



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

SELMA APARECIDA LOPES

**PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE INTRODUZIDAS POR
PLASMA DE RÁDIO FREQUÊNCIA (RF), DESCARGA
CORONA E *SPIN-COATING* NOS POLÍMEROS: PVDF, PDMS
e KAPTON**

**SURFACE PROPERTIES INTRODUCED BY RADIO
FREQUENCY (RF) PLASMA, CORONA DISCHARGE AND
SPIN-COATING IN POLYMERS: PVDF, PDMS and KAPTON**

CAMPINAS

2017

SELMA APARECIDA LOPES

**PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE INTRODUZIDAS POR
PLASMA DE RÁDIO FREQUÊNCIA (RF), DESCARGA
CORONA E *SPIN-COATING* NOS POLÍMEROS: PVDF, PDMS
e KAPTON**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Thesis PhD presented to the Faculty of Chemical Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor.

Orientador: PROF. DR. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado, defendida pela aluna Selma Aparecida Lopes, e orientada pelo prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L881p Lopes, Selma Aparecida, 1974-
Propriedades de superfície introduzidas por plasma de Rádio Frequência (RF), descarga corona e spin-coating nos polímeros : PVDF, PDMS e kapton / Selma Aparecida Lopes. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Tratamento de superfícies. 2. Polifluoretos. 3. Poliimidas. 4. Rádio frequência. I. Campos, João Sinézio de Carvalho, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Propriedades de superfície introduzidas por plasma de Rádio Frequência (RF), descarga corona e spin-coating nos polímeros: PVDF, PDMS e kapton

Palavras-chave em inglês:

Surface treatment

Polyfluorides

Polyimides

Radio frequency

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

João Sinézio de Carvalho Campos [Orientador]

Júlio Roberto Bartoli

José Alexandre Diniz

Alexandre Antunes Ribeiro

Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

Data de defesa: 05-12-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Selma Aparecida Lopes e aprovada em 05 de dezembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

DEMBio/FEQ/UNICAMP - Campinas - SP

Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli (Titular)

DEMBio/FEQ/UNICAMP - Campinas - SP

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Titular)

CCS/FEECC/UNICAMP - Campinas - SP

Prof. Dr. Alexandre Antunes Ribeiro (Titular)

INT/DIPCM/LATEP – Rio de Janeiro - SP

Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha (Titular)

DCET/UNIFESP - Diadema – SP

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e ao meu marido Ricardo, pelo amor, apoio e compreensão que foram imprescindíveis na superação dos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus por estar sempre presente em minha vida.

Ao professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela amizade, confiança e orientação neste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, do Departamento Engenharia de Materiais e Bioprocessos (DEMBio), pela oportunidade profissional e colaboração na realização deste trabalho.

Ao pesquisador Ângelo Gobbi e à técnica Maria Helena O. Piazzetta do Laboratório Nacional de Nanotecnologia/CNPEN, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por conceder o uso do equipamento de plasma por Rádio Frequência (RF) e *spin-coating*.

À equipe de técnicos do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC), pertencente a Unicamp, pelas análises físicas e químicas das amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliimida (kapton).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudo concedida.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente”

Roger Von Oech

RESUMO

Os polímeros polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (kapton) e polidimetilsiloxano (PDMS), possuem aplicações como, dispositivos eletrônicos, membrana de separação, produção de cateteres e tubos de drenagem. No entanto, apresentam baixa hidrofiliabilidade e energia livre de superfície com propriedades adesivas relativamente fracas, limitando assim suas aplicações. Para ampliar a gama de aplicações dos polímeros, foi proposto neste trabalho, o tratamento de superfície com o objetivo de promover a adesão entre as superfícies poliméricas. Os polímeros PVDF e PDMS são inertes quimicamente, atóxicos e biocompatíveis e com o uso de sistemas microfluídicos, são fortes candidatos na produção de microcanais de PDMS recoberto com filme de PDVF, com aplicações nas áreas biológicas, médicas e controle ambiental. O kapton, devido as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, pode ser utilizado na substituição do substrato (vidro), na produção da célula fotovoltaica. Foram utilizadas as técnicas de modificação de superfície por descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*. Todos os tratamentos de superfície operam sem a necessidade de agentes químicos, minimizando a geração de resíduos. As condições e parâmetros para cada técnica foram avaliadas, para otimização dos tratamentos. As amostras após os tratamentos de superfície foram submetidas às técnicas de caracterização: medidas de ângulo de contato (método da gota séssil), espectrometria em infravermelho (FTIR/ATR), microscopia eletrônica exploratória (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raios-X (DRX), teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*). Foi realizado também, o cálculo da energia livre de superfície. Estas análises têm por objetivo caracterizar a superfície do material em relação a molhabilidade e energia livre de superfície, formação de grupos polares, alterações morfológicas e comportamento de volume. Pela técnica de descarga corona foram obtidos os melhores resultados para a análise de ângulo de contato e estabilidade do tratamento, quando comparados ao tratamento de superfície realizado por plasma de RF e por *spin-coating*. A partir dos resultados obtidos para as amostras poliméricas, pôde-se concluir que os tratamentos de superfície promoveram aumento da hidrofiliabilidade, favorecendo a adesão química entre as superfícies tratadas, o que pode ampliar a gama de aplicação desses polímeros.

Palavras-chave: tratamento de superfície, polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (kapton), polidimetilsiloxano (PDMS), ângulo de contato, energia livre de superfície.

ABSTRACT

Polyvinylidene fluoride (PVDF), polyimide (kapton) and polydimethylsiloxane (PDMS) polymers have applications such as electronic devices, separation membrane, catheter production and drainage tubes. However, they exhibit low hydrophilicity and surface free energy with relatively weak adhesive properties, thus limiting their applications. To extend the range of applications of the polymers, it was proposed in this work, the surface treatment with the objective of promoting adhesion between the polymer surfaces. The PVDF and PDMS polymers are inert chemically, nontoxic and biocompatible and with the use of microfluidic systems, are strong candidates in the production of PDMS microchannels coated with PDVF film, with applications in the biological, medical and environmental control areas. The kapton, due to the mechanical, electrical and thermal properties, can be used to replace the substrate (glass), in the production of the photovoltaic cell. Surface modification techniques were used for corona discharge, RF plasma and spin-coating. All surface treatments operate without the need for chemical agents, minimizing waste generation. The conditions and parameters for each technique were evaluated for optimization of treatments. The samples after the surface treatments were submitted to the characterization techniques: contact angle measurements (sessile drop method), infrared spectrometry (FTIR/ATR), exploratory electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TGA), differential exploratory calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), peel adhesion test. The calculation of free surface energy was also performed. These analyzes aim to characterize the surface of the material in relation to wettability and surface free energy, formation of polar groups, morphological changes and volume behavior. By the corona discharge technique, the best results were obtained for contact angle analysis and treatment stability, when compared to the surface treatment performed by RF plasma and spin-coating. From the results obtained for the polymer samples, it was possible to conclude that the surface treatments promoted an increase in the hydrophilicity, favoring the chemical adhesion between the treated surfaces, which can extend the application range of these polymers.

