície para os diferentes substratos calculados pelo software DROP Image Advanced.	65
Tabela 6 - Área de descolamento do revestimento para resistência à lavagem à alta pressão.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ISO – International Organization for Standard

PP – Polipropileno

CPO - Poliolefinas cloradas

ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

MEV - microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	22
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	POLIPROPILENO.....	25
2.2	PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	28
2.2.1	MECANISMOS DE ADESÃO	28
2.2.2	MOLHABILIDADE DO SUBSTRATO	28
2.2.3	ENERGIA DE SUPERFÍCIE	31
2.2.3.1	TEORIA DE FOWKES.....	32
2.2.3.2	TEORIA GEOMÉTRICA	33
2.2.3.3	TEORIA HARMÔNICA.....	33
2.3	MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	33
2.3.1	TRATAMENTO POR PLASMA	34
2.3.2	TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA	36
2.3.3	TRATAMENTOS QUÍMICOS	36
2.3.4	FLAMBAGEM	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	SUBSTRATOS E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO.....	43
3.1.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS INJETADAS DE POLIPROPILENO.....	43
3.1.2	PROCESSAMENTO POR FLAMBAGEM E PINTURA	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO DE TRATAMENTOS DA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	45
3.2.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO POLÍMERO	45
3.2.1.1	MOLHABILIDADE TESTE DYNE INKS	45
3.2.1.2	ÂNGULO DE CONTATO	47
3.2.1.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA.....	49
3.2.1.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	51
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	53
3.2.2.1	RESISTÊNCIA À ADERÊNCIA POR QUADRILHAGEM.....	53
3.2.2.2	RESISTÊNCIA À LAVAGEM SOB ALTA PRESSÃO	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	ENSAIO DYNE INKS	57

4.2	ÂNGULO DE CONTATO	61
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA	66
4.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	70
4.5	RESISTÊNCIA À ADERÊNCIA POR QUADRILHAGEM	74
4.6	RESISTÊNCIA À LAVAGEM SOB ALTA PRESSÃO.....	74
5	CONCLUSÃO.....	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A demanda de plásticos pela indústria vem crescendo ano após ano. Em 2006 a demanda anual atingiu 245 milhões de toneladas. Cinco principais *commodities* plásticas somam por volta de 90% da demanda total são elas: polipropileno, polietileno, policloreto de vinila, poliestireno e poliestireno tereftalato (MADDAH, 2016).

O polipropileno (PP) é o polímero mais largamente utilizado, uma vez que é muito barato e flexível para moldagem além de apresentar boas propriedades mecânicas e químicas (MADDAH, 2016). Nas últimas décadas a aplicação de revestimentos em polímeros como o PP, do tipo poliolefina, apresentou um aumento de demanda nas indústrias automotiva, aeroespacial, marinha, biomédica e de alimentos (CHASHMEJAHANBIN; SALIMI; LANGROUDI, 2014).

Os polímeros raramente possuem propriedades superficiais que promovam o seu sucesso em aplicações de campo no que diz respeito à adesão, facilidade de pintura e biocompatibilidade (MAZZOLA; BEMPORAD; CARASSITI, 2011). A maior dificuldade do mercado nos dias atuais é a adesão de revestimentos aos substratos poliméricos. Isto tem se tornado um problema para o aumento do uso de polímeros como o PP, ainda que sejam preferíveis devido ao seu baixo custo, excelentes propriedades mecânicas e fácil moldagem (RYNTZ; YANEF, 2003). De fato, a adesão de revestimentos em um substrato plástico é ainda uma questão não resolvida (MAZZOLA; BEMPORAD; CARASSITI, 2011).

A adesão depende das propriedades de molhabilidade e energia livre de superfície das superfícies que estarão em contato. Na maioria das vezes o valor dessas propriedades é extremamente baixo em superfícies poliméricas (MAZZOLA; BEMPORAD; CARASSITI, 2011). No caso do PP este comportamento é consequência da falta de grupos polares na sua superfície o que pode resultar em defeitos como o descolamento da pintura, devido à falta de aderência, prejudicando assim a estética do componente (CHASHMEJAHANBIN; SALIMI; LANGROUDI, 2014; LIMA; SANTOS, 2015).

Por estas razões se faz necessário o uso de pré-tratamentos químicos ou mecânicos no substrato para gerar um ganho na adesão da pintura ao substrato polimérico (RYNTZ; YANEF, 2003). Entre as diferentes técnicas de pré-tratamentos encontram-se: a inclusão de um promotor de adesão e tratamentos físico-químicos a base de plasma, laser, descarga corona e tratamento por flambagem. Os dois últimos são

os tratamentos mais comumente usados para a ativação da superfície de substratos de poliolefinas (FARRIS et al., 2010).

A atenção está direcionada principalmente para o tratamento de flambagem, pois, quando comparado com as outras técnicas, é um tratamento que oferece numerosas vantagens práticas, incluindo a habilidade de atingir extensiva oxidação superficial e excelente molhabilidade num curto tempo de processamento (FARRIS et al., 2010). Portanto, é de extrema importância estudar a influência do tratamento de flambagem no desempenho de poliolefinas pintadas no que diz respeito a aderência do revestimento aplicado.

As técnicas de caracterização que vem sendo utilizadas para avaliar esse tratamento são teste Dyne Inks e ângulo de contato, para avaliar a molhabilidade da superfície do substrato, espectroscopia no infravermelho para avaliar as modificações químicas da superfície do material, microscopia eletrônica de varredura para verificar as alterações morfológicas e ensaios mecânicos, como resistência a aderência por quadrilhagem, para avaliar a adesão entre revestimento e substrato.

1.1 OBJETIVOS

A modificação da energia de superfície de materiais poliméricos pode ser obtida através do processo de flambagem, que, pela queima, promove a degradação superficial do substrato, possibilitando a formação de novos grupos funcionais na superfície, promovendo assim melhoria na adesão e evitando o descolamento do revestimento.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do tratamento de superfície por flambagem em substratos de polipropileno na melhoria das propriedades de adesão de revestimentos, visando aplicações industriais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Preparar os corpos de prova para o estudo;
- b) Aplicar a técnica de flambagem sobre a superfície de amostras e posterior aplicação do revestimento de pintura para diferentes parâmetros de processo;

- c) Caracterizar as amostras antes e após o tratamento de superfície quanto a morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a composição química e grupos funcionais, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- d) Caracterizar as amostras antes e após o tratamento de superfície quanto às propriedades de molhabilidade e tensão superficial analisando o ângulo de contato e aplicando o teste de Dyne Inks, conforme ISO 8296 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD, 2003).
- e) Avaliar mecanicamente a adesão de um revestimento de pintura em substrato de PP tratado e não tratado por flambagem através da metodologia/ensaio de aderência, conforme ISO 2409 e resistência a lavagem sob alta pressão (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD, 2013).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentados os conceitos teóricos que fundamentam o objeto da pesquisa bem como as análises realizadas; são apresentados também resultados obtidos por outros pesquisadores no que diz respeito a mecanismos de aumento de energia de superfície em materiais poliméricos.

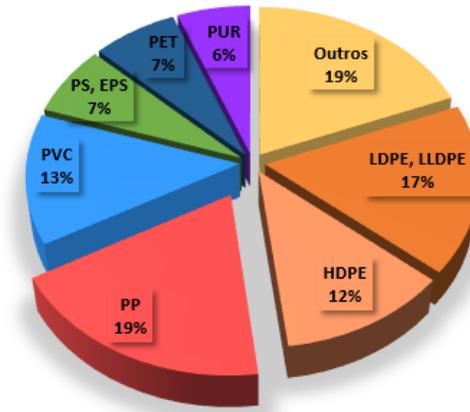
2.1 POLIPROPILENO

O uso de polímeros pela indústria vem crescendo nos últimos anos, em 2006 foram consumidas 49,5 milhões de toneladas de polímeros na indústria, o que está relacionado a combinação de propriedades dos polímeros que possibilitam facilidade de processamento trazendo assim mais flexibilidade para o design, além da redução de peso que para a indústria automotiva se alinha com a necessidade de redução no consumo de combustível (MADDAH, 2016).

O polipropileno (PP) foi descoberto em 1954 e tornou-se popular muito rapidamente devido ao fato de apresentar os valores mais baixos de densidade em comparação aos outros polímeros considerados *commodity*. A figura 1 apresenta a participação das principais *commodities* na indústria no ano de 2006, verificamos que o PP tem forte expressão no cenário mundial de polímeros, representando 19% da demanda total (MADDAH, 2016). Na indústria automotiva os polímeros são utilizados em peças como: interiores do veículo, painéis de porta, console do comando de bordo, além de aplicações exteriores como as maçanetas, capas de retrovisores, paralamas e parachoques.

O PP apresenta excelente resistência química e pode ser processado por vários métodos como moldagem por injeção e extrusão, sendo que sua maior vantagem está relacionada a resistência a alta temperatura. Pode ser utilizado tanto na manufatura de artefatos plásticos como também na forma de fibra para diversas aplicações comerciais. É incolor, inodoro e possui excelentes propriedades mecânicas e também pode ser utilizado em temperaturas elevadas. Além disso, o PP permite a adição de cargas para melhorar suas propriedades e é classificado como um homopolímero, termoplástico semicristalino, o polipropileno é um produto da destilação do petróleo derivado a partir do monômero olefínico propileno (MADDAH, 2016; KAULING, 2009).

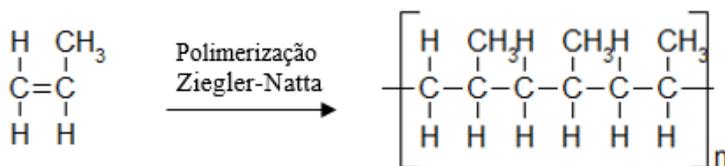
Figura 1 - Demanda mundial de polímeros em 2006.



Fonte: Adaptado de MADDAH (2016).

O polímero é obtido a partir da polimerização do monômero de propeno. A molécula resultante apresenta forma linear, e dependendo do processo de síntese, pode se apresentar com configurações isotática, atática e sindiotática. A forma isotática é a mais comum, sendo sintetizado através de um catalisador estereoespecífico do tipo Ziegler-Natta, ou seja, com todos os grupos metil ordenados para um só lado, que permite obter um polímero com um alto grau de cristalização, melhores propriedades de resistência aos solventes, maior temperatura de fusão e melhores propriedades mecânicas. O polipropileno é um polímero vinílico, no qual cada átomo de carbono está ligado a um grupo metil (CH_3) e pode ser expresso como a figura 2. Já na forma sindiotática, a disposição é alternada e na atática apresenta uma disposição aleatória do grupo metil, originando-se uma resina amorfa (MADDAH, 2016; CORRADINI; GUERRA; CAVALLO, 2004).

Figura 2 – Esquema da polimerização da molécula de propileno, formando uma molécula de configuração isotática.



Fonte: Autora (2016).

O PP é um polímero intrinsecamente hidrofóbico pois, suas unidades básicas de repetição são formadas essencialmente por hidrocarbonetos saturados. Por esse motivo, o polipropileno possui baixa molhabilidade e conseqüentemente baixa adesão frente a substratos poliméricos com energia de superfície mais elevada, em virtude da ausência de mecanismos que permitam a existência de forças intermoleculares de longo alcance (WANKE et al., 2012; KAULING, 2009). Portanto, para muitas das aplicações do PP é necessário aumentar a molhabilidade do polímero para que se torne mais fácil o espalhamento de um revestimento sobre o mesmo. A molhabilidade, como uma propriedade de superfície, pode ser ajustada tanto por modificações na energia de superfície, aumentando a tensão superficial do polímero e reduzindo a tensão interfacial entre polímero e o revestimento a ser aplicado, quanto topográficas (WANKE et al., 2012; GALEMBECK, 1991).

A aplicação de revestimentos de pintura sobre o polipropileno necessita de um tratamento de superfície químico ou físico ou ainda do uso de um promotor de adesão devido à baixa energia de superfície e a falta de grupos funcionais deste material (HINTZE-BRÜNING; BORGHOLTE, 2000). Caso não seja aplicado um tratamento de modificação de superfície podemos encontrar defeitos como o descolamento do revestimento de pintura aplicado como apresentado na figura 3. Os tratamentos de superfície oxidativos são comuns em poliolefinas, pois eles geram na superfície destes materiais grupos polares, aumentando a tensão superficial e facilitando o espalhamento do revestimento (GALEMBECK, 1991).

Um tratamento industrial bastante popular e versátil é a flambagem, que é conhecida por aumentar a hidrofiliidade de superfícies poliméricas e promover a modificação que apresenta uma vida útil relativamente superior se comparado com o processo corona, por exemplo (LIMA; SANTOS, 2015; WILLIAMS et al., 2015).

Figura 3 - Exemplo de parachoque com defeito de descolamento de pintura.



Fonte: The dent doc (2012).

2.2 PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

2.2.1 Mecanismos de Adesão

Ao definir um plástico e seu revestimento deve ser assegurado que o sistema escolhido aderirá ao substrato. Um sistema de adesão é bastante complexo, apresenta características químicas e físicas, e permite uma enorme variedade de combinações complexas, fator este que limita o mérito de regras gerais preditivas no que diz respeito a avaliação da adesão entre substratos. Pode-se considerar que a adesão de interfaces é suficiente quando a carga ou tensão aplicada não excede as forças interfaciais totais (RYNTZ; YANEF, 2003).

2.2.2 Molhabilidade do Substrato

Molhabilidade é um dos parâmetros mais importantes de superfície de sólidos. A interação entre a superfície do sólido e a gota do líquido é extremamente dependente da energia livre de superfície, ou energia de superfície, do sólido e do líquido e é o principal parâmetro de

molhabilidade (BABA; CANSOY; ZAYIM, 2015). A molhabilidade pode ser definida como a tendência de um substrato em induzir a propagação de um líquido em sua superfície, e pode ser determinada através da medição do ângulo de contato que o revestimento molhado forma com a superfície plástica (RYNTZ, 1994).

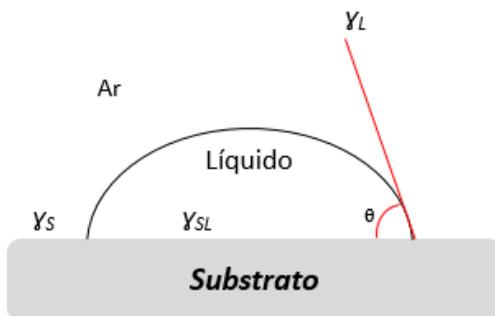
O ângulo de contato representa de maneira quantitativa a capacidade de um líquido em se espalhar em um substrato sólido (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). O ângulo de contato pode ser diretamente correlacionado com a energia de superfície. Em 1885, Young considerou um líquido com energia de superfície conhecida γ_L em contato com um sólido simples, sem rugosidade, homogêneo, não deformável e com uma superfície isotrópica. A tensão de adesão para um sistema simples, como o apresentado na figura 4, pode ser estimada através do trabalho para adesão (W_a), que pode ser definido como:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

onde: γ_s , γ_L e γ_{SL} representam a tensão das interfaces sólido/ar, líquido/ar e sólido/líquido, respectivamente. Young descreveu qualitativamente uma relação entre estas tensões, que pode ser declarada algebricamente como: (AWAJAA et al., 2009).

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 1}$$

Figura 4 – Esquema representativo de uma gota em uma superfície indicando o ângulo de contato.



Fonte: Autora (2016).

O ângulo de contato fornece, portanto, características de molhabilidade do substrato, cujos resultados podem ser apresentados de três formas (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008):

1. Quando θ for maior que 90° a superfície do substrato é hidrofóbica, ou seja, não ocorre o molhamento da superfície do substrato;
2. Quando θ for menor que 90° a superfície do substrato é hidrofílica. Neste caso há o molhamento da superfície do substrato;
3. Quando θ for aproximadamente igual a 0° ocorre o molhamento completo da superfície do substrato.

Um pequeno ângulo de contato indica uma melhor molhabilidade. Substratos com baixa energia de superfície, como o polipropileno, são mais difíceis de serem molhados e apresentam valores elevados de ângulo de contato (RYNTZ, 1994). Na aplicação de um revestimento líquido sobre uma superfície deseja-se sempre obter um ângulo de contato que seja o menor possível. Isto assegura o perfeito espalhamento do líquido na área que se deseja recobrir (KAULING, 2009).

Pelo fato da força máxima de atração acontecer em pequena escala, a boa molhabilidade entre os materiais é geralmente considerada como um pré-requisito para elevada adesividade. Quando um líquido é colocado em um substrato, ele irá se espalhar de maneira a ter um balanço de forças de forma a atingir o estado mais favorável energeticamente (RYNTZ; YANEFF, 2003). A natureza da superfície do substrato tem um papel importante na composição da adesão do revestimento. Peças fabricadas pelo processo de injeção plástica, na maioria das vezes, apresentam a superfície do substrato afetada pelas condições de processamento como pressão, temperatura, tempo e taxa de resfriamento. As condições da peça antes da pintura podem afetar a adesão entre os substratos. Por exemplo, a operação de pintura pode inserir tensão por migração de solventes e gerar uma possível degradação do plástico ou através das temperaturas aplicadas no processo de cura da tinta levando a uma distorção ou contração da peça plástica (RYNTZ, 1994).

O pré-tratamento de ativação superficial aplicado sobre o PP visa melhorar a capacidade de o revestimento de pintura aderir ao substrato, baseando-se na molhabilidade. A propriedade de molhabilidade pode ser caracterizada por medidas de tensão de superfície. Na indústria o método mais utilizado para medir a tensão de superfície de um polímero

é o teste de Dyne Inks, constituído por um conjunto de misturas líquidas com valores de tensão superficial conhecidas em dines que permite controlar a eficácia dos meios de ativação de superfícies, figura 5. O ensaio é realizado logo após o tratamento de ativação da superfície. O teste Dyne Inks é usado para a medição rápida e fácil da tensão superficial. Esta forma de medição é baseada na ISO 8296 que descreve o método para medir a energia de superfície de película poliméricas (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD, 2003).

Figura 5 – Teste Dyne Inks para medida de tensão superficial, filme contínuo para 38 dines e descontínuo para 44 dines.



Fonte: Dyne Testing (2012).

Para usar o teste, conforme descrito na ISO 8296, deve-se aplicar o fluido do teste Dyne Inks à superfície do material, o líquido formará uma película contínua sobre a superfície ou gotículas. Se a tinta de teste Dyne Inks permanece como um filme por 3 segundos ou mais, o material terá uma tensão superficial mínima (dines) do valor do líquido aplicado. No caso do líquido do teste Dyne Inks formar gotas em menos de 1 segundo, a energia de superfície (dines) do substrato é menor do que o valor de líquido (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD, 2003).

2.2.3 Energia de Superfície

As forças atrativas intermoleculares ou interfaciais na superfície de um material imersa em meio aquoso fornecem uma medida da

energia de superfície, devido a interação molecular entre o fluido e o material (ZHAO et al., 2005).

A tensão superficial é um parâmetro chave para descrever a energia livre de superfície que pode ser definida como o trabalho reversível associado com a criação de ligações cruzadas e conformações moleculares que ocorrem na superfície (ADAMSON; GAST, 1997).

A consideração da energia de superfície é uma consideração da tensão superficial e existem duas formas principais de reportar a energia de superfície. A primeira abordagem é em relação aos componentes, visto que a tensão superficial é uma combinação de forças dispersivas e polares. A segunda abordagem emprega uma equação na qual a energia de superfície pode ser calculada utilizando apenas a medição do ângulo de contato (AWAJAA et al., 2009). Algumas teorias serão descritas nesta seção.

2.2.3.1 Teoria de Fowkes

Neste método a energia de superfície é dividida em duas componentes, uma dispersiva contendo as forças de *van der Waals* e uma componente polar que consiste nas ligações de hidrogênio. A energia total de superfície é definida como:

$$\gamma_i^{tot} = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad \text{Equação 2}$$

Onde, γ_i^d é a componente dispersiva e γ_i^p a componente polar. Fowkes considerou apenas a interação de forças dispersivas na interface sólido líquido, a equação 2 pode ser desenvolvida levando em conta a média geométrica das componentes dispersivas de dois líquidos, resultando na equação 3, conhecida como equação de Fowkes. Substituindo a equação de Young na Equação de Fowkes temos a equação 4 (AWAJAA et al., 2009).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{Equação 3}$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad \text{Equação 4}$$

Esta equação quando aplicada para calcular a energia de superfície leva em conta apenas as interações dispersivas do sistema e

não é confiável para cálculos de sistemas complexos, mas resulta em boas aproximações para sistemas simples (AWAJAA et al., 2009).

2.2.3.2 Teoria Geométrica

A teoria da média geométrica é uma extensão do modelo de Fowkes no qual o termo polar, pontes de hidrogênio, é considerado. Esta teoria é também conhecida como OWRK em função dos seus criadores Owens, Wendt, Rabel e Kaelble. Eles usaram a média geométrica para combinar as componentes polares e dispersivas como apresentado na equação 5. Devido a presença da componente polar o número mínimo de líquidos necessários para calcular a componente sólido superfície é dois, com tensões superficiais conhecidas (AWAJAA et al., 2009).

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = \sqrt[2]{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt[2]{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Equação 5}$$

2.2.3.3 Teoria Harmônica

A teoria da média harmônica é também uma extensão do modelo de Fowkes no qual é introduzida a componente polar, entretanto ao invés de utilizar a média geométrica é utilizada a média harmônica como apresentado na equação 6, foi desenvolvida por Wu que defende a utilização desta teoria para polímeros. A similaridade entre a teoria geométrica é o número mínimo de dados de ângulo de contato para calcular a energia de superfícies para os sólidos e o mesmo, dois, mas um dos líquidos deve ser polar e o outro apolar (AWAJAA et al., 2009).

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad \text{Equação 6}$$

2.3 MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Com o aumento do uso de plásticos na indústria, o estudo de pintura de polímeros tem ganho reconhecimento crescente. Algumas técnicas de pré-tratamento podem ser utilizadas como: plasma, tratamento descarga corona, tratamento químico, flambagem, entre outras. Estas técnicas modificam quimicamente a superfície do polímero principalmente através da oxidação, e são utilizadas para aumentar a

energia de superfície e promover melhor adesão do revestimento (CHASHMEJAHANBIN; SALIMI; LANGROUDI, 2014; SZETEIOVÁ, 2010).

Em todos estes métodos ocorrem reações que modificam quimicamente a superfície do PP. As principais mudanças estão relacionadas a quebra da cadeia principal, reticulação e a formação de produtos voláteis. Como isto ocorre e quais as espécies responsáveis por essas mudanças é o que diferencia os variados tratamentos oxidativos (WANKE et al., 2012). O efeito de um pré-tratamento na superfície do substrato é remover potenciais pontos fracos na camada superficial, gerando mudanças na taxa e no grau de molhabilidade (RYNTZ, 1994). No caso da exposição a plasmas e as descargas corona feitas em presença de oxigênio, pode-se detectar a presença de muitos grupos reativos na superfície modificada: hidroperóxido, carbonila, carboxila, e outros, que podem ainda ser utilizados como pontos de ancoragem de um grande número de outras substâncias químicas (GALEMBECK, 1991).

Todos os métodos oxidativos tornam a superfície do PP polar, mas a profundidade da modificação varia muito de método para método. Exposição a plasmas, flambagem e descargas corona são métodos muito rápidos, adequados à produção em massa de superfícies aderentes, em diversas aplicações industriais (GALEMBECK, 1991). Estes métodos produzem camadas oxidadas pouco espessas, cujo envelhecimento é rápido fazendo necessário que o revestimento seja aplicado logo na sequência do pré-tratamento. O envelhecimento da superfície do polímero modificado é caracterizado pela recuperação da característica hidrofóbica, retorno ao estado de molhabilidade anterior ao tratamento, e o tempo de recuperação é influenciado pelo tipo e condições de tratamento aplicados (WANKE et al., 2012; GALEMBECK, 1991).

O envelhecimento de superfícies modificadas pode ser explicado pelas seguintes hipóteses: migração de espécies da superfície para o interior da peça, rearranjo do polímero modificado, há ainda uma hipótese de que enquanto as cadeias nas camadas mais externas da superfície se acomodam por efeito termodinâmico, os grupos funcionais são ocultados, reduzindo assim a quantidade de tais grupos na superfície do polímero (WANKE et al., 2012).

2.3.1 Tratamento por Plasma

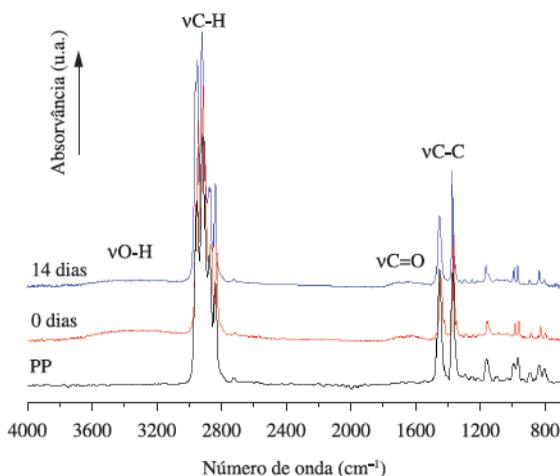
Os tratamentos por plasma são uma maneira efetiva de aumentar as propriedades de superfícies de polímeros, inerentemente pobres, na

qual são necessários apenas curtos espaços de tempo de tratamento por plasma para aumentar significativamente a força de ligação entre dois substratos (AWAJAA et al., 2009).

Este tipo de tratamento de superfície permite uma mudança nas propriedades do polímero e é geralmente amigável ao meio ambiente. Normalmente induz a formação de grupos funcionais contendo oxigênio como hidroxilas, resultando num aumento da molhabilidade da superfície e da adesão de polímeros, como o PP, pela inclusão de uma ligação C=O. Muitos métodos e tecnologias de tratamento por plasma têm sido investigados para aumentar a adesão na superfície de polímeros. Os ajustes de parâmetros como fluxo de gás, potência, pressão e tempo de tratamento permitiram a realização de muitos refinamentos sem alterar as propriedades da peça. Variáveis nos tratamentos de plasma como a composição do gás e condições do plasma determinam como íons e elétrons afetam a ativação e o *cross linking* entre as superfícies poliméricas (AWAJAA et al., 2009).

Wanke et al. (2012) analisaram amostras de PP tratadas por plasma de O₂ variando o tempo de análise após a aplicação do tratamento, figura 6. Verificou-se a formação de grupos hidroxila [O-H] e carbonila [C=O] nas análises realizadas no dia do tratamento (0 dias). Para as amostras analisadas após 14 dias da aplicação do tratamento as bandas de [O-H] e [C=O] praticamente desapareceram.

Figura 6 - Espectros ATR-FTIR das amostras envelhecidas que foram tratadas por plasma



Fonte: Wanke et al. (2012).

2.3.2 Tratamento por Descarga Corona

O tratamento por descarga corona introduz grupos polares contendo oxigênio na superfície e aumenta a energia de superfície e a força de adesão (AWAJAA et al., 2009).

O tratamento por descarga corona não tem sido muito utilizado para peças com geometria complexa devido as dificuldades em controlar parâmetros como a distância do eletrodo corona até a superfície do material a ser tratado. Entretanto, peças com geometria simples, como filmes plásticos, vem sendo efetivamente tratadas pelo método de descarga corona (RYNTZ; YANEFF, 2003).

2.3.3 Tratamentos Químicos

Tratamentos químicos de superfície têm como objetivo criar novos grupos químicos funcionais na interface de dois materiais passando pela adesão. Tratamentos de superfície de polímeros, por alteração química com reagentes como ácidos e oxidantes têm sido extensivamente investigados e têm apresentado um aumento na polaridade da superfície. O aumento na polaridade da superfície causa um aumento nas forças intermoleculares entre os substratos e um consequente aumento na aderência. Outra consideração é a possibilidade de os solventes induzirem mudanças nas moléculas na superfície em favor de um aumento de adesão. Poliolefinas cloradas (CPO) são largamente utilizadas na indústria, especialmente na produção de para-choques automotivos. CPO são formulados pela dissolução de um polímero em uma mistura de solventes como tolueno e xileno e então são aplicados por spray numa superfície para aumentar a adesividade do sistema (AWAJAA et al., 2009).