Key-Words: surface treatment, polyvinylidene fluoride (PVDF), polyimide (kapton), polydimethylsilane (PDMS), contact angle, surface free energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Áreas envolvidas no estudo da adesão (GASPARIN, 2011).....	30
Figura 2.2. (a) Topografia de uma superfície e (b) secção transversal, da rugosidade de um material (PEIXOTO, 2009).....	31
Figura 2.3. Falhas nas juntas (a) adesiva, (b) coesiva e (c) partículas ejetadas (adaptado de GASPARIN, 2011).....	34
Figura 2.4. Mecanismo de adesão por adsorção física entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).....	35
Figura 2.5. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).....	36
Figura 2.6. Mecanismo de adesão química entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).....	36
Figura 2.7. Mecanismo de adesão por interdifusão entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).....	37
Figura 2.8. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).....	38
Figura 2.9. Sistema de descarga corona fio-plano de corrente alternada (alta tensão elétrica) (LOPES, 2012).....	42
Figura 2.10. Esquema do mecanismo de oxidação superficial durante o tratamento corona do polipropileno (PP). Fonte: Adaptado de SELLIN (2002).....	43
Figura 2.11. Esquema de funcionamento do equipamento de plasma RF (LOPES, 2012).....	45
Figura 2.12. Coloração dos gases nas atmosferas de: (a) oxigênio (O ₂), (b) nitrogênio (N ₂) e (c) argônio (Ar). Cortesia do LNNano/CNPEN – LNLS.....	46
Figura 2.13. Deposição de filmes finos pela técnica de <i>spin-coating</i> , (a) deposição do filme, (b) <i>spin-coating</i> e (c) secagem do solvente (HELLSTROM, 2007).....	47

Figura 2.14. Estrutura química da (a) poliimida, (b) cadeia linear e (c) cadeia contendo grupos aromáticos (VANHERCK <i>et al.</i> , 2013).....	48
Figura 2.15. Grupos funcionais do (a) poli(ácido âmico (PAA) e (b) poliimida (PI) (FERREIRA, 2014).....	49
Figura 2.16. Síntese da poliimida (PI) ou kapton, a partir do poli(ácido âmico) (VANHERCK <i>et al.</i> , 2013).....	50
Figura 2.17. Estrutura química do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (GREGORIO e CAPITAO, 2000).....	52
Figura 2.18. (a) estrutura microscópica típica dos esferulitos e (b) direção do crescimento das lamelas do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (CAMPOS, 1990).....	53
Figura 2.19. Fases estruturais do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (a) alfa (α), (b) beta (β) e (c) gama (γ) (GONZAGA, 2014).....	54
Figura 2.20. Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases estruturais α (alfa), β (beta), γ (gama) e δ (sigma) do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (RIBEIRO, 2003).....	55
Figura 2.21. Estrutura química do polidimetilsiloxano (PDMS) (SCHNEIDER <i>et al.</i> , 2008).....	59
Figura 2.22. Kit com o elastômero polidimetilsiloxano (PDMS) (a) e o agente de cura (Sylgard184 [®] / Dow Corning) (b) (MOREIRA, 2013).....	61
Figura 2.23. Equipamento Goniômetro Tanteq Cam-Micro (LOPES, 2012).....	64
Figura 2.24. Superfície hidrofílica e hidrofóbica (KARMANOV, 2000).....	65
Figura 2.25. Tensões interfaciais e o ângulo de contato, gerado entre uma gota e o substrato sólido, entre as fases sólido/líquido e vapor (LOPES, 2012).....	65
Figura 2.26. Determinação da tensão superficial crítica (γ_c), pelo método de Zisman (SENA, 2011).....	69
Figura 2.27. Espectro eletromagnético com as faixas de radiação (LOPES, 2012).....	73

Figura 2.28. Ilustração do termograma da perda de massa em função da temperatura (IVANOV, 2009).....	75
Figura 2.29. Variação da taxa de nucleação e de crescimento como função da temperatura de cristalização (CANEVAROLO, 2003).....	77
Figura 2.30. Curva da análise por DSC de fluxo de calor (J/Kg.K) em função da temperatura (°C) (LOPES, 2012).....	80
Figura 2.31. Esquema da parte interna do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (LOPES, 2012).....	81
Figura 2.32. Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B') (GASPARIN, 2011).....	82
Figura 2.33. Teste de adesão por descolamento (<i>peel adhesion test</i>), geometria das amostras do ensaio em T, onde: 1 é a área delimitada e 2 a direção que amostra será puxada (ISO 11339, 2003) (MORENT <i>et al.</i> , 2007).....	85
Figura 2.34. Tipos de juntas adesivas aplicadas na superfície, para o teste de cisalhamento (WU e ZHAO, 2013).....	86
Figura 2.35. Tipos falhas de juntas adesivas no teste de cisalhamento (<i>lap shear</i>), onde: (a) intralaminar, (b) interfacial e (c) fratura do material (SELLIN, 2002).....	86
Figura 3.1. Fluxograma das condições operacionais utilizadas no tratamento de superfície das amostras poliméricas.....	89
Figura 3.2. Sistema de descarga corona fio-plano (LOPES, 2012).....	91
Figura 3.3. Equipamento de plasma de rádio frequência (RF) Barrel Asher (LOPES, 2012).....	92
Figura 3.4. Esquema do equipamento de plasma RF (LOPES, 2012).....	93
Figura 3.5. (a) Equipamento <i>spin-coating</i> (<i>Spinner</i> Headway Research, modelo EC 101) e o suporte para amostra e (b) controlador de rotação (rpm) (RICCHI, 2013).....	94
Figura 3.6. Placa aquecedora (<i>Hot Plate Tecnal</i> , modelo TE – 018) (RICCHI, 2013).....	94

Figura 3.7. Posição de medida para cada amostra (LOPES, 2012).....	96
Figura 3.8. Equipamento dinamômetro (a) placa de aço rígida, (b) gancho metálico e (c) pino com rosca, construído pelo prof. João Sinézio de Carvalho.....	99
Figura 4.1. Difrátogramas obtidos pela análise de DRX, para as amostras de (a) polifluoreto de vinilideno (PVDF), (b) poliimida (kapton) e (c) polidimetilsiloxano (PDMS).....	103
Figura 4.2. Espectro obtido por FTIR/ATR, para a amostra sem tratamento de polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	105
Figura 4.3. Espectros de FTIR/ATR para as amostras sem tratamento de poliimida (kapton).....	105
Figura 4.4. Espectros de FTIR/ATR para as amostras sem tratamento de polidimetilsiloxano (PDMS).....	106
Figura 4.5. Espectros de FTIR/ATR para as amostras sem tratamento de PVDF, kapton e PDMS; superfície de adesão entre o kapton/PDMS e PVDF/PDMS após tratamento por descarga corona.....	107
Figura 4.6. Espectros de FTIR/ATR para as amostras sem tratamento de PVDF, kapton e PDMS; superfície de adesão entre o kapton/PDMS e PVDF/PDMS após tratamento por <i>spin-coating</i>	107
Figura 4.7. Ângulo de contato em função do tempo (min.) de tratamento por descarga corona, distância de 4 mm, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).....	109
Figura 4.8. Energia livre de superfície ente o sólido/vapor (γ_{SV}) (mN/m), em função do tempo de tratamento por descarga corona, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).....	115
Figura 4.9. Energia livre de superfície total, obtida pelo método de Wu (média harmônica), em função do tempo de tratamento por descarga corona, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).....	123