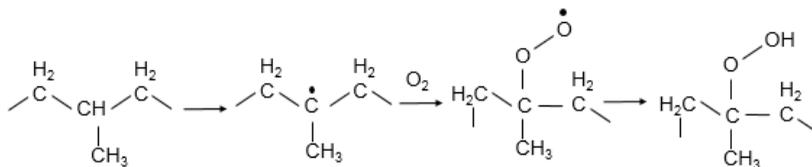
2.3.4 Flambagem

O processo de flambagem consiste em expor a superfície do material a uma chama oxidante gerada através da combustão de um hidrocarboneto. A oxidação térmica resultante permite a introdução de funções polares nas moléculas da superfície do material através da ruptura parcial das cadeias moleculares (ETIENNE, 2011).

A ativação de superfície em poliolefinas pelo tratamento de flambagem é baseada no mecanismo de degradação do radical livre que ocorre no terceiro carbono da cadeia de PP. O processo de oxidação do PP envolve duas principais reações: 1) a quebra da ligação C-H ao longo

da superfície do polímero pela alta temperatura gerado pelo processo de combustão (~1700 – 1900°C) e 2) a inserção de grupos baseados em oxigênio correspondentes as ligações que foram quebradas, levando a uma nova disponibilidade de pontos hidrofílicos para a interação entre revestimento e substrato, figura 7, (FARRIS et al., 2010).

Figura 7 - Reações do processo de oxidação do PP



Fonte: Autora (2017).

A oxidação dos grupos metil (-CH_3) em grupos $\text{-CH}_2\text{OH}$ é julgada como a modificação química na superfície com maior relevância tanto para molhabilidade como para as propriedades de adesão dos substratos de poliolefinas (FARRIS et al., 2010). O processo de oxidação parece ser mediado principalmente pelo radical OH presente na chama. Para esclarecer as alterações químicas na superfície das poliolefinas devidas ao tratamento de flambagem, diversas técnicas podem ser usadas, em particular espectroscopia fotoeletrônica de raio-X e espectroscopia de massa iônica estática, que confirmam um aumento no nível de oxidação demonstrado por novos grupos funcionais formados na superfície de poliolefinas, tais como: hidroxila, carbonila e carboxila. Estudos concluíram que no tratamento do PP por flambagem grande parte do oxigênio adicionado pelo tratamento está na forma de grupos hidroxila, aproximadamente de 20 à 30%. A formação dos grupos hidroxila, carboxila e carbonila é o aspecto de maior relevância para o aumento na molhabilidade e nas propriedades de adesão (FARRIS et al., 2010).

O mecanismo responsável pela modificação na superfície do PP causado pelo tratamento de flambagem pode ser descrito pela formação do radical no polímero devido à abstração do hidrogênio causada pelos radicais livres presentes na chama, como átomos de oxigênio, átomos de hidrogênio e radicais OH (FARRIS et al., 2010).

A chama utilizada no processo de flambagem é conhecida como chama laminar e é definida como a mistura de combustível e oxidante. Em uma chama de perfil laminar três zonas podem ser observadas: Zona

de pré-reação, na qual o único radical livre abundante é o átomo de hidrogênio que reage rapidamente com os hidrocarbonetos e o oxigênio e impede a formação dos radicais, não é uma região da chama importante para os tratamentos de ativação de superfície. Zona principal da reação, é a região caracterizada por apresentar a temperatura mais alta do sistema de combustão, nesta região há uma grande concentração de radicais livres o que a torna fortemente oxidante, é a região mais importante para o tratamento efetivo de poliolefinas. Por fim, zona de pós combustão, tipicamente é a região mais extensa de uma chama laminar, a temperatura permanece elevada devido as reações de oxidação exotérmicas (FARRIS et al., 2010).

Em aplicações industriais os queimadores podem ser posicionados em um sistema rotacional ou estacionário, o mecanismo do tratamento é uma simples oxidação térmica da superfície tratada (figura 8). A adesividade resultante é muito dependente de vários fatores incluindo tempo de tratamento, fluxo de gás natural, fluxo de ar, razão ar/gás, posição relativa da chama, distância entre a superfície e o queimador e o tipo do gás natural (metano, propano ou butano), os principais fatores que influenciam o processo são velocidade de aplicação do tratamento, distância entre peça e queimador. Uma vez que a temperatura da chama pode atingir por volta de 2000°C, dependendo dos gases utilizados, a distância do queimador até a superfície da peça e o tempo de exposição são limitados para evitar a decomposição do plástico. A chama oxidante, controlada pela razão de oxigênio e gás, é geralmente mantida rica em oxigênio para garantir a completa combustão. Quanto maior o número de carbono contido no gás é necessário um maior excesso de oxigênio, por exemplo, metano necessita 10% de oxigênio em excesso, propano 15% e butano mais de 15% de excesso (RYNTZ, 1994; MAZZOLA; BEMPORAD; CARASSITI, 2011).

É reconhecido que a distância entre a chama e a superfície é um fator chave para determinar a extensão da ativação realizada pelo tratamento. A medida que a distância da chama a superfície do substrato aumenta, a ativação da superfície diminui (FARRIS et al., 2010). Atualmente há um interesse da indústria sobre o uso do pré-tratamento de flambagem na modificação de superfícies de polímeros devido aos grandes avanços que esta técnica teve em relação a segurança, confiabilidade e facilidade de uso (MAZZOLA; BEMPORAD; CARASSITI, 2011).

Figura 8 – Processo de flambagem aplicado por robô equipado com queimador.

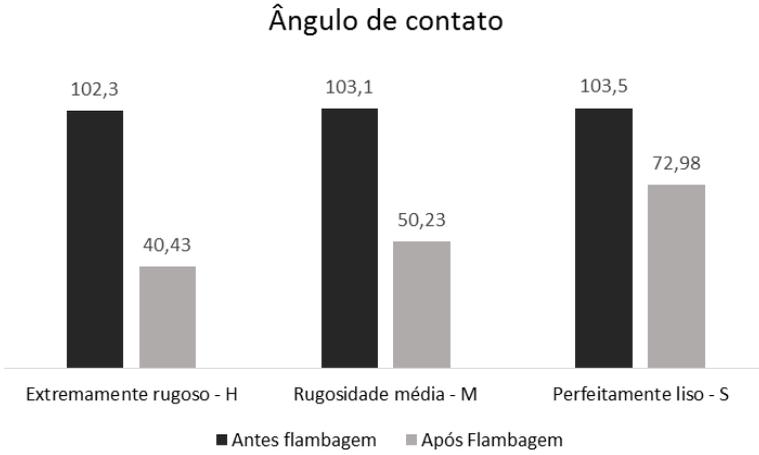


Fonte: Eissmann Automotive Group (2015).

Farris et al. (2010) analisaram, através de microscopia de força atômica (AFM), o ângulo de contato e a energia de superfície, amostras com diferentes rugosidades, antes e depois do processo de flambagem. Os resultados encontrados estão compilados nas figuras 9, 10 e 11. Ao analisar o ângulo de contato e a tensão de superfície para as três amostras com diferentes rugosidades, não é possível verificar diferenças nos valores destas duas propriedades entre amostras, antes do tratamento de flambagem, o que foi justificado pela diferença entre as rugosidades das amostras ser muito pequena.

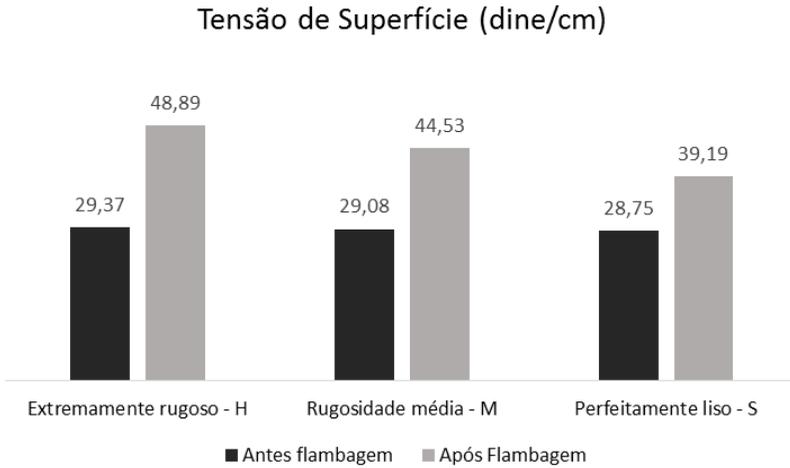
Entretanto, quando analisamos o comportamento do ângulo de contato e da tensão de superfície antes e após o tratamento de flambagem fica claro o efeito do tratamento melhorando as propriedades de molhabilidade, redução do ângulo de contato e aumento da tensão se superfície, figuras 9 e 10. A amostra com maior rugosidade foi que apresentou maior sensibilidade ao tratamento de flambagem.

Figura 9 - Ângulo de contato antes e após o tratamento de flambagem.



Fonte: Adaptado de Farris et al. (2010).

Figura 10 - Tensão de superfície antes e após o tratamento de flambagem.



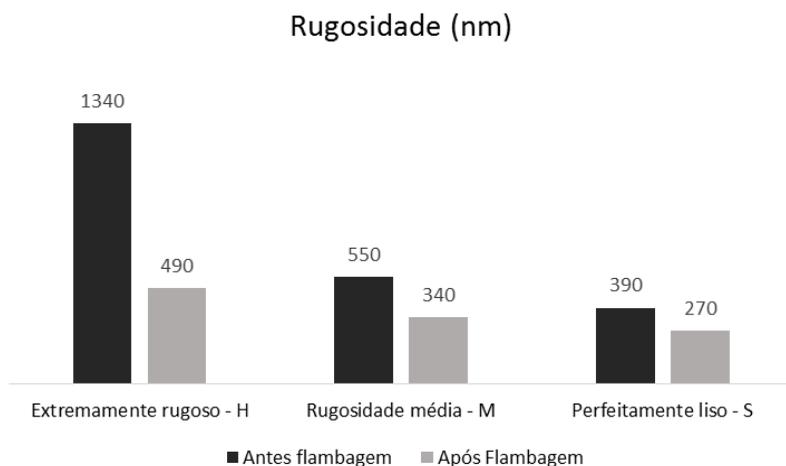
Fonte: Adaptado de Farris et al. (2010).

O efeito do tratamento de flambagem na rugosidade é mais fortemente observado na amostra com maior rugosidade inicial, sendo que após o tratamento todas as amostras apresentaram redução na rugosidade, entretanto, para as amostras menos rugosas a redução na rugosidade não se dá na mesma escala da amostra rugosa. Após tratamento de flambagem a rugosidade entre as amostras é bastante similar.

As modificações morfológicas dos materiais poliméricos provocadas pela flambagem também podem ser observadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através de imagens do MEV pode-se obter informações relativas a topografia da amostra, dentre outras características.

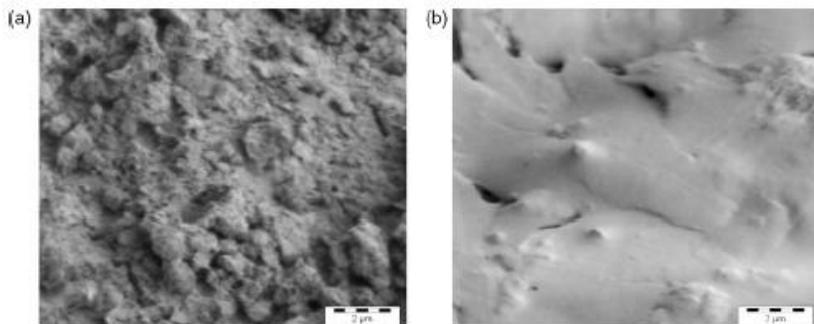
Mazzola; Bemporad e Carassiti (2011) analisaram por MEV amostras de polipropileno com e sem tratamento de flambagem e observaram mudanças nas características morfológicas, conforme mostra a figura 12. Para a amostra sem tratamento observou-se uma superfície mais rugosa do que na amostra com tratamento de flambagem, a superfície desta parece estar derretida e de alguma maneira mais suave.

Figura 11 - Rugosidade antes e após o tratamento de flambagem



Fonte: Adaptado de Farris et al. (2010).

Figura 12 – Características morfológicas de amostra polipropileno sem tratamento (a) e amostra com tratamento (b), aumento de 20.000x.



Fonte: Mazzola; Bemporad e Carassiti (2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrita a metodologia empregada no estudo experimental realizado para a avaliação do efeito do tratamento de superfície por flambagem sobre adesão de revestimentos em substrato de polipropileno.

3.1 SUBSTRATOS E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

3.1.1 Preparação das amostras injetadas de polipropileno

As amostras foram preparadas a partir de um copolímero de polipropileno de alto impacto, produzido com adição de 15% de carga mineral, denominado comercialmente TYC900P, fornecido pela empresa Basell Poliolefinas Ltda, desenvolvido para um processo de injeção. O TYC900P apresenta densidade de $1,01 \text{ g/cm}^3$ e módulo de elasticidade de 1500 MPa. Após o processo de injeção as amostras foram retiradas da peça injetada e pintadas nas dimensões necessárias para cada técnica de caracterização.

3.1.2 Processamento por flambagem e pintura

A pintura de peças plásticas é composta por uma série de operações bem definidas que vão desde a preparação do substrato à aplicação de um conjunto de revestimento. Os materiais utilizados para o conjunto de revestimento são: primer bi componente, base monocomponente e verniz bi componente, todos fornecidos pela empresa PPG Industries Inc. Todos os produtos utilizados possuem tecnologia solvantada. Nos produtos bi componentes há a adição de um catalisador para promover a cura do material. Os materiais do revestimento são polímeros de base poliéster e acrílico poliuretano.

A preparação da superfície foi feita por uma limpeza da superfície com álcool isopropílico, para eliminar óleos e sujeiras da peça, posterior passagem por uma cortina de ar ionizado para neutralizar as cargas estáticas da peça e por fim o tratamento de flambagem para aumentar a energia de superfície do substrato.