Figura 4.10. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de PVDF, (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.....	129
Figura 4.11. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de kapton, (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.....	131
Figura 4.12. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de PDMS (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.....	133
Figura 4.13. Curvas de DSC do pico de fusão (T _m), para as amostras sem tratamento de PVDF (a), PDMS (b) e kapton (c), em (A) e (B). Para as amostras de kapton/PDMS (d) e PVDF/PDMS (e), tratadas por descarga corona (A) e por <i>spin-coating</i> (B).....	134
Figura 4.14. Curvas de DSC do pico de cristalização (T _c), para as amostras sem tratamento de PVDF (a), PDMS (b) e kapton (c), em (A) e (B). Para as amostras de kapton/PDMS (d) e PVDF/PDMS (e), tratadas por descarga corona (A) e por <i>spin-coating</i> (B).....	136
Figura 4.15. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) para os polímeros sem tratamento de: (a) PVDF, (b) kapton e (c) PDMS.....	138
Figura 4.16. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) dos polímeros tratados por descarga corona: (a) PDMS/PVDF e (b) PDMS/kapton.....	141
Figura 4.17. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) dos polímeros tratados por <i>spin-coating</i> : (a) PDMS/PVDF e (b) PDMS/kapton.....	143
Figura 4.18. Micrografia das superfícies poliméricas sem tratamento, para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c). Ampliação de 1000 x das imagens.....	146
Figura 4.19. Micrografia das superfícies poliméricas, para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) tratadas por descarga corona no grupo (A) e tratadas por <i>spin-coating</i> no grupo (B). Ampliação de 1000 x das imagens.....	148
Figura 4.20. Micrografia da seção transversal das amostras poliméricas sem tratamento para as amostras de kapton (a) PDMS (b) e PVDF (c). Ampliação de 3000 x das imagens.....	149

Figura 4.21. Micrografia da seção transversal para as amostras de kapton **(a)**, PDMS **(b)** e PVDF **(c)** tratadas por descarga corona no grupo **(A)** e tratadas por *spin-coating* no grupo **(B)**. Ampliação de 3000 x das imagens.....150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação das fases do PVDF, com as respectivas células unitárias e os parâmetros de rede (ESTERLY, 2002).....	54
Tabela 2.2. As bandas de absorção no FTIR características de amostras de PVDF- α (GONZAGA, 2014).....	56
Tabela 2.3. As bandas de absorção no FTIR características de amostras de PVDF- β (GONZAGA, 2014).....	56
Tabela 2.4. Propriedades do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (CRUZ, 2013).....	57
Tabela 2.5. Propriedades térmica, elétrica e mecânica do PDMS (MOREIRA, 2013).....	60
Tabela 2.6. Tensão superficial crítica (γ_c) a 20°C, pelo método de Zisman (CARNEIRO, 2001).....	69
Tabela 2.7. Fatores instrumentais que afetam a curva de calorimetria diferencial exploratória (LUCAS <i>et al.</i> , 2001).....	76
Tabela 2.8. Propriedades térmicas dos polímeros (SELLIN, 1998; URAYAMA, 2000; ANJOS, 2006; URAYAMA, 2008; WANG <i>et al.</i> , 2009; COSTA <i>et al.</i> , 2009; NOHARA <i>et al.</i> , 2010; CRUZ, 2013; OLIVEIRA, 2016).....	78
Tabela 2.9. Ângulos de difração de raios-X (DRX), para PVDF (GONZAGA,2014).....	83
Tabela 4.1. Ângulo de contato de amostras poliméricas sem tratamento não higienizadas e após higienização.....	102
Tabela 4.2. Medidas do ângulo de contato, para as amostras tratadas por descarga corona.....	109
Tabela 4.3. Medidas do ângulo de contato, para as amostras tratadas por plasma de RF, nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.....	110
Tabela 4.4. Ângulo de contato das amostras sem tratamento e após o tratamento por <i>spin-coating</i>	112

Tabela 4.5. Energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}), obtido pelo método da Equação de Estado (γ_c), para as amostras tratadas por plasma de RF nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.....	116
Tabela 4.6. Energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}), obtido pelo método da equação de Estado para as amostras tratadas por <i>spin-coating</i>	117
Tabela 4.7. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para as amostras tratadas por descarga corona.....	118
Tabela 4.8. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para amostras tratadas por plasma de RF.....	119
Tabela 4.9. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para amostras tratadas por <i>spin-coating</i>	120
Tabela 4.10. Componente dispersiva (apolar) (γ_d) e componente polar (γ_p), obtido pelo método de Wu (média harmônica), para amostras tratadas por descarga corona.....	121
Tabela 4.11. Energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), obtido pelo método de Wu (média harmônica), para amostras tratadas por descarga corona.....	122
Tabela 4.12. Energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}) (mN/m), obtida pelo método de Wu (média Harmônica), para as amostras tratadas por plasma RF.....	124
Tabela 4.13. Energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), componente dispersiva e componente apolar (método de Wu), para as amostras tratadas por <i>spin-coating</i>	125
Tabela 4.14. Comparação entre os métodos Equação de Estado (EE), aproximação de Zisman (γ_c) e método de Wu (média harmônica).....	126
Tabela 4.15. Propriedades térmicas para as amostras poliméricas obtidas por DSC.....	128
Tabela 4.16. Picos de degradação térmica das amostras sem tratamento de PVDF, kapton e PDMS.....	137
Tabela 4.17. Picos de degradação térmica e perda de massa das amostras tratadas pelas técnicas de descarga corona e por <i>spin-coating</i> , para as amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton.....	139

Tabela 4.18. Teste de adesão por descolamento (<i>peel adhesion test</i>).....	144
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Argônio
ATR	Reflexão total atenuada
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais
CNPEN	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DBD	Descarga de barreira dielétrica
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-x
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EE	Equação de estado (mN/m)
ELS	Energia livre de superfície
FTIR	Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier e
ICDD	International center for diffraction data
LNLS	Laboratório de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LOC	<i>Lab-on-a-chip</i>
MEV	Microscopia de varredura eletrônica
N ₂	Nitrogênio
NBR	Norma Brasileira
NTPP	Não tecido de polipropileno
O ₂	Oxigênio
PDMS	Polidimetilsiloxano

PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PI	Poliimida
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
RF	Rádio Frequência
TGA	Análise termogravimétrica
TSC	Tensão superficial crítica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	corrente (Ampére)
E	densidade de energia (J/cm^2)
I_s	resposta do instrumento com a amostra
I_0	resposta do instrumento sem a amostra
T	transmitância
t	tempo (segundos)
T_c	temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
V	voltagem (volts - W)
S	área (cm^2)
ΔH	diferença de entalpia
ΔH_c	entalpia de cristalização (J/g)
ΔH_f	entalpia de fusão (J/g)
θ	ângulo de contato ($^{\circ}$)
γ_{LV}	tensão interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m)
γ_{LV}^d	componente dispersiva (apolar) (mN/m)
γ_{LV}^p	componente polar (mN/m)
γ_{SL}	tensão interfacial entre as fases sólido e líquido (mN/m)
γ_{SV}	tensão interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m)
$\gamma_{SV}^{\text{total}}$	energia livre de superfície total do polímero (mN/m)

γ_{SV}^d	componente dispersiva (apolar) (mN/m)
γ_{SV}^p	componente polar (mN/m)
γ_c	tensão superficial crítica (mN/m)
μA	micro ampère
min	minuto
MHz	mega hertz
mN/m	mili Newton/metro
mTorr	mili Torricelli

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 Considerações iniciais.....	26
1.2 Objetivos.....	28
1.2.1 Objetivos Específicos.....	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1 Adesão	30
2.2 Adesivos.....	33
2.3 Mecanismos de adesão.....	34
2.3.1 Adsorção física.....	35
2.3.2 Atração eletrostática.....	35
2.3.3 Química	36
2.3.4 Difusão	37
2.3.5 Mecânica	38
2.4 Trabalho de adesão	38
2.5 Técnicas para promover a adesão	41
2.5.1 Tratamento por descarga corona	41
2.5.2 Tratamento por plasma de Rádio Frequência.....	44
2.5.3 <i>Spin-coating</i>	47
2.6 Polímeros para promover a adesão	48
2.6.1 Poliimida (kapton).....	48
2.6.2 Polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	51
2.6.3 Poldimetilsiloxano (PDMS).....	59
2.7 Técnicas de caracterização dos polímeros	63
2.7.2 Energia livre de superfície.....	66
2.7.3 Determinação da energia livre de superfície	68

2.7.4 Espectroscopia de infravermelho	73
2.7.5 Análise termogravimétrica	75
2.7.6 Calorimetria diferencial exploratória	76
2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura	80
2.7.8 Difração de raios-X	82
3 MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.1 Materiais	88
3.2 Métodos	88
3.2.2 Preparação das amostras poliméricas	90
3.2.3 Tratamento por descarga corona	90
3.2.4 Tratamento por plasma de Radio Frequência (RF)	91
3.2.5 Tratamento por <i>spin-coating</i>	93
3.3 Caracterização	95
3.3.1 Difração de raios-X	95
3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	95
3.3.3 Ângulo de contato e energia livre de superfície	96
3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial	97
3.3.5 Análise termogravimétrica	98
3.3.6 Teste de adesão por descolamento	98
3.3.7 Morfologia de superfície e seção transversal	100
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1 Higienização das amostras	101
4.2 Difração de raios-X	102
4.3 Espectroscopia de infravermelho	104
4.4 Medidas de ângulo de contato	108
4.5 Energia livre de superfície	114

4.5.1 Equação de Estado (EE).....	114
4.5.2 Aproximação de Zisman (γ_c)	117
4.3.3 Método de Wu (média harmônica).....	121
4.3.4 Comparação entre os métodos analisados	126
4.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	128
4.7 Análise termogravimétrica.....	137
4.8 Teste de adesão por descolamento	144
4.9 Morfologia de superfície e seção transversal.....	145
5 CONCLUSÕES.....	152
6 TRABALHOS FUTUROS	155
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os materiais poliméricos estão sendo cada vez mais utilizados em diversas áreas por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétrica e óptica (MATA *et al.*, 2005; WENGUO *et al.*, 2013; PERALTA e FALCÃO, 2014).

Os polímeros polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (kapton) e polidimetilsiloxano (PDMS) possuem aplicações como, dispositivos eletrônicos, sensores e atuadores magnetoelétricos, membrana de separação, produção de cateteres e tubos de drenagem (OLIVEIRA, 2016; ZURKINDEN *et al.*, 2007; SCHNEIDER *et al.*, 2008). No entanto, a maioria dos polímeros possuem limitações quanto as suas propriedades de superfície, ficando muitas vezes impedidos de serem utilizados no campo da adesão, impressão, metalização e como materiais biocompatíveis (MAZZOLA *et al.*, 2010). Para ampliar a gama de aplicações dos polímeros foi proposto para este trabalho, o tratamento de superfície com o objetivo de promover a adesão entre as superfícies poliméricas.

O fenômeno da adesão é conhecido como uma série de interações interatômicas e moleculares decorrentes na interface entre duas superfícies (AWAJA *et al.*, 2009). A adesão se refere ao estado no qual dois materiais diferentes são mantidos juntos por um contato interfacial, provenientes de forças de Van der Waals, ligações de pontes de hidrogênio e atração eletrostática (MEYER, 1985; IWAKIRI *et al.*, 2005).

Para proporcionar a adesão entre as superfícies poliméricas é necessário tratar as amostras pelas técnicas de descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF) e *spin-coating* (PASCUAL *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2010; SAHU *et al.*, 2009). Estas técnicas incorporam grupos polares na superfície dos materiais, proporcionando a adesão entre as superfícies das amostras tratadas (FREITAS *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2009).

A descarga corona é obtida sob pressão atmosférica e provoca uma descarga elétrica contendo íons, elétrons, vento corona, moléculas excitadas e outros componentes, que interagem com o material introduzindo grupos polares na superfície (OWENS (a) (b), 1975; PASCUAL *et al.*, 2008). Os grupos polares como, carbonilas (C=O), ácidos carboxílicos (HOC=O), éster (C-O-C=O), hidroxilas (C-OH), peróxido (C-O-O) e carbonatos (OC(O)O), incorporados via mecanismo de oxidação superficial, propiciam melhora nas propriedades de

adesão e molhabilidade (BIRESAW, 2001; KWON, 2005). Trata-se de uma modificação estritamente superficial e obtida em curto espaço de tempo, tornando-os mais susceptíveis a coberturas, tintas e revestimentos (BRIGGS *et al.*, 1980). A descarga corona apresenta vantagens por tratar amostras rapidamente em condições ambientes (XU e LIU, 2003).

O plasma de Rádio Frequência (RF) é gerado utilizando uma variedade de gases (He, Ar, Kr, Ne, ar, NH₃, N₂, CO₂, O₂), por meio de corrente elétrica direta (aplicada entre eletrodos), rádio frequência ou fontes de energia de micro-ondas são formados em câmaras a baixa pressão (mTorr). A geometria da amostra, câmara, pressão, frequência, potência e atmosfera do gás utilizado, são os parâmetros definidos para a aplicação do tratamento por plasma de RF (YAMAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2010).

A técnica de tratamento por plasma de RF modifica apenas a camada superficial sem alterar o volume do material, devido ao baixo alcance de sua penetração atingindo 10 nm abaixo da superfície. Este tratamento promove a formação de micro rugosidades e a incorporação de grupos funcionais como: carbonilas (C=O), hidroxilas (-OH) e grupos amins (NH₂), proporcionando melhora nas propriedades de molhabilidade e adesão do material submetido a este tratamento (FREITAS *et al.*, 2006; BUBICZ *et al.*, 2009).

A modificação superficial polimérica exposta ao tratamento por plasma de RF ocorre através do impacto das espécies fortemente reativas do gás utilizado, com as moléculas superficiais do polímero, ocasionando reações químicas e modificando a composição da superfície da amostra (RÁHEL *et al.*, 2003). Estas interações podem promover quebras de ligações químicas na superfície do polímero, ocasionada pelo choque entre as espécies reativas do elemento como, oxigênio, argônio e nitrogênio (FREITAS *et al.*, 2006).

A técnica por *spin-coating* permite produzir filmes com espessuras variadas de acordo com a aplicação desejada. Alternando a velocidade de centrifugação e a viscosidade do fluido, permite reprodutibilidade da espessura das amostras, sendo um sistema operacional de fácil manutenção (SAHU *et al.*, 2009).

Os tratamentos de superfícies são métodos eficientes para modificar as características superficiais de filmes poliméricos. É uma alternativa eficiente, limpa e sem a geração de resíduos para ativar a superfície dos polímeros estudados neste trabalho (SAHU *et al.*, 2009; LOPES, 2012).

A adesão é dependente basicamente de duas propriedades de superfície, a molhabilidade e a energia livre de superfície, sendo seus valores muito baixos para os polímeros PVDF, kapton e PDMS (MAZZOLA *et al.*, 2010). O conceito para tais propriedades são melhores descritos na Revisão Bibliográfica.

As propriedades como rugosidade, polaridade e composição química de superfície também descrevem e explicam a adesão utilizando as técnicas de caracterização: medidas de ângulo de contato (método da gota séssil), espectrometria em infravermelho (FTIR/ATR), microscopia eletrônica exploratória (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*) e difração de raios-X (DRX). Foi realizado também, o cálculo da energia livre de superfície.