O tratamento de flambagem e o revestimento de pintura foram aplicados em uma linha de pintura industrial robotizada. A linha de pintura na qual foram confeccionadas as amostras apresenta as seguintes etapas de processo: limpeza manual, passagem por cortina de ar

ionizado, pré-tratamento de flambagem, aplicação de primer, aplicação e base, aplicação de verniz e estufa de cura. A figura 13 traz um esquema da linha de pintura e dos pontos nos quais foram retiradas as amostras para as análises e discussões apresentadas neste trabalho.

O pré-tratamento de flambagem utilizado durante processo foi realizado através de um queimador do tipo IPROS com largura de chama de 200 mm, acoplado a um robô de seis eixos. Neste sistema de flambagem foi possível controlar a velocidade de flambagem, a distância do queimador à peça, e a proporção de mistura entre os gases de combustão. Para a confecção das amostras foram utilizados os parâmetros de processo da flambagem conforme constam na Tabela 1.

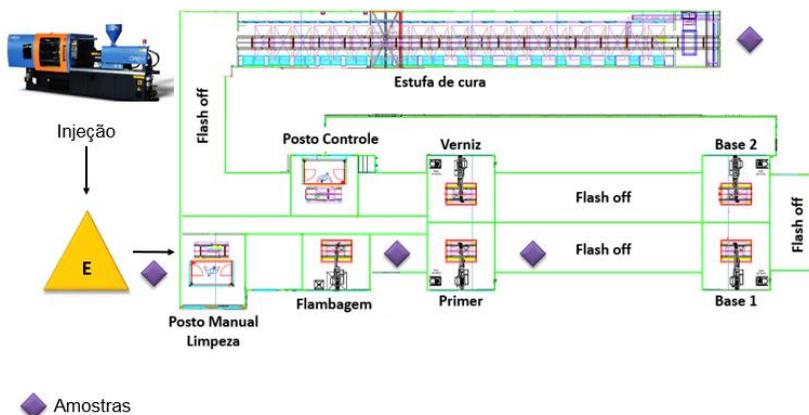
A aplicação de cada camada de revestimento foi realizada obedecendo o tempo de evaporação do solvente entre as aplicações indicado pelo fabricante das tintas. Neste tipo de procedimento, não ocorre a cura entre as aplicações do revestimento, ou seja, as camadas são aplicadas úmido sobre úmido e após a última aplicação o revestimento é curado, etapa na qual o polímero sofre a reticulação e forma uma única camada de revestimento.

Tabela 1 - Parâmetros de processo de flambagem.

	Velocidade de Flambagem	Distância do queimador	Razão mistura ar/gás
Tratamento 1	650mm/s	80mm	9,7
Tratamento 2	925mm/s	80mm	9,7

Fonte: Autora (2016).

Figura 13 - Esquema representativo do processo de confecção das amostras e indicação dos pontos de retiradas das mesmas.



Fonte: Autora (2016).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE TRATAMENTOS DA SUPERFÍCIE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

As caracterizações de tratamentos da superfície de materiais poliméricos podem ser realizadas considerando dois aspectos: as modificações na superfície do polímero e as propriedades mecânicas. Estas são relacionadas as propriedades de aderência entre o substrato e o revestimento aplicado.

3.2.1 Caracterização das modificações na superfície do polímero

A influência do processo de flambagem nos diferentes materiais pode ser avaliada em função das modificações na superfície através da análise da molhabilidade (teste Dyne Inks e ângulo de contato), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura a fim de verificar alterações na morfologia da superfície após o tratamento de flambagem.

3.2.1.1 Molhabilidade Teste Dyne Inks

Para caracterizar a molhabilidade das amostras foi aplicado o teste de Dyne Inks, que é composto por um conjunto de tintas

padronizadas que permitem controlar a eficácia dos meios de ativação de superfícies. Neste trabalho foram utilizadas canetas com líquido tenso-ativo em diferentes escalas de tensão de superfície. As canetas utilizadas são da marca Polymix com tensões que variam de 30 a 54 dines/cm². Um exemplo das canetas utilizadas pode ser visto na figura 14.

O ensaio foi realizado logo após o tratamento de flambagem. Neste teste utilizou-se um grupo de canetas com valores de tensões superficiais conhecidas – em dine. O líquido foi aplicado sobre a superfície com a ponta da caneta traçando uma faixa contínua com comprimento mínimo de 7cm na superfície do material a testar. Depois de aplicado, observou-se por 3 segundos o comportamento do filme líquido sobre a superfície. A molhabilidade foi aquela para a qual o filme de tinta permaneceu intacto.

Figura 14 - Exemplo das canetas Polymix utilizadas para a caracterização da tensão de superfície em dines.

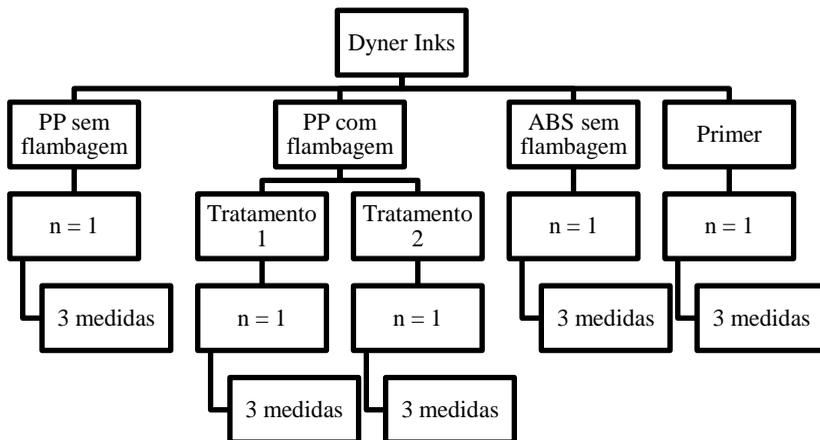


Fonte: Autora (2016).

A avaliação da tensão superficial pelo método Dyne Inks foi realizada para diferentes amostras, conforme figura 15. Para as amostras de PP com e sem tratamento de flambagem buscou-se avaliar a eficácia do tratamento. O mesmo teste foi aplicado em amostra de ABS, pois este material apresenta boa aderência sem o tratamento de flambagem, sendo assim, espera-se obter para o PP com tratamento tensão de

superfície próxima a deste material. Por último, foi aplicado a uma amostra com a aplicação de primer, pois este é o revestimento aplicado diretamente sobre o PP após tratamento. Espera-se conhecer a tensão de superfície do primer para poder avaliar a compatibilidade da mesma com a tensão de superfície do PP após tratamento, ou seja, se apresentam valores próximos indicando assim boa molhabilidade.

Figura 15- Diagrama de amostragem do ensaio Dyne Inks.



Fonte: Autora (2016).

3.2.1.2 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato (θ) foi utilizado para caracterizar de forma quantitativa a molhabilidade das amostras de PP sem tratamento e após o tratamento de flambagem, na qual consiste em medir a capacidade de um líquido em se espalhar no substrato.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Plasma no departamento de Física da UDESC. As medições foram feitas através de um goniômetro, figura 16. O equipamento é constituído por uma microseringa (conta-gotas) e uma câmera de alta resolução.

Para realizar as medidas de ângulo de contato foi utilizado o *software Drop Image Advanced*, que é acoplado ao equipamento Ramé-Hart Instrument Co, e utiliza uma câmara para observar a imagem do perfil da gota através da obstrução dos feixes de luz. O ensaio consistiu em gotejar 5 μL do líquido desejado (água deionizada e diodometano) sobre a superfície da amostra e a câmara captura a imagem do perfil da

gota. Com o auxílio do *software DROP Image Advanced* realizou-se as medições do ângulo de contato. Foram realizadas 20 medições, 10 medidas do lado direito e 10 medidas do lado esquerdo da gota, para cada amostra, conforme especificado na Tabela 2. A partir das medidas obtidas, determinou-se um valor médio de θ , permitindo, desta forma, que a amostra fosse caracterizada quanto à molhabilidade.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para as medições de ângulo de contato

Líquido	Água deionizada e diodometano
Volume da Gota	5 μL
Volume da Seringa	250 μL
Método	Círculo
Número de Medições	10
Intervalo entre medições	1 segundo
Opções de ângulo	Direito e Esquerdo

Fonte: Autora (2016).

Figura 16 - Imagem do goniômetro



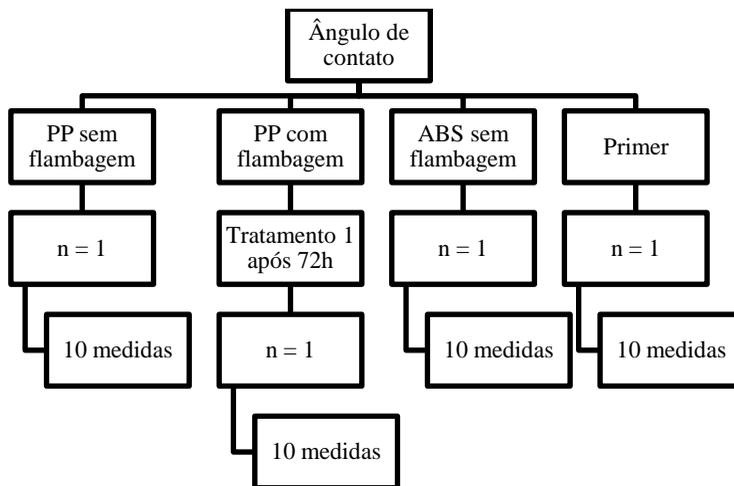
Fonte: Autora (2016).

Para a avaliação do ângulo de contato foram analisadas amostras de PP com e sem tratamento de flambagem, amostras de ABS sem tratamento de flambagem e amostra de primer. A figura 17 mostra um diagrama da amostragem do ensaio de ângulo de contato.

Para a amostra com tratamento de flambagem a análise do ângulo de contato se deu após 72h do tratamento. Espera-se que após esse intervalo de tempo o tratamento não tenha mais efeito sobre o PP e

então deve-se encontrar valores de ângulo de contato muito próximos ao do PP sem tratamento de flambagem, como observado por Wanke et al. (2012).

Figura 17 - Diagrama de amostragem do ensaio de ângulo de contato.



Fonte: Autora (2016).

3.2.1.3 Microscopia Eletrônica Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido muito utilizado para o exame morfológico de superfícies de polímeros, revelando a presença de material cristalino e não cristalino (GALEMBECK, 1991).

A microscopia eletrônica de varredura consiste em varrer a superfície da amostra com um feixe de elétrons produzido através da saturação de um filamento. Esse feixe é colimado através de lentes sendo incidido sobre a amostra, a qual é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons energéticos. Neste processo, vários fenômenos ocorrem na superfície, produzindo diferentes tipos de sinais, incluindo elétrons espalhados, secundários e fótons de fluorescência de raios-X e de várias energias.

A morfologia das amostras do estudo foi caracterizada por MEV. Para as observações microscópicas foi utilizado o equipamento SHIMADZU SS-550 no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil, figura 18. As amostras de PP com e sem o tratamento de flambagem

foram colocadas sobre um suporte de alumínio e a superfície foi recoberta com uma camada de ouro em torno de 30 nm, este procedimento foi realizado no equipamento SHIMADZU IC-50 Ion Coater. Foi adicionada uma fita condutora na parte superior da amostra de PP para fazer o contato com o suporte metálico. Os elétrons foram acelerados com uma tensão de 10 kV.

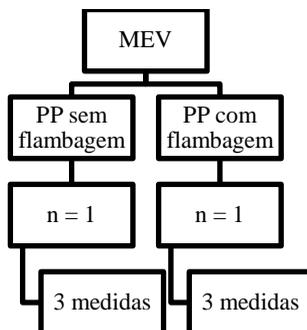
Figura 18 - Microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS-550, utilizado para observar as amostras de PP com e sem tratamento de flambagem.



Fonte: European Virtual Institute for Speciation Analysis (2017).

A técnica de microscopia foi aplicada com a intenção de avaliar diferenças na morfologia superficial do PP que possam ser causadas pelo tratamento de flambagem, assim foram avaliadas apenas amostras de PP com e sem tratamento. A figura 19 mostra o diagrama para o ensaio por MEV.

Figura 19 - Diagrama de amostragem do ensaio por MEV.



Fonte: Autora (2016).

3.2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais através da absorção de energia associada aos movimentos vibracionais e rotacionais característicos dos mesmos. Os espectrômetros de FTIR empregam um interferômetro que divide o feixe de radiação da fonte, de forma que ele seja refletido simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo, levando a interferência. Depois que os feixes se recombinam, eles passam através da amostra para o detector e são gravados na forma de um gráfico de tempo em função da intensidade do sinal, chamado de interferograma. A superposição dos comprimentos de onda, as intensidades e suas respectivas absorções são então convertidas para um espectro por meio de uma transformada de Fourier. Este método se baseia nas múltiplas reflexões da radiação infravermelho que ocorrem no interior dos materiais com alto índice de refração, interagindo apenas com a amostra que está na superfície. Assim, quando a radiação entra num prisma (cristal ATR), a radiação será refletida totalmente em seu interior. Esta reflexão cria uma onda evanescente que se estende até a amostra em contato com o cristal, a qual será absorvida na região característica do infravermelho associada as vibrações e rotações quantizadas dos grupos funcionais presentes na superfície (KAULING, 2009).

Como resultado do processo de flambagem, uma variedade de grupos químicos contendo oxigênio são formados na superfície do

polímero, fenômenos como o *cross-linking* estarão presentes. O ensaio por FTIR é usado para identificar a composição química e os grupos funcionais (MAZZOLA, L.; BEMPORAD, E.; CARASSITI, F., 2011). Para verificar as modificações químicas as amostras foram analisadas por FTIR.

As análises de FTIR foram realizadas no laboratório de Materiais da Renault do Brasil, no equipamento apresentado na figura 20, da marca Thermo Nicolet, modelo AVATAR 370/DTGS. As análises foram realizadas com 64 leituras para cada medição realizada.

Figura 20 - Equipamento para análises de FTIR – Renault do Brasil.

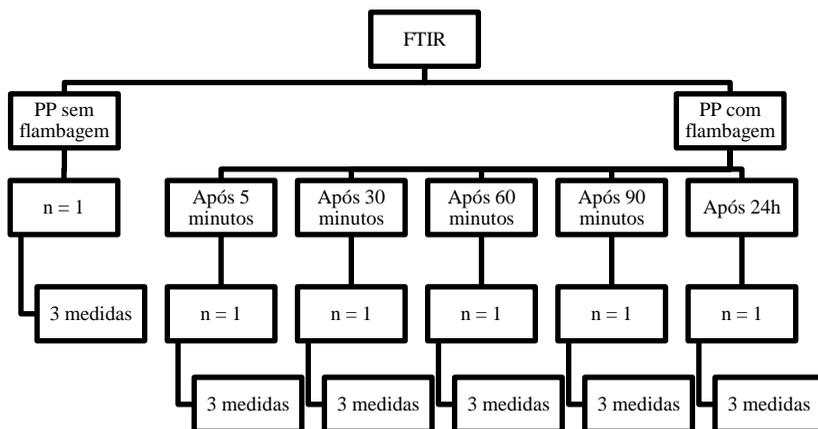


Fonte: Autora (2016).

As análises de FTIR foram realizadas de forma a avaliar a presença de novos grupos funcionais na superfície do PP gerados pelo tratamento de flambagem. Na figura 21, está representada a forma como as amostras foram avaliadas. Para as amostras com o tratamento de flambagem foram feitas análises de FTIR em variados tempos após a aplicação do tratamento, o objetivo é de verificar se há alguma alteração

nos grupos funcionais à medida que o tempo após a flambagem aumenta.

Figura 21 - Diagrama de amostragem do ensaio de FTIR.



Fonte: Autora (2016).

3.2.2 Caracterização das propriedades mecânicas

A caracterização das propriedades mecânicas foi realizada através das seguintes técnicas de caracterização: resistência à aderência por quadrilhagem e resistência à lavagem sob alta pressão.

3.2.2.1 Resistência à aderência por quadrilhagem

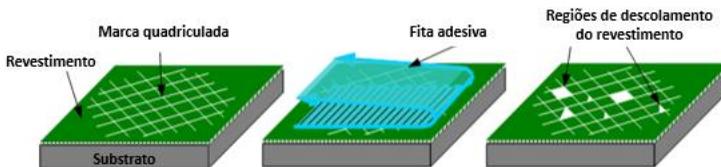
O método da quadrilhagem é frequentemente utilizado na indústria para a avaliação de aderência de revestimentos de pintura tanto para substratos poliméricos quanto metálicos.

A norma DIN EN ISO 2409, especifica um método de ensaio para avaliar a resistência de revestimentos de pintura quanto a desprendimento do revestimento de seus substratos. Para isto, uma marca quadriculada por incisão foi realizada de maneira a atingir o substrato da amostra. A propriedade determinada por este método empírico depende, entre outras, da aderência da camada superior com a

camada inferior e assim até o substrato (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD, 2013).

O ensaio foi realizado sobre a peça pintada. Foi utilizada uma ferramenta cortante para fazer as incisões horizontal e vertical, com espaçamento fixo entre as lâminas, formando um quadriculado de pelo menos seis incisões em cada direção, com espaçamento constante. Após este procedimento foi feita a limpeza para retirar o revestimento desprendido durante as incisões, aplicou-se uma fita adesiva que foi retirada de uma única vez formando um ângulo próximo de 60°. Foi utilizada uma fita adesiva da 3M com Scotch 2525 com adesão ao aço de 75 N/100 mm e resistência a tração de 858 N/100 mm. A figura 22 ilustra o método através de um esquema da realização de um ensaio de resistência à aderência por quadrilhagem.

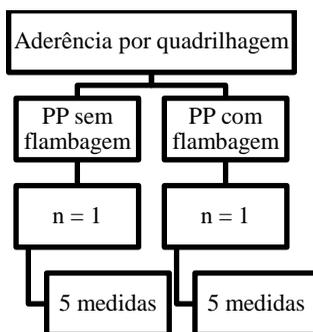
Figura 22 – Esquema da realização de um ensaio de resistência à aderência por quadrilhagem.



Fonte: Adaptado de KOPELIOVICH (2014).

O ensaio foi realizado após sete dias da aplicação e cura da tinta, pois durante este período ainda acontecem reações químicas nas camadas do revestimento. O teste de resistência a aderência por quadrilhagem avalia os ganhos em termos de aderência de tinta para o substrato após o tratamento de flambagem. Assim, foram avaliadas apenas amostras com e sem tratamento de flambagem após a pintura. A figura 23 mostra o diagrama utilizado para a amostragem do ensaio de aderência por quadrilhagem.

Figura 23 - Diagrama de amostragem do ensaio de aderência por quadrilhagem.



Fonte: Autora (2016).

3.2.2.2 Resistência à lavagem sob alta pressão

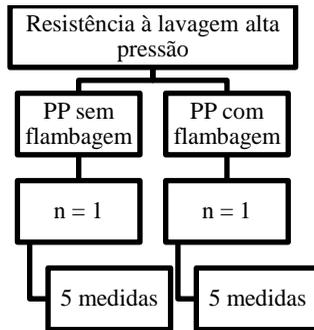
O ensaio consiste em submeter um revestimento de pintura, com ou sem incisões, à ação de um lavador a jato de alta pressão. Tem como objetivo verificar se o revestimento apresentará descolamento do substrato ou não.

O ensaio é realizado a temperatura ambiente e os parâmetros do lavador a jato de alta pressão devem ser os seguintes: pressão de 65 bar \pm 2 bar, temperatura de 70°C \pm 10°C, distância entre o bico e o corpo de prova de 100 mm \pm 5 mm, vazão de 70 l/h e o eixo do bico deve ser perpendicular à zona a ser ensaiada.

O ensaio foi realizado após sete dias da aplicação e cura da tinta, pois durante este período ainda acontecem reações químicas nas camadas do revestimento, com o objetivo de verificar se o revestimento apresenta descolamento do substrato ou não. Para isto, o ensaio foi realizado a temperatura ambiente e os parâmetros do lavador a jato de alta pressão foram os mesmos preconizados para o ensaio.

Assim como o teste de aderência à quadrilhagem, o teste de resistência à lavagem à alta pressão também avalia os ganhos em termos de aderência de tinta para o substrato após o tratamento de flambagem, entretanto este é um teste mais agressivo. Foram avaliadas apenas amostras com e sem tratamento de flambagem após a pintura. A figura 24 apresenta um diagrama de amostragem do ensaio de resistência à lavagem à alta pressão.

Figura 24 - Diagrama de amostragem do ensaio resistência à lavagem à alta pressão.



Fonte: Autora (2016).

As imagens obtidas das amostras após o teste de resistência à lavagem à alta pressão foram analisadas utilizando o software de domínio público Image J, desenvolvido por Wayne Rasband do Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIO DYNE INKS

A molhabilidade (tensão de superfície) das amostras foi verificada através do ensaio Dyne Inks, no qual foram utilizadas canetas com líquido tenso ativo com diferentes níveis de tensão de superfície. A tensão de superfície foi avaliada em dois estágios, PP antes do tratamento de flambagem e após o tratamento de flambagem.

O teste Dyne Inks realizado na amostra sem tratamento de flambagem, figura 25, mostra que o traço identificado como B, 38 dines, é o que apresentou o comportamento mais homogêneo. Ao analisar os resultados obtidos, segundo a metodologia Dyne Inks, é possível verificar que os traços A e C são pontilhadas, ou seja, o substrato possui uma tensão superficial diferente daquela do líquido utilizado, respectivamente 36 e 40 dines. Assim, é possível inferir que a tensão superficial do PP, antes do tratamento de flambagem, foi de 38 dines/cm².

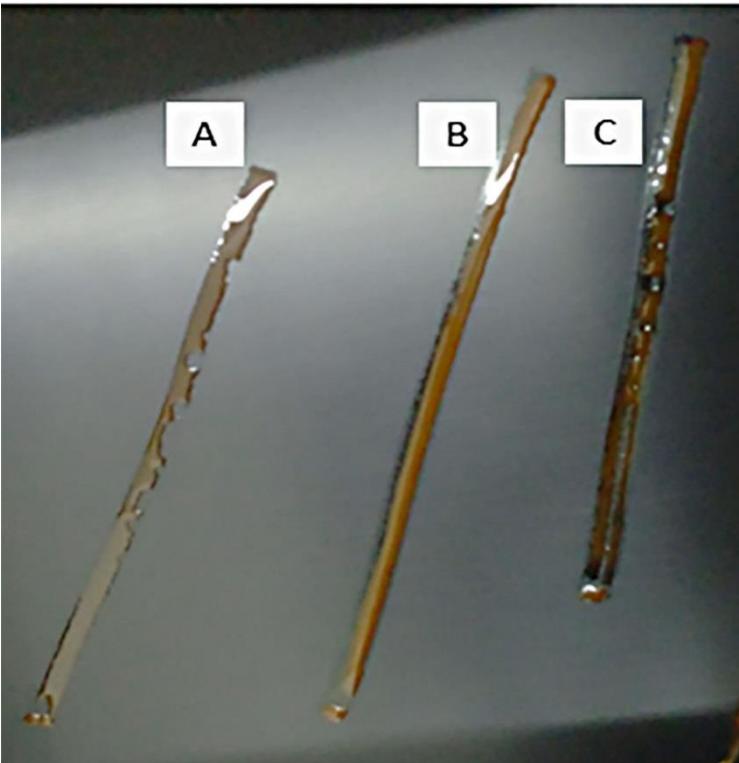
A tensão superficial foi avaliada após os dois tratamentos de flambagem, nos quais variou-se somente a velocidade de flambagem. A figura 26 apresenta os resultados de tensão superficial após o tratamento com velocidade de 650 mm/s, verifica-se que o filme de 46 dines (traço A) permanece contínuo enquanto o de 48 dines (traço B) apresenta descontinuidades. A tensão superficial do PP, após o tratamento com velocidade 650 mm/s, portanto, foi de 46 dines/cm². Se compararmos este valor com a tensão superficial do PP antes do tratamento, 38 dines/cm², comprova-se a eficácia do tratamento de flambagem no aumento da tensão superficial, que neste caso foi de 8 dines/cm².

Após o tratamento de flambagem, com velocidade de 925 mm/s, a tensão superficial foi controlada, como pode ser observado na figura 27, o filme que permaneceu contínuo foi o de 48 dines (traço A), assim a tensão superficial para o PP, após este tratamento, foi de 48 dines/cm², um ganho de 10 dines/cm² em relação ao PP antes do tratamento de flambagem.

Ao variar a velocidade de flambagem, fixando a distância de flambagem e a razão ar/gás, verificou-se que entre as duas velocidades analisadas, 650 mm/s (figura 26) e 925 mm/s (figura 27), a amostra tratada com velocidade superior apresentou um ganho nos valores de tensão superficial mais elevados do que a amostra tratada com velocidade mais baixa.

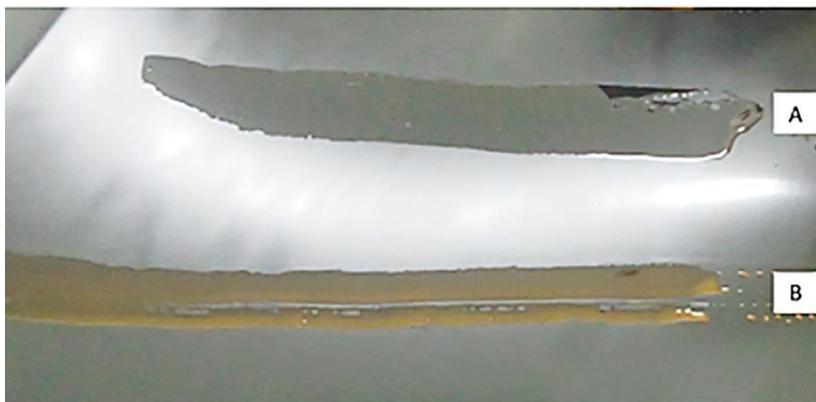
Farris et al. (2010) mediram os valores de tensão de superfície para poliolefinas em diferentes misturas ar/gás e velocidades de flambagem e foram encontrados valores que variam entre 40 a 52 dines/cm², apresentando ganhos entre 15 à 30% na tensão de superfície dependendo do tratamento aplicado. Esses resultados estão de acordo com os encontrados nesta pesquisa.

Figura 25 - Resultados do teste Dyne Inks na amostra de PP sem tratamento de flambagem. As canetas com líquidos tenso-ativo foram utilizadas em (A) - 36 dines, (B) - 38 dines e (C) - 40 dines.



Fonte: Autora (2016).

Figura 26 - Resultados do teste Dyne Inks após o tratamento de flambagem velocidade 650 mm/seg, (A) 46 dines e (B) 48 dines.



Fonte: Autora (2016).

Figura 27 - Resultado do teste Dyne Inks após o tratamento de flambagem velocidade 925 mm/seg, (A) - 48 dines e (B) - 50 dines.



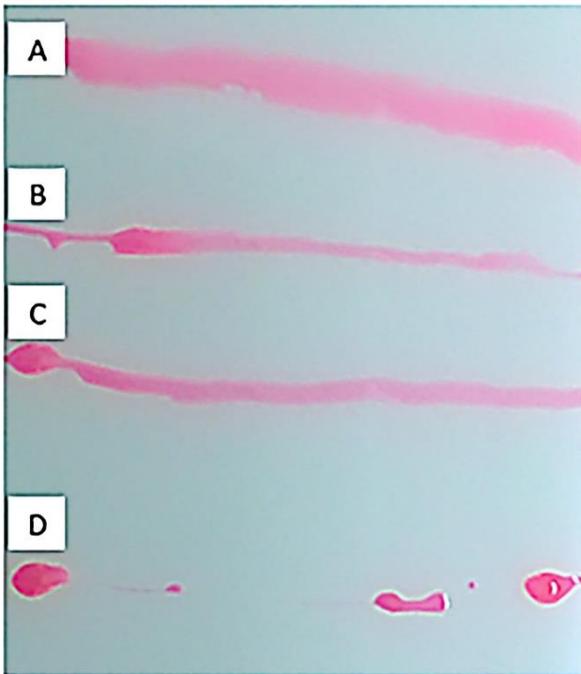
Fonte: Autora (2017).