Na literatura não foram encontrados relatos de aplicações oriundas das combinações poliméricas, utilizando as técnicas de tratamento de superfície como descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*, para promover a adesão de superfícies poliméricas. Diante disso, o enfoque deste trabalho foi realizar o tratamento de superfície utilizando as técnicas mencionadas, com as aplicações poliméricas, para a produção de células fotovoltaicas e na área da microfluídica como, sensores gustativos e microbombas. Estas aplicações serão melhores descritas na Revisão Bibliográfica.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar os efeitos promovidos na superfície dos polímeros PVDF, kapton e PDMS após os tratamentos de superfície, utilizando as técnicas por descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*, com propósito de avaliar modificações de propriedades físico-químicas de superfície, compreendendo o tratamento para possíveis aplicações em células fotovoltaicas, microfabricação, onde se requer melhoria das propriedades de adesão destes polímeros.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Levantamento bibliográfico através de pesquisa de artigos, teses e livros;
- Obter filmes de PDMS, utilizando método de produção citado na literatura, para realizar o tratamento de superfície;

- Realizar a limpeza das amostras verificando-se os efeitos sobre sua propriedade de superfície através das estimativas de ângulo de contato, pelo método da gota séssil;
- Aplicar a técnica de descarga corona, *spin-coating* e plasma de RF, nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio sobre a superfície de amostras de PVDF, kapton e PDMS;
- O objetivo de realizar estes tratamentos nas amostras poliméricas é proporcionar a adesão de superfície entre a amostra de PDMS e PVDF (PDMS/PVDF), e amostra de PDMS e kapton (PDMS/kapton);
- Analisar as melhores condições de trabalho, através de testes preliminares considerando o tempo de tratamento e distância entre os eletrodos para a técnica de descarga corona; tempo e potência para o tratamento por plasma de RF e adequação da metodologia para a técnica por *spin-coating*;
- Caracterizar as amostras poliméricas antes e após os tratamentos de superfície, através das técnicas de medidas de ângulo de contato, energia livre de superfície, teste de adesão por descolagem (*peel adhesion test*), espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estimar valores de energia livre de superfície das amostras antes e após os tratamentos através do método de Wu (média harmônica), Equação de Estado (EE) e aproximação de Zisman (γ_c).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A realização deste trabalho requer o entendimento de algumas características básicas quanto aos polímeros, adesão, energia livre de superfície, técnicas de tratamento de superfície e caracterização polimérica. Desta forma, os tópicos que se seguem enfocam aspectos relevantes destes assuntos fundamentais.

2.1 Adesão

O estudo da adesão compreende uma área multidisciplinar e requer o entendimento de conceitos de diversas áreas da ciência e tecnologia (PACKHAM, 2005; BALDAN, 2012). A Figura 2.1, mostra um diagrama do envolvimento das áreas relevantes para melhor compressão deste fenômeno.

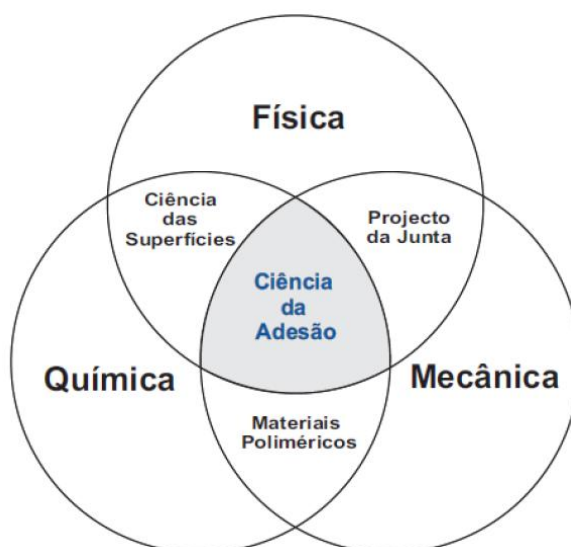


Figura 2.1. Áreas envolvidas no estudo da adesão (GASPARIN, 2011).

A palavra adesão tem origem do latim “*adhaerere*”, que significa “grudar em” (GASPARIN, 2011). Adesão é um fenômeno físico-químico que estuda o mecanismo de interação entre superfícies sólidas, que pode ser promovido por tratamentos de superfície oriundos de processos físicos, químicos e mecânicos (IWAKIRI *et al.*, 2005).

A Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907) define adesão como, “*o estado em que duas superfícies são unidas por forças interfaciais, as quais podem consistir de forças de valência ou forças de ancoramento mecânico ou ambas*”.

O termo adesão pode assumir significados distintos, como por exemplo, a força intermolecular atuante em uma interface ocasionando a adesão (fenômeno interfacial). E também pode ser empregado, na dissipação de energia necessária para se romper uma junta adesiva (GALEMBECK e GANDUR, 2001).

O mecanismo de adesão é o fenômeno que envolve forças interfaciais necessárias para manter duas superfícies unidas, sendo definida como a força de atração ou energia de ligação entre moléculas (MACEDO, 2008). A força interfacial pode ser mecânica (encaixe), eletrostática (cargas elétrica) e atração molecular (forças de valência) (VIEIRA, 2005). De acordo com MANO (1999), o conjunto de substrato-adesivo-substrato é exemplo de junta adesiva, e requer a adesão entre as interfaces do adesivo e do substrato, e também a coesão da camada do adesivo.

A adesão entre dois corpos ou substratos requer o conhecimento em relação à natureza química de seus constituintes, a reologia do meio, a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies (PACKHAM, 2005). A coesão é a união entre duas partes de um substrato, através das forças de valências primárias ou secundárias. A força de coesão de um adesivo polimérico depende do tamanho molecular, da organização macromolecular e da uniformidade supramolecular (MANO, 1999; VIEIRA, 2005).

As superfícies tratadas por processos químicos, físicos e mecânicos, quando observadas por microscopia de varredura eletrônica (MEV), apresentam superfícies compostas por irregularidades, ou seja, micro rugosidade ocasionadas durante o tratamento superficial (PEIXOTO, 2009). A Figura 2.2 (a), ilustra a topografia de uma superfície de um material após o tratamento e a Figura 2.2 (b) a seção transversal, constituídas de picos e vales distribuídos ao longo da seção, estas micro rugosidades, melhoram a adesão.

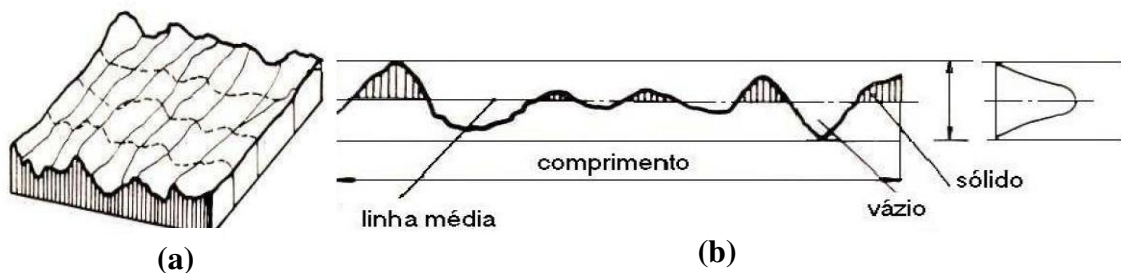


Figura 2.2. (a) Topografia de uma superfície e (b) secção transversal, da rugosidade de um material (PEIXOTO, 2009).

A adesão entre as superfícies metálicas pode ser explicada pela transferência de elétrons entre os substratos de contato. Uma grande quantidade de elétrons livres presentes nas superfícies entre metal-metal de contato pode ser compartilhada entre as superfícies sólidas (ZIMAN, 1963). Os elétrons não são ligados por uma estrutura rígida e considerando que a distância entre os dois substratos em contato é em torno de 1nm, portanto, podem mover-se entre as junções metálicas (PEIXOTO, 2009).

O mecanismo de adesão entre o metal-metal considera ligações como, covalente metálica, eletrostática e de Van der Waals. A adesão entre metais é também influenciada pela reatividade química ou eletropositividade do metal. O alumínio possui rede cristalina cúbica de face centrada com alto nível de atividade química e possui forte adesão, quando comparados a metais nobres. A adesão entre metais mostra-se eficiente, e na separação das junções, ocorre à transferência de metal de menor resistência para o metal de maior resistência mecânica (HIBBELER, 2004).

A energia coesiva do metal é duas ordens de grandeza maior que a energia do polímero, e também a superfície polimérica é geralmente apolar, o que dificulta a adesão entre os materiais. A adesão entre o metal-polímero é realizada através de tratamentos superficiais como, ataque químico, descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF), radiação gama, aplicação de luz ultravioleta (UV) e feixe de elétrons ou íons (PIHAN *et al.*, 2009).

A adesão após o tratamento de superfície, entre o substrato de tungstênio e o polímero politetrafluoretileno (teflon), é forte o suficiente para produzir a transferência do polímero para a superfície do metal, quando os dois substratos são separados. Os átomos do polímero estão ligados com os átomos da superfície do metal, isto ocorre independentemente da inércia do substrato do teflon. Muitos polímeros aderem a outros materiais através das forças de Van der Waals, como por exemplo as borrachas (KUPFER e WOLF, 2000; PEIXOTO, 2009).

A adesão entre polímero-polímero, por exemplo, a pintura de poliolefinas termoplásticas, como o polipropileno e o polietileno, são difíceis devido à baixa tensão superficial e baixa coesão entre as camadas superficiais do substrato. Para conseguir a adesão polimérica, também é utilizada os tratamentos de superfície, como citado para a adesão entre o metal-polímero (MANO, 1999). Estes tratamentos aumentam a energia livre de superfície e

a micro rugosidade do material, conseqüentemente melhorando a adesão (GALEMBECK e GANDUR, 2001).

2.2 Adesivos

Os adesivos são materiais que promovem a adesão entre dois substratos, através da ação de forças intermoleculares. No entanto, a adesão é o fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto que o adesivo promove a união entre os substratos (GALEMBECK e GANDUR, 2001).

Os adesivos (ligantes) podem ser de origem natural, semi-sintético e sintético. Os naturais são obtidos de fontes animais (peixes e ossos), vegetais (amido e goma arábica) e minerais (silicatos). Os semi-sintéticos são provenientes de produtos naturais, no entanto, passam por modificações químicas, como o nitrato de celulose e poliuretana (PU) com base de óleo de mamona. Os adesivos sintéticos são obtidos por reações de poliadição e policondensação. Como exemplo, podem ser citados os copolímeros acrílicos e PU (BALDAN, 2004).

Os adesivos podem ser classificados em permanentes e temporários e podem apresentar-se no estado fundido, solução e emulsão. Os permanentes mantêm dois substratos unidos, com alta resistência ao cisalhamento, à tensão e descascamento. Como exemplo, pode ser citado a adesão entre o metal-metal. Os adesivos temporários ou sensíveis à pressão unem temporariamente duas superfícies e não requer resistência significativa a esforços externos, porém devem apresentar pegajosidade, como por exemplo, fita adesiva, esparadrapos e rótulos (MANO, 1999).

A aderência dos adesivos é resultante da interação entre uma superfície sólida e uma segunda fase sólida, considerando o somatório das forças mecânicas, físicas e químicas que se sobrepõem e interagem umas com as outras (VIEIRA, 2005).

A função de um adesivo pode ser considerada estrutural ou não estrutural. Para um adesivo ser estrutural é necessário possuir resistência ao corte de 5 a 10 MPa, caso contrário é classificado como não estrutural. Os adesivos epóxico, epóxico híbrido e fenólico, são exemplos de adesivos estruturais (NETO, 2011).

Os adesivos podem ser avaliados pela aplicação e necessidade de cura. Um adesivo pode passar pelo processo de cura (secagem) através de: reação química, perda de

solvente ou água e arrefecimento. Em relação à composição química podem ser: termoplásticos, termoendurecíveis, elastômeros e híbridos. Os adesivos híbridos combinam um ou mais tipos de adesivos existentes, para melhorar a propriedade de adesão (NETO, 2011; GASPARIN, 2011).

As falhas ou descolagem dos substratos colados com adesivo ocorrem após aplicar uma tensão. Estas falhas podem ser coesivas, conforme mostrado na Figura 2.3 (a), e ocorrem no interior do adesivo. A falha adesiva ocorre na interface adesivo-aderente, mostrado na Figura 2.3 (b). A falha coesiva tem maior probabilidade de ocorrer, devido as forças de adesão por unidade de área serem maiores que a resistência à ruptura (GASPARIN, 2011). Na Figura 2.3 (c), as partículas ejetadas, representam fenômenos que ocorrem na separação da interface, como a emissão de Raios-X (CAMARA *et al.*, 2008).

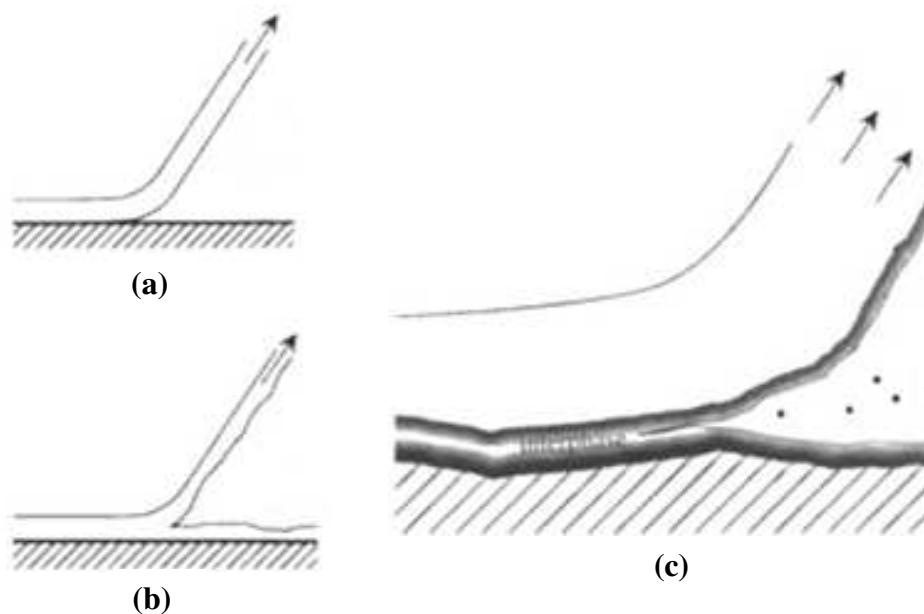


Figura 2.3. Falhas nas juntas (a) adesiva, (b) coesiva e (c) partículas ejetadas (adaptado de GASPARIN, 2011).

2.3 Mecanismos de adesão

Os principais mecanismos de adesão envolvem ligação física, química, difusão e mecânica. Estes mecanismos atuam em sistema individual ou em conjunto (COMYN, 2006). As ligações físicas envolvem forças de baixa energia como, forças de Van der Waals, interações entre dipolos e pontes de hidrogênio. A energia de ligação é de aproximadamente 8

a 16 kJ/mol e pode ser classificada como força de adsorção física e atração eletrostática (BALDAN, 2004).

2.3.1 Adsorção física

A adsorção física envolve forças de Van der Waals na interface do substrato adesivo, conforme apresentado na Figura 2.4 (COMYN, 2006). Esta força pode ser caracterizada por forças de Keeson (interação dipolo-dipolo), que surgem de moléculas com dipolos permanentes (LEITE *et al.*, 2012).

As forças de Debye (interação dipolo induzido) são promovidas por uma molécula com dipolo induzido a uma molécula vizinha por polarização. As forças de London (forças de dispersão) são obtidas a partir da formação de dipolos instantâneos, quando átomos ou moléculas com distribuição de cargas uniformes se aproximam (BALDAN, 2012).