O teste Dyne Inks foi aplicado à amostra de ABS sem flambagem. Foram utilizadas canetas com líquidos tenso ativos entre 54 e 48 dines/cm². O filme que permanece intacto após os 3 segundos de

aplicação é o de 48 dines (traço A). Os filmes com líquido de tensão mais elevadas apresentaram descontinuidades, figura 28, determinando assim a tensão superficial do ABS sem tratamento de flambagem em 48 dines/cm². Este valor é igual ao valor obtido para o PP após o tratamento de flambagem a 925mm/s.

A amostra após aplicação de primer teve sua tensão superficial controlada pelo teste Dyne Inks, na figura 29, o filme de tinta que permanece intacto é de 52 dines (traço A), os filmes com tensão de 50 e 48 dines apresentam descontinuidades. Assim, aferimos que a tensão superficial para o primer é de 52 dines/cm².

Figura 28 - Resultado do teste Dyne Inks para ABS; (A) - 48 dines, (B) - 50 dines, (C) - 52 dines e (D) - 54 dines.



Fonte: Autora (2017).

Figura 29 - Resultado do teste Dyne Inks para Primer; (A) - 52 dines, (B) - 50 dines e (C) - 48 dines.



Fonte: Autora (2017).

Através da avaliação simples e rápida da tensão de superfície, por meio do ensaio Dyne Inks, foi possível comprovar a eficácia do tratamento de flambagem para o aumento da tensão superficial do PP. Portanto, ensaio Dyne Inks é uma ferramenta prática para controlar essa propriedade do substrato, uma vez que permite determinar a tensão superficial mínima que o substrato deve atingir para garantir uma boa aderência ao revestimento a ser aplicado.

Foram atingidos ganhos da ordem de 20% para tratamento com velocidade de 650 mm/s e 25% para velocidade de 925 mm/s. O tratamento com velocidade de 925mm/s gerou maiores ganhos de tensão de superfície. A tensão de superfície do PP após flambagem é próxima a do ABS sem tratamento de flambagem em 48 dines/cm².

4.2 ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com dois líquidos, água deionizada e diiodometano. A partir dos valores de ângulo de contato obtidos para os dois líquidos foi possível calcular, através do *software DROP Image Advanced*, a energia de superfície segundo metodologia harmônica e geométrica.

Na Tabela 3 apresenta-se os resultados de ângulo de contato medidos com água deionizada para os diferentes substratos ensaiados. A amostra denominada PP após flambagem foi analisada após 72h do tratamento. Pelos resultados apresentados pode-se confirmar que após 72h do tratamento por flambagem os ganhos provenientes do tratamento não estão mais presentes na amostra. Os valores de ângulo de contato encontrados para o PP antes do tratamento de flambagem, $86,22^\circ \pm 1,86^\circ$, são um pouco mais baixos aos encontrados na literatura. Farris et al. (2010) encontraram valores da ordem de $103^\circ \pm 2,5^\circ$ para o PP sem tratamento de flambagem. Entretanto, ainda são valores bastante elevados, característicos de uma superfície com baixa molhabilidade, pode-se observar o comportamento da gota de água deionizada mostrada na figura 30, sobre os substratos de PP antes da flambagem e do primer, que é possível ver claramente que substratos com ângulo de contato menor apresentam uma molhabilidade melhor devido ao espalhamento da gota sobre uma maior superfície.

O ângulo de contato foi medido para dois outros materiais, ABS e Primer, com o objetivo de verificar se os mesmos apresentam valores próximos de ângulo de contato, quando medidos com água deionizada. Isto devido ao fato de o ABS não necessitar de um tratamento de ativação de superfície quando pintado, pois apresenta bons resultados de adesão à pintura no estado natural. As medidas comprovam que o ângulo de contato médio para o ABS é menor que o do PP sem tratamento e bastante próximo ao do primer. O que indica que o primer apresenta boa molhabilidade na superfície do ABS.

O ângulo de contato para a amostra de PP após 72h do tratamento de flambagem apresentou uma diferença da ordem de 10° em relação ao PP antes da flambagem quando medido com água deionizada conforme Tabela 3, entretanto, quando medido com diodometano, Tabela 4, esta diferença é da ordem de 1° , este comportamento pode ser uma característica da medição do ângulo de contato com líquidos polares que pode ressaltar as diferenças em superfícies apolares, pois ao analisar as duas tabelas notou-se que o comportamento do ângulo de contato varia dependendo do líquido com o qual é medido.

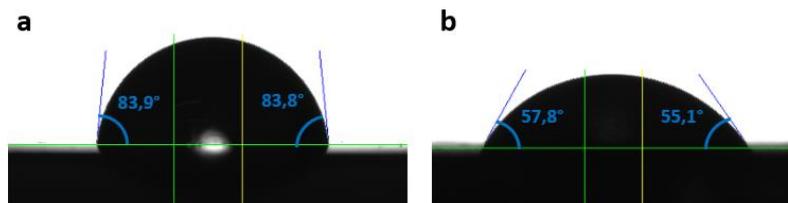
O ângulo de contato foi medido com dois líquidos para que fosse possível calcular a energia de superfície, que para ser calculado segundo as teorias geométrica e harmônica necessita de dois líquidos com características diferentes.

Tabela 3 - Ângulo de contato para os diferentes substratos medidos com água deionizada.

	ABS	PP Antes Flambagem	PP Após Flambagem	Primer
Ponto 1	$79,49^\circ \pm 0,07^\circ$	$83,72^\circ \pm 0,08^\circ$	$93,05^\circ \pm 0,05^\circ$	$60,25^\circ \pm 1,81^\circ$
Ponto 2	$69,20^\circ \pm 0,07^\circ$	$84,32^\circ \pm 0,28^\circ$	$98,55^\circ \pm 0,34^\circ$	$56,79^\circ \pm 1,29^\circ$
Ponto 3	$60,94^\circ \pm 0,07^\circ$	$86,38^\circ \pm 0,76^\circ$	$100,27^\circ \pm 0,12^\circ$	$59,36^\circ \pm 1,18^\circ$
Ponto 4	$59,02^\circ \pm 0,09^\circ$	$87,76^\circ \pm 0,84^\circ$	$95,20^\circ \pm 0,82^\circ$	$65,60^\circ \pm 3,64^\circ$
Ponto 5	$57,66^\circ \pm 0,05^\circ$	$88,89^\circ \pm 0,43^\circ$	$91,90^\circ \pm 0,98^\circ$	$64,50^\circ \pm 0,39^\circ$
Ponto 6	$61,56^\circ \pm 0,08^\circ$	$86,64^\circ \pm 0,54^\circ$	$97,68^\circ \pm 0,23^\circ$	$51,79^\circ \pm 1,56^\circ$
Ponto 7	$68,02^\circ \pm 0,06^\circ$	$83,16^\circ \pm 0,11^\circ$	$98,27^\circ \pm 0,19^\circ$	$51,04^\circ \pm 1,19^\circ$
Ponto 8	$66,97^\circ \pm 0,09^\circ$	$86,27^\circ \pm 0,21^\circ$	$97,19^\circ \pm 0,03^\circ$	$56,31^\circ \pm 3,36^\circ$
Ponto 9	$66,09^\circ \pm 0,15^\circ$	$87,26^\circ \pm 0,35^\circ$	$94,63^\circ \pm 0,07^\circ$	$62,08^\circ \pm 1,83^\circ$
Ponto 10	$72,47^\circ \pm 0,08^\circ$	$87,75^\circ \pm 0,23^\circ$	$91,50^\circ \pm 0,05^\circ$	$52,16^\circ \pm 2,16^\circ$
Média	$67,72^\circ \pm 0,75^\circ$	$86,21^\circ \pm 0,19^\circ$	$95,82^\circ \pm 0,29^\circ$	$57,99^\circ \pm 0,54^\circ$

Fonte: Autora (2017).

Figura 30 - Imagem do goniômetro para gota de água deionizada sobre superfície: a) PP antes da flambagem b) Primer.



Fonte: Autora (2017).

O ângulo de contato foi medido também com diodometano, os valores encontrados foram utilizados para calcular a energia de superfície dos substratos analisados e estão apresentados na Tabela 4. Para o ângulo de contato medido com o diodometano não foram encontradas grandes diferenças entre os substratos com exceção do ABS que apresentou valores bastante baixos para o ângulo de contato.

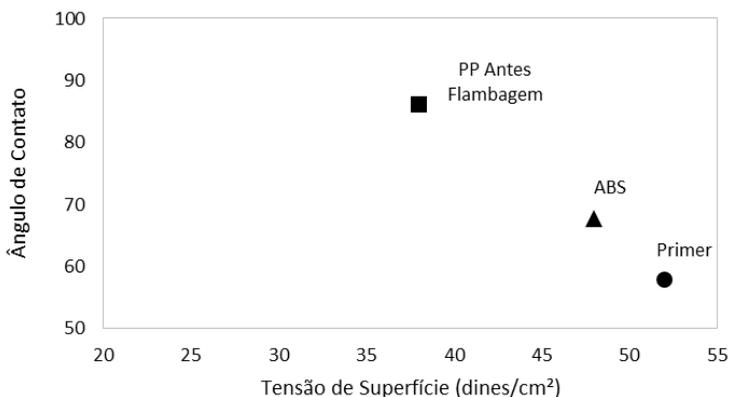
Tabela 4 - Ângulo de contato para os diferentes substratos medidos com diodometano.

	ABS	PP Antes Flambagem	PP Após Flambagem	Primer
Ponto 1	21,81° ± 0,06°	56,26° ± 0,05°	51,93° ± 0,05°	54,81° ± 0,03°
Ponto 2	20,49° ± 0,06°	53,28° ± 0,04°	55,55° ± 0,05°	50,64° ± 0,05°
Ponto 3	21,34° ± 0,05°	54,41° ± 0,03°	62,10° ± 0,00°	55,94° ± 0,05°
Ponto 4	22,93° ± 0,05°	54,91° ± 0,03°	56,11° ± 0,03°	54,00° ± 0,05°
Ponto 5	23,28° ± 0,04°	53,49° ± 0,03°	59,11° ± 0,06°	55,81° ± 0,03°
Ponto 6	21,41° ± 0,06°	56,60° ± 0,00°	64,46° ± 0,05°	52,22° ± 0,04°
Ponto 7	21,99° ± 0,07°	58,82° ± 0,04°	57,20° ± 0,00°	53,96° ± 0,05°
Ponto 8	34,17° ± 0,13°	55,80° ± 0,09°	49,29° ± 0,03°	55,80° ± 0,00°
Ponto 9	27,54° ± 0,10°	53,82° ± 0,04°	50,69° ± 0,03°	47,38° ± 0,04°
Ponto 10	26,53° ± 0,07°	56,44° ± 0,05°	56,27° ± 0,05°	46,06° ± 0,05°
Média	24,15° ± 0,40°	55,39° ± 0,16°	56,27° ± 0,46°	52,66° ± 0,34°

Fonte: Autora (2017).

Na figura 31 vemos a relação entre o ângulo de contato, medido com água deionizada, e a tensão de superfície controlada pelo teste Dyne Ink, como esperado, quanto maior a tensão superficial menor o ângulo de contato medido. Para comprovar este comportamento, mais medições devem realizadas a fim de buscar uma relação matemática entre as duas propriedades. Para esta análise não foram utilizados os valores de ângulo de contato da amostra de PP após 72h do tratamento de flambagem, pois a mesma não teve sua tensão superficial verificada pelo método Dynner Ink.

Figura 31 - Relação entre o ângulo de contato, água deionizada, e a tensão superficial (dines/cm²).



Fonte: Autora (2017).

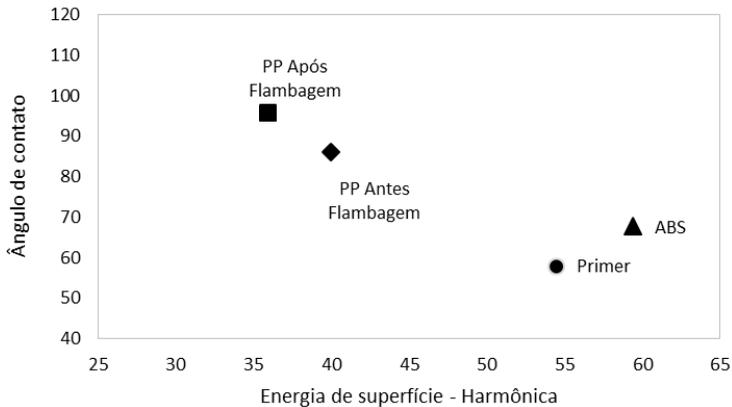
Os valores de energia de superfície calculados pelo software DROP Image Advanced são apresentados na Tabela 5. Para o cálculo da energia de superfície pelos métodos harmônico e geométrico é necessário utilizar os valores de ângulo de contato de dois líquidos, neste trabalho, água deionizada e diodometano. Conforme esperado, os substratos que apresentaram ângulos de contato mais baixos são os que apresentam maiores valores de energia de superfície (harmônico), esta relação pode ser verificada na figura 32. Utilizou-se a teoria harmônica por ser a mais indicada para superfícies poliméricas.

Tabela 5- Energia de superfície para os diferentes substratos calculados pelo software DROP Image Advanced.

	ABS	PP Antes Flambagem	PP Após Flambagem	Primer
Harmônico	59,38 ± 0,37	39,96 ± 0,10	35,89 ± 0,22	54,45 ± 0,30
Geométrico	53,07 ± 0,33	34,39 ± 0,10	31,63 ± 0,23	49,23 ± 0,34

Fonte: Autora (2017).

Figura 32 - Relação entre ângulo de contato e energia de superfície (harmônico).



Fonte: Autora (2017).