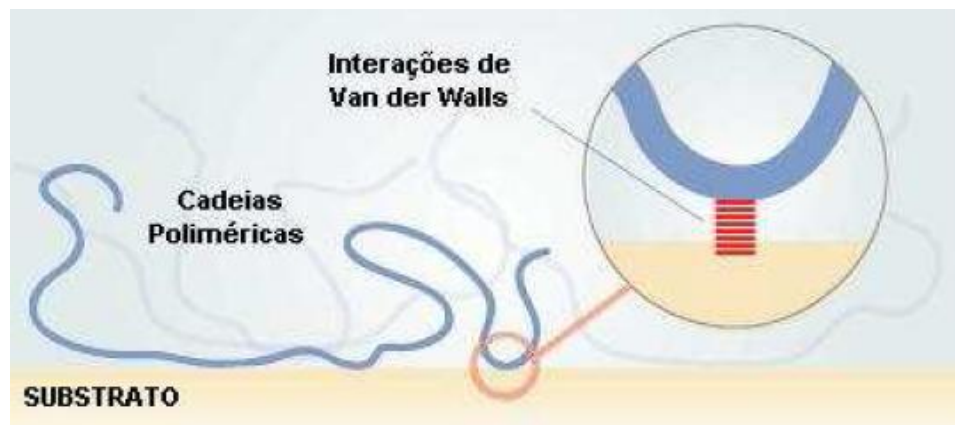


Figura 2.4. Mecanismo de adesão por adsorção física entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).

2.3.2 Atração eletrostática

A atração eletrostática ocorre na interface de um adesivo e um substrato com distintas cargas elétricas (BALDAN, 2004; COMYN, 2006). Estas cargas são atribuídas à transferência de elétrons através da interface, gerando cargas positivas e negativas entre as interfaces (MARK, 2007).

A Figura 2.5 mostra o mecanismo de atração eletrostática entre o substrato e o adesivo, onde os elétrons do adesivo polarizam a interface substrato-adesivo, criando deste modo uma atração elétrica (VIEIRA, 2005).

De acordo com Baldan (2012), devido o bom acabamento que os silanos (solvente adesivo) proporcionam em superfícies como vidro, sílica e alumina, podem ser utilizados em próteses dentárias e médicas, no acoplamento para aderir porcelana a um compósito e uma camada bio-inerte sobre implantes de titânio. No entanto, são menos eficazes em superfícies alcalinas como, magnésio, amianto e carbonato de cálcio.

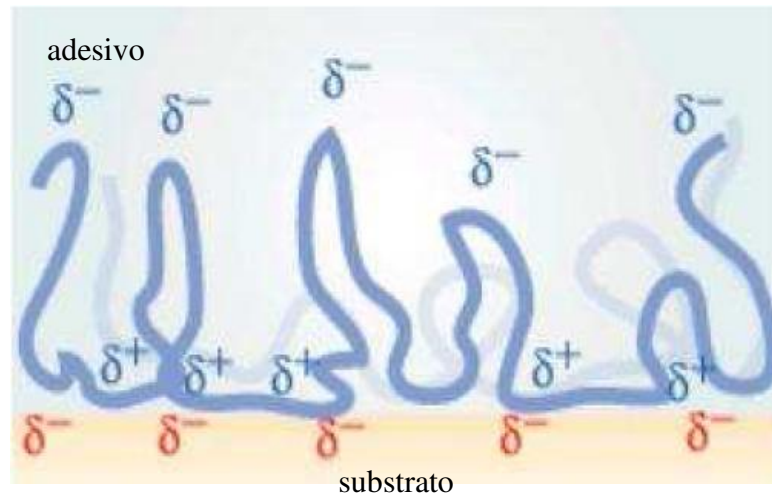


Figura 2.5. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).

2.3.3 Química

A adesão química ocorre pela formação de ligações covalentes, iônicas e pontes de hidrogênio, na interface entre o adesivo e o substrato, conforme ilustrado na Figura 2.6 (GALEMBECK e GANDUR, 2001; BALDAN, 2004).

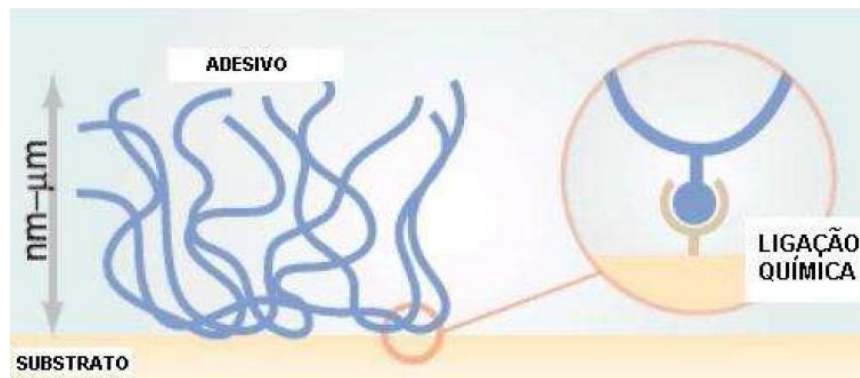


Figura 2.6. Mecanismo de adesão química entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).

Segundo BALDAN (2012), o uso de silano (SiH_4), um composto químico derivado do silício, é organofuncional e promove a adesão entre materiais poliméricos e inorgânicos. Sendo assim, é utilizado em sistemas que envolvem substratos de sílica, como exemplo, o substrato polimérico fibra de vidro. E também, na adesão, proveniente de ligações covalentes, em substratos contendo grupos isocianatos e grupos hidroxilas, presentes na estrutura química da celulose da madeira (VIEIRA, 2005).

2.3.4 Difusão

A afinidade entre as moléculas do adesivo e do substrato definem a extensão da adesão por difusão (BALDAN, 2004). A maioria dos adesivos são polímeros que possuem limitada compatibilidade com as moléculas do substrato, e conseqüentemente a camada de interdifusão é de 0,5 a 10 nm. Entretanto, nos casos onde o adesivo e o substrato são compatíveis, a camada de interdifusão atinge 10 μm de espessura (MARK, 2007).

A Figura 2.7 ilustra o mecanismo de adesão por interdifusão, em (a) se dá pela interpenetração das moléculas do adesivo e substrato e (b) o adesivo escoava entre os poros e projeções do substrato. Outro exemplo de adesão por difusão é entre superfícies de poliestireno com o solvente butanona. O solvente tem a função de reduzir a temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, enquanto ocorre a interdifusão (COMYN, 2006).

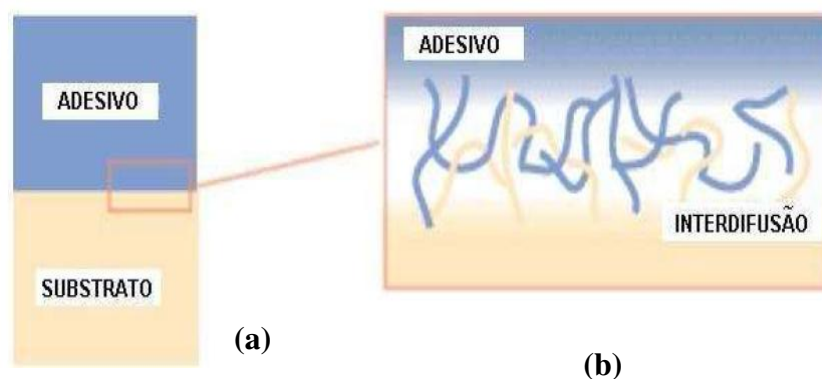


Figura 2.7. Mecanismo de adesão por interdifusão entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).