Na análise realizada as duas amostras de PP apresentaram valores bastante próximos de energia de superfície, isto se deve ao fato de a amostra com tratamento de flambagem ter sido analisada 72h após a aplicação do tratamento, comprovando assim que o tratamento de flambagem perde seu efeito ao longo da passagem do tempo. As amostras de ABS e primer apresentam valores de energia de superfície bastante próximos, o que confirma a não necessidade de pré-tratamento de flambagem para este material.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA

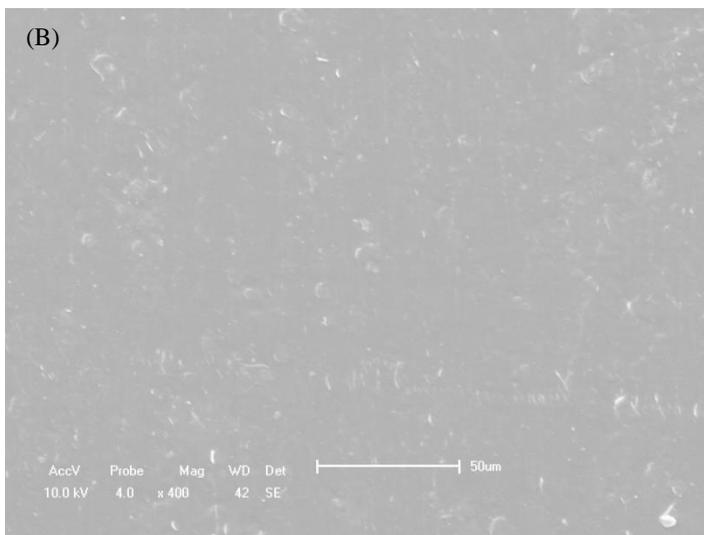
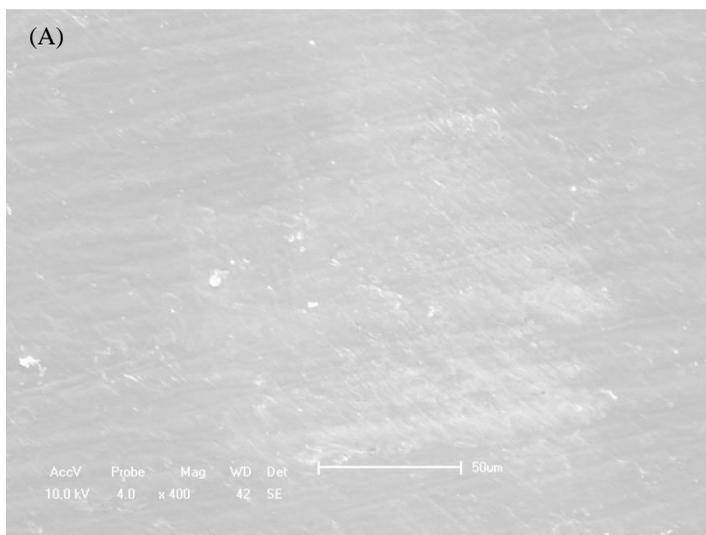
As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com objetivo de verificar a alteração na rugosidade das amostras. Para isto foram analisadas amostras de PP com e sem tratamento de flambagem.

Mazzola; Bemporad e Carassiti (2011) encontraram variações na morfologia das amostras após flambagem quando observado no MEV a um aumento de 20.000 ×. Farris et al. (2010) analisaram amostras com diferentes rugosidades iniciais e observaram redução na rugosidade, embora menos significativo para as amostras com rugosidade inicial menor.

Ao analisar as micrografias obtidas por MEV percebe-se diferenças morfológicas na superfície das amostras com e sem o tratamento de flambagem, conforme pode ser observado nas figuras 33 e 34. As alterações são mais evidentes nas micrografias com ampliação 1.000 ×, figura 34. Pode-se perceber maior porosidade nas amostras sem tratamento figura 34 (A), enquanto que na figura 34 (B), amostra que recebeu o tratamento de flambagem, observa-se uma superfície mais homogênea.

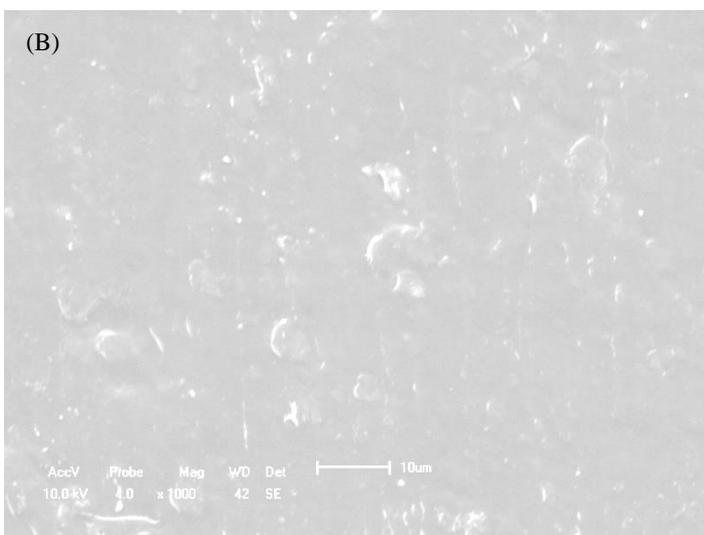
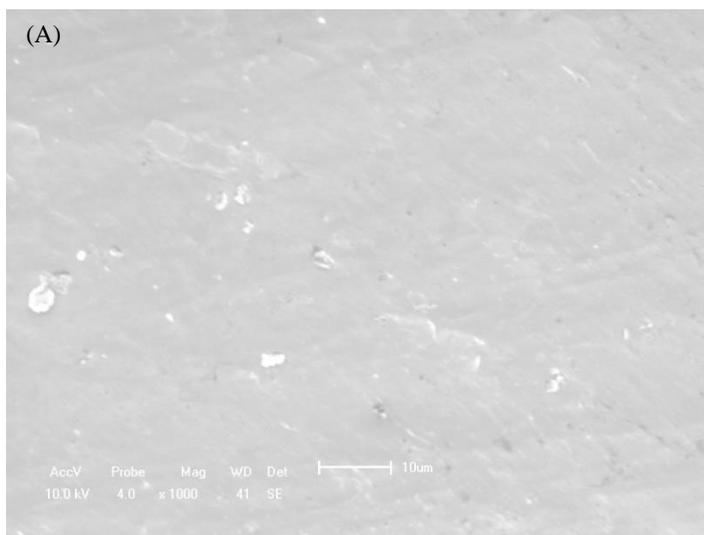
Considerando as análises apresentadas por Farris et al. (2010), que para amostras totalmente lisas a redução de rugosidade não foi muito acentuada, pode ser feito um paralelo com as amostras analisadas neste estudo, em que peças são injetadas em um molde sem textura, ou seja, extremamente liso. Este fato justifica não ter sido observado uma mudança muito significativa na morfologia das amostras sem e com tratamento de flambagem. Outro fator a ser considerado é que o equipamento utilizado para as análises microscópicas não permitiu obter imagens com qualidade e ampliação necessárias para analisar com mais detalhes as alterações morfológicas das amostras.

Figura 33 - Micrografias obtidas do MEV. Em (A) - PP sem flambagem e em (B) - PP com flambagem. Ampliação de 400 \times .



Fonte: Autora (2017).

Figura 34 - Micrografias obtidas do MEV. Em (A) - PP sem flambagem e em (B) - PP com flambagem. Ampliação de 1000 ×:



Fonte: Autora (2017).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

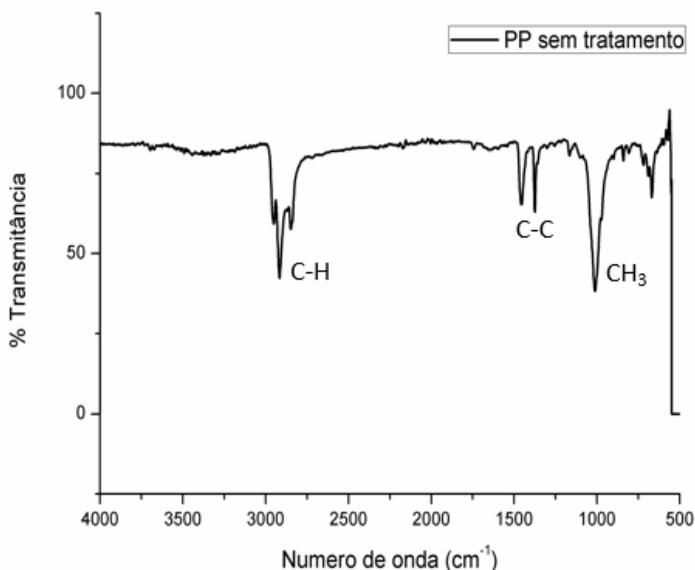
As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em amostras sem tratamento de flambagem e com tratamento de flambagem. A amostra sem tratamento foi verificada uma vez e foram medidos três pontos na mesma amostra. As amostras com o tratamento de flambagem foram verificadas em diferentes tempos após o tratamento e foram medidos três pontos em cada amostra.

Ao realizar este tipo de amostragem espera-se verificar quais grupos funcionais são formados pelo tratamento de flambagem e como eles atuam na adesão do primer ao substrato de PP. Farris et al. (2010) apresentam que no tratamento do PP foi comprovado que grande parte do oxigênio adicionado pelo tratamento de flambagem está na forma de grupos hidroxila, aproximadamente de 20 a 30% e outros grupos que também são criados como: carboxila e carbonila. Espera-se encontrar estes grupos nas amostras após o tratamento de flambagem.

Ao analisar as amostras em diferentes tempos após o tratamento de flambagem buscou-se verificar se há uma redução nos grupos criados para justificar, desta forma, o fato de o tratamento de flambagem ser recomendado para utilização em até duas horas após a sua aplicação.

A amostra de PP sem tratamento de flambagem foi tomada como base para as análises sobre o efeito do tratamento da flambagem. No espectro que se refere a amostra de PP sem tratamento, conforme figura 35, identificam-se das bandas em aproximadamente 1000, 1500 e 3000 cm^{-1} , que indicam os grupos, $-\text{CH}_3$, C-C e C-H, respectivamente.

Figura 35 - Espectro FTIR amostra PP sem tratamento.

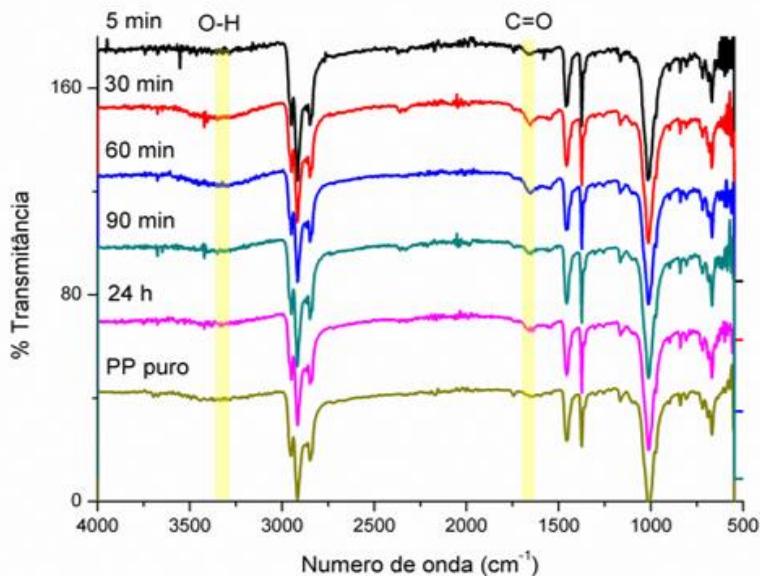


Fonte: Autora (2016).

Após o tratamento de flambagem os espectros indicam a formação de novos grupos funcionais em razão do aparecimento de novas bandas no PP, conforme pode ser observado na figura 36, localizadas nos espectros próximos de 1600 [C=O] e 3200 [O-H]. É possível notar que o grupo carbonila [C=O] aparece com mais intensidade nas amostras até 60 minutos após o tratamento. Para a amostra analisada após 24 horas do tratamento a presença deste grupo não é tão pronunciada na análise do FTIR.

Wanke et al. (2012) observaram o mesmo comportamento para amostras de PP tratadas por plasma. Entretanto, a avaliação realizada no estudo de Wanke foi em dois momentos, 0 dias e após 14 dias do tratamento. Neste último, as bandas referentes aos grupos criados haviam praticamente desaparecido. O envelhecimento de superfícies modificadas pode ser explicado pela migração de espécies da superfície para o interior da peça, rearranjo do polímero modificado.

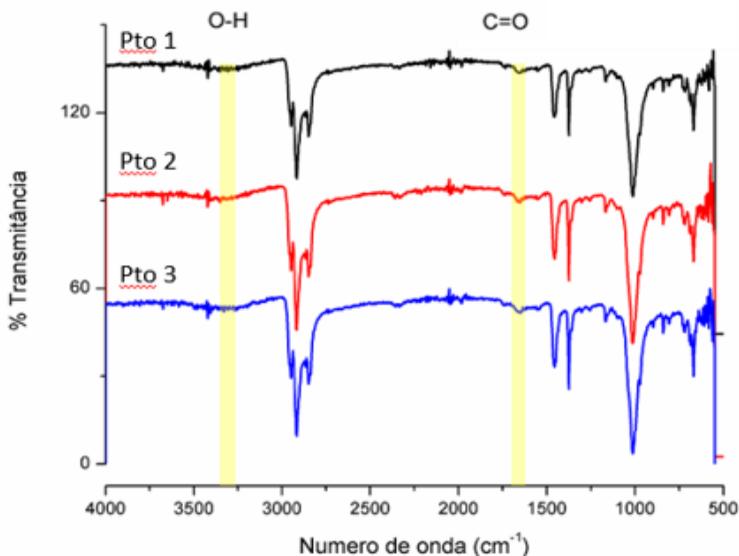
Figura 36 - Espectro FTIR de amostra de PP com tratamento de flambagem.



Fonte: Autora (2016).

As amostras com tratamento de flambagem foram medidas três vezes em pontos diferentes da amostra e não se notou variações nos espectros presentes, conforme figura 37.

Figura 37 - Espectro FTIR amostra PP com tratamento de flambagem, diferentes medidas.



Fonte: Autora (2016).

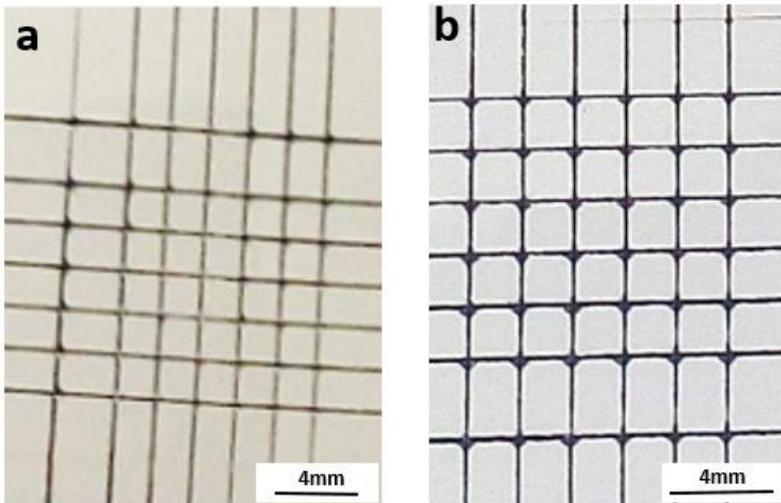
As análises de FTIR apresentaram a formação de novos grupos funcionais para a amostra de PP após o tratamento de flambagem, os grupos criados foram carbonila [C=O] e hidroxila [O-H]. A formação destes grupos comprova a teoria de que o tratamento de flambagem se baseia na oxidação da superfície do substrato, ou seja, inclusão de oxigênio, para a formação de novos grupos polares, aumentando assim a tensão de superfície do substrato. Os resultados obtidos estão em coerência com outros estudos realizados sobre o tratamento de flambagem.

Verificamos que a presença de grupos funcionais está relacionada ao tempo de tratamento, ou seja, para as amostras analisadas em até 60 minutos após o tratamento de flambagem verifica-se a formação de dois grupos funcionais. Entretanto, para a mostra analisada após 24 horas da realização do tratamento de flambagem não é possível notar a formação do grupo carbonila quando comparamos com o espectro do PP puro, comprovando assim que o tratamento tem um tempo de vida útil.

4.5 RESISTÊNCIA À ADERÊNCIA POR QUADRILHAGEM

Os testes de resistência à aderência por quadrilhagem foram aplicados nas amostras após pintura para amostras que sofreram e que não sofreram o tratamento por flambagem. Os resultados são apresentados na figura 38, sendo possível identificar que nos resultados de aderência apresentados pela amostra sem o tratamento de flambagem, nas regiões de cruzamento entre as linhas horizontais e verticais ocorre um pequeno descolamento do revestimento. Este efeito não é observado para a amostra com tratamento de flambagem.

Figura 38 - Resistência à aderência por quadrilhagem. (a) PP com tratamento de flambagem, (b) PP sem tratamento de flambagem.



Fonte: Autora (2016).

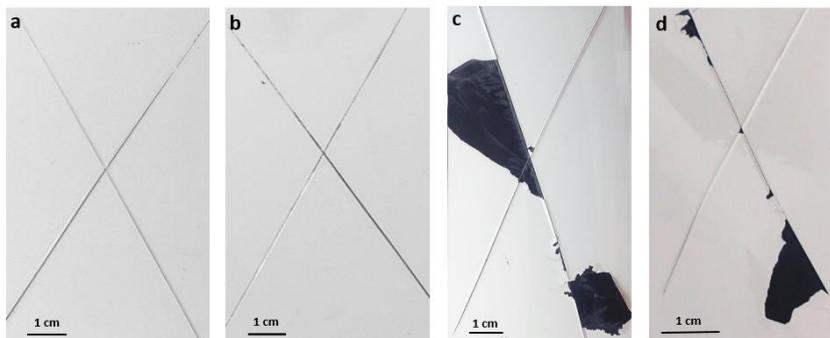
4.6 RESISTÊNCIA À LAVAGEM SOB ALTA PRESSÃO

O teste de resistência à lavagem sob alta pressão avalia a adesividade do revestimento ao substrato polimérico. Devido à utilização de um jato de água pressurizado, este é um método de ensaio mais severo que o ensaio de resistência a aderência por quadrilhagem.

As amostras de PP que sofreram o tratamento de flambagem apresentaram um bom resultado de adesão entre revestimento e substrato, ou seja, não houve descolamento do revestimento após a aplicação do teste, como pode ser observado na figura 39 itens a e b. As

amostras de PP que não sofreram o tratamento de flambagem apresentaram uma perda significativa do revestimento ao final do teste. Este comportamento é devido à baixa energia de superfície do PP que não proporciona adesividade suficiente para o revestimento no quando em seu estado natural.

Figura 39 - Resistência à lavagem à alta pressão. PP com tratamento de flambagem (a, b); PP sem tratamento de flambagem (c, d).



Fonte: Autora (2017).

As imagens feitas das amostras após o teste de resistência à lavagem à alta pressão foram tratadas com o *software Image J*, através do qual foi possível obter o valor da área em que ocorreu o descolamento do revestimento, assim pode-se analisar os resultados deste teste de forma quantitativa.

A área de descolamento do revestimento encontrada para as amostras está apresentada na Tabela 6. Considerando a área retangular do ensaio de 60cm², foi calculado o percentual de descolamento do revestimento. Como verificado pelas imagens as amostras que não sofreram o tratamento de flambagem apresentaram valores significativos de área onde ocorreu o descolamento do revestimento, chegando a atingir o valor de 11,64 cm² para uma amostra, o que representa uma perda de revestimento da ordem de 20% da área analisada. As demais amostras avaliadas apresentaram valores bastante próximos da ordem de 1,5 cm² de descolamento. As amostras que sofreram o tratamento de flambagem não apresentaram descolamento do revestimento. Os valores apresentados são referentes as marcas em X efetuadas nas amostras conforme procedimento de teste. A pequena variação que encontramos

pode ser explicada pela dificuldade do software em identificar a marcação em X realizada nas amostras.

Tabela 6 - Área de descolamento do revestimento para resistência à lavagem à alta pressão.

	Área (cm²)	Área percentual de descolamento
PP com tratamento – medida 1	0,19	0%
PP com tratamento – medida 2	0,23	0%
PP com tratamento – medida 3	0,16	0%
PP com tratamento – medida 4	0	0%
PP com tratamento – medida 5	0	0%
PP sem tratamento – medida 1	11,64	19%
PP sem tratamento – medida 2	1,51	3%
PP sem tratamento – medida 3	1,48	2%
PP sem tratamento – medida 4	1,32	2%
PP sem tratamento – medida 5	1,21	2%

Fonte: Autora (2017).

5 CONCLUSÃO

Ao estudar a influência do tratamento de superfície por flambagem em substratos de polipropileno para as melhorias das propriedades de adesão verificou-se inicialmente que o tratamento de flambagem busca melhorar a energia de superfície de um sólido através de um processo de oxidação. O mecanismo de atuação da flambagem é a oxidação da superfície e inclusão de novos grupos funcionais com características polares afim de aumentar a tensão superficial e promover pontos de ancoragem para o revestimento a ser aplicado.

As análises de FTIR comprovaram que o tratamento de flambagem é capaz de introduzir novos grupos funcionais na superfície do substrato através da oxidação. Nas análises realizadas neste trabalho identificou-se a formação de grupos hidroxila e carbonila após a flambagem do PP. Também foi possível comprovar a influência do tempo após tratamento nas modificações realizadas na superfície do polímero, após 60 minutos de tratamento a banda referente a formação do grupo hidroxila já não estava mais presente nas amostras tratadas. Sendo assim, é de extrema importância que as análises que tenham por objetivo caracterizar as alterações químicas provadas pelo tratamento de flambagem sejam realizadas em até 60 minutos após a aplicação do tratamento.

No que diz respeito ao aspecto morfológico do PP, as análises de MEV apresentaram diferenças leves na morfologia entre as amostras de PP com e sem tratamento de flambagem, especialmente em relação a porosidade das amostras. Comprovou-se que o tratamento de flambagem altera a morfologia do material. Entretanto, nas análises realizadas esse comportamento não foi tão acentuado como encontrado por outros autores.

O tratamento de flambagem se mostrou eficaz na melhoria da molhabilidade do PP, o que foi verificado pelo aumento da tensão de superfície das amostras que sofreram o tratamento, atingindo um ganho na ordem de 10 dines/cm² para o tratamento com velocidade de flambagem de 925 mm/seg.

A eficácia do tratamento de flambagem foi comprovada através do ensaio mecânico de resistência a lavagem a alta pressão, no qual comprovou-se que amostras de PP sem o tratamento de flambagem apresentam um grande descolamento do revestimento de pintura, chegando próximo à 20% da área. O ensaio de aderência por quadrilhagem apresentou o mesmo comportamento, mas em uma escala mais reduzida.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo desenvolvido foi possível destacar algumas questões para trabalhos futuros, que se encontram listadas a seguir:

- Realizar uma análise mais detalhada da influência dos parâmetros de processo de flambagem na tensão de superfície após o tratamento.
- Avaliar a durabilidade dos tratamentos de superfície realizados neste estudo, isto é, o intervalo de tempo mais adequado entre o tratamento e a aplicação do revestimento. Com base na redução dos grupos funcionais criados pelo tratamento
- Analisar a rugosidade antes e depois do tratamento de flambagem, bem como a influência desta na aderência do revestimento.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*; A Wiley-Interscience Publication, 6ª ed., New York. 1997.

AWAJAA, F.; MICHAEL GILBERT, M; KELLYA,G.; BRONWYN FOX, B.; PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*. v. 34 p. 948-968, 2009.

BABA, E. M.; CANSOY, C. E.; ZAYIM, E. O. Optical and wettability properties of polymers with varying surface energies. *Applied Surface Science* v. 350 p. 115–120, 2015.

CHASHMEJAHANBIN, M.R.; SALIMI, A.; LANGROUDI, A. E. The study of the coating adhesion on PP surface modified indifferent plasma/acrylic acid solution. *International Journal of Adhesion & Adhesives* v. 49 p. 44-50, 2014.

CORRADINI, P.; GUERRA, G.; CAVALLO, L. Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereo control of Old Ziegler-Natta Catalysts? *Acc. Chem. Res.* v. 37, p. 231-241, 2004.

DYNE TESTING. Dyne Pens, *Surface Energy Test Pens, Surface Tension Test Pens*. 2012. Disponível em <http://www.dynetesting.com/wp-content/uploads/2012/05/Dyne-Pens-Surface-Energy-Test-Pens-Surface-Tension-Test-Pens.pdf> . Acessado em 24/05/2016.

EISSMANN AUTOMOTIVE GROUP. *Flame-welding Robots*. 2015. Disponível em <http://adp.epubxp.com/i/467575-mar-2015/20>. Acessado em 24/05/2016.

ETIENNE, B. *Guide Théorique sur la Technique de Flammage pour pieces plastiques avant peinture*. Document Base Métier Ingénierie Renault, 2011.

EUROPEAN VIRTUAL INSTITUTE FOR SPECIATION ANALYSIS (EVISA). *Instrument Database*: Shimadzu Corporation - Superscan SSX-550 SEM-EDX. Disponível em <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Shimadzu->

Corporation/Superscan-SSX550SEMEDX-;i1318. Acessado em 18/01/2017.

FARRIS, S; POZZOLI, S; BIAGIONI, P; DUÓ, L; MANCINELLI, S; PIERGIOVANNI, L. The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review, *Polymer*, v.51, p. 3591-3605, 2010.

GALEMBECK, F. Superfícies de polietileno, suas características e sua adesão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.34, p. 34-38. 1991.

HINTZE-BRÜNING, H.; BORGHOLTE, H. Coating of untreated polypropylene with halogen free aqueous materials, *Progress in Organic Coatings*, v.40, p. 49-54. 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD. *ISO 2409: Paints and varnishes - Cross-cut test*. Brussels, 2013.

_____. *ISO 8296: Plastics - Film and sheeting - Determination of wetting tension*. Geneva, 2003.

KAULING, A.P. *Modificação da superfície do polipropileno por imersão em plasma de baixa energia*. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Programa de Pós-graduação em Materiais. 2009.

KOPELIOVICH, D. *Adhesion tests*. 2014. Disponível em http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=adhesion_tests. Acessado em 24 maio de 2016.

LIMA, P. M.; SANTOS, J. C. C. - *Efeito da flambagem do polipropileno na aderência de tintas e tensão superficial do polímero*. In: Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, RN, 2015.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 174-183, jun. 2008.

MADDAH, A. H.; Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*, v. 6, p. 1-11, 2016.

MAZZOLA, L.; BEMPORAD, E.; CARASSITI, F. Flame treatment on plastic: A new surface free energy statistical prediction model and characterization of treated surfaces. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 2148-2158, 2011.

RYNTZ, R. A. Coating adhesion to low surface free energy substrates. *Progress in Organic Coatings*. v. 25, p. 73-83, 1994.

RYNTZ, R. A.; YANEF, P. V. *Coatings of polymers and plastics*. New York: Marcel Dekker, INC., 2003. 371 p.

SZETEIOVÁ, K. *Automotive materials: plastics in automotive markets today*. Institute of Production Technologies, Machine Technologies and Materials, Faculty of Material Science and Technology in Trnava, Slovak University of Technology Bratislava. 2010.

THE DENT DOC. 2012. Disponível em http://www.thedentdoc.com/dentdoc_alert.htm. Acessado em 04/06/2016.

WANKE, H.C.; BARBOSA, L. G.; HÜBNER, J. V. M.; HOROWITZ, F.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B. Recuperação hidrofóbica de polipropileno tratado por VUV ou Plasma. *Polímeros*, v. 22, n. 2, p. 158-163, 2012.

WILLIAMS, D. F.; ABEL, M.L.; GRANT, E.; WATTS, J. F. Flame Treatment of Polypropylene: A Study by Electron and Ion Spectroscopies. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 63, p. 26-33, 2015

ZHAO, Q.; LIU, Y.; WANG, C.; WANG, S.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 17, p. 4858-4865, set. 2005.