2.3.5 Mecânica

A ligação mecânica é definida considerando o mecanismo de ação do adesivo. De acordo com o ilustrado na Figura 2.8, ocorre quando a superfície do substrato é porosa, para que o adesivo ao ser aplicado escoe e após um tempo de cura, ocorra a solidificação do adesivo (BALDAN, 2004). Neste caso o adesivo possui a função de âncora mecânica.

O mecanismo de adesão por ligação mecânica contribui na adesão da madeira com materiais têxteis e papel (COMYN, 2006). Estes materiais possuem rugosidade na superfície e proporcionam ganchos mecânicos para a ancoragem da substância adesiva (GALEMBECK e GANDUR, 2001).



Figura 2.8. Mecanismo de adesão por forças eletrostáticas entre o adesivo e o substrato (VIEIRA, 2005).

De acordo com BALDAN (2004), materiais como metal e plástico, necessitam propiciar rugosidade na superfície, para melhorar a aderência entre estes materiais. A rugosidade proporciona ganchos mecânicos para ancoragem da substância adesiva, contribuindo para o aumento da adesão.

2.4 Trabalho de adesão

O trabalho de adesão (W) é a força necessária para separar reversivelmente a interface entre duas superfícies. Pode ser obtida através de medidas de ângulo de contato, pelo método da gota séssil (GASPARIN, 2011). O trabalho de adesão entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré (Equação 1), onde: W_a , trabalho de adesão; γ_1 , energia livre de superfície do líquido; γ_2 , energia livre de superfície do sólido e γ_{12} , energia livre de superfícies da interface líquido e sólido (AWAJA, 2009). A adesão ocorrerá, se a

energia livre de superfície na interface for menor que a energia livre das superfícies γ_1 e γ_2 (BODO e SUNDGREN, 1988; GASPARIN, 2011).

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (\text{Equação 1})$$

A energia livre de superfície (ELS), também conhecida como tensão superficial (TS) do sólido, pode ser calculada pela equação de Young (Equação 2) (YOUNG, 1805). A equação de Young relaciona o equilíbrio de forças na direção horizontal, das tensões interfaciais das fases (sólido, líquido e vapor) e o ângulo de contato (θ) (BERG, 1993). Onde: γ_{SV} , tensão interfacial entre as fases sólido e vapor; γ_{SL} , tensão interfacial entre as fases sólido e líquido; γ_{LV} , tensão interfacial entre as fases líquido e vapor e θ é o ângulo de contato (MONTE e PERES, 2004; AWAJA *et al.*, 2009).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Considerando que a gota do líquido está em equilíbrio, a Equação 2, também pode ser expressa pela Equação 3.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (\text{Equação 3})$$

A tensão superficial ou interfacial (γ) é definida termodinamicamente como o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área da superfície entre duas fases. A tensão (γ) é medida em unidades de força por comprimento como mN/m, dina/cm e mJ.m (AWAJA *et al.*, 2009; LOPES, 2012).

Combinando as Equações (1) e (2), é obtido a equação de Young-Dupré, descrito na Equação 4, para a obtenção do trabalho de adesão (W_a). Esta equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão; o ângulo de contato (θ) e a tensão superficial do líquido (γ_{LV}).

$$W_a = \gamma_{LV} \cdot (\cos \theta + 1) \quad (\text{Equação 4})$$

A Equação 5 pode ser aplicada quando o valor do ângulo θ for igual a 0 e o cosseno de $\theta = 1$.

$$W_a = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad (\text{Equação 5})$$

O dobro da tensão superficial ($2 \cdot \gamma_{LV}$), é denominada como sendo o trabalho de coesão do líquido. Portanto, o ângulo de contato igual a zero é obtido quando o trabalho de

adesão líquido/sólido iguala-se, ou é maior que o trabalho de coesão do líquido (MA *et al.*, 2000). Assim, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração líquido/sólido igualam ou superam as forças de atração líquido/líquido. Por outro lado, quando o valor de $\theta = 180^\circ$, o trabalho de adesão líquido/sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas superfícies (RANGEL *et al.*, 2004).

A energia livre de superfície total, de acordo com Equação 6 é definida por FOWKES (1964), como sendo o somatório das componentes dispersivas (apolar) (γ^d) e polar (γ^p) de ambos os líquidos.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{Equação 6})$$

O autor considera que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia livre de superfície dispersiva, de acordo com Equação 7 (FOWKES, 1964).

$$Wa = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Equação 7})$$

Desta forma, a equação de Young-Dupré, pode ser descrita de acordo com a Equação 8.

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Equação 8})$$

A Equação 8 é um método para estimar o valor de γ_s^d e não o valor da energia total (γ_s), a partir de uma única medida de ângulo de contato, onde apenas as forças dispersivas atuam no líquido (RANGEL *et al.*, 2004).

Os autores consideraram a equação de Fowkes para uma forma mais abrangente, de acordo com a Equação 9 (OWENS e WENDT, 1969).

$$Wa = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (\text{Equação 9})$$

Combinando as Equações 8 e 9, tem-se a Equação 10, onde a componente dispersiva (d) e polar (p), incluem as interações entre o sólido e o líquido, tais como, dipolo-dipolo, dipolo induzido e pontes de hidrogênio (AWAJA *et al.*, 2009).

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (\text{Equação 10})$$

A Equação 10 é referente a média geométrica, utilizada para estimar a energia livre de superfície de um sólido. Utilizando dois líquidos com a tensão interfacial entre a fase

líquido/vapor da componente dispersiva (γ_{LV}^d) e polar (γ_{LV}^p) conhecidos e a medida do ângulo de contato, pode ser determinado os valores da energia livre de superfície dos sólidos da componente dispersiva (γ_s^d) e polar (γ_s^p) (RANGEL *et al.*, 2004). A teoria da média geométrica é apropriada para sistemas de alta energia (adesivos em metais) (AWAJA *et al.*, 2009).

O autor (WU, 1971) propôs a Equação 11, para calcular a média harmônica, pois fornece melhores resultados para interações entre sistemas de baixa energia (líquidos e adesivos em polímeros) (LOPES, 2012).

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = [4 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d) / (\gamma_s^d \cdot \gamma_{LV}^d)] + [4 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_{LV}^p) / (\gamma_s^p \cdot \gamma_{LV}^p)] \quad (\text{Equação 11})$$

2.5 Técnicas para promover a adesão

Os polímeros em grande maioria apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e de baixa energia livre de superfície, dificultando a aderência de materiais como, tintas, metais e adesivos. Considerando estas características, os filmes e objetos fabricados com polímeros de forma geral, são tratados com técnicas específicas, com o objetivo de melhorar as propriedades de superfície, favorecendo a interação e a adesão da superfície polimérica a outros substratos. Dentre as técnicas utilizadas para tratamento de superfícies poliméricas, podem ser citados, os tratamentos por descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF) e *spin-coating*, que serão melhores descritos nos itens a seguir.

2.5.1 Tratamento por descarga corona

O tratamento por descarga corona é largamente utilizado para a modificação da propriedade superficial de materiais poliméricos, devido a sua facilidade de construção, baixa manutenção e facilidade na operação (NIFUKU *et al.*, 2001). O sistema aberto de descarga corona fio-plano decorrente alternada (alta tensão elétrica) mostrado na Figura 2.9, foi construído pelo professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, do grupo de Física de Polímeros (FisPol) do DEMBio/FEQ/UNICAMP.

A descarga corona é um sistema aberto e composto por dois eletrodos, sendo o fio cilíndrico e a superfície metálica plana. Entre estes eletrodos é produzida uma alta tensão elétrica, através de uma diferença de potencial. (PASCUAL *et al.*, 2008).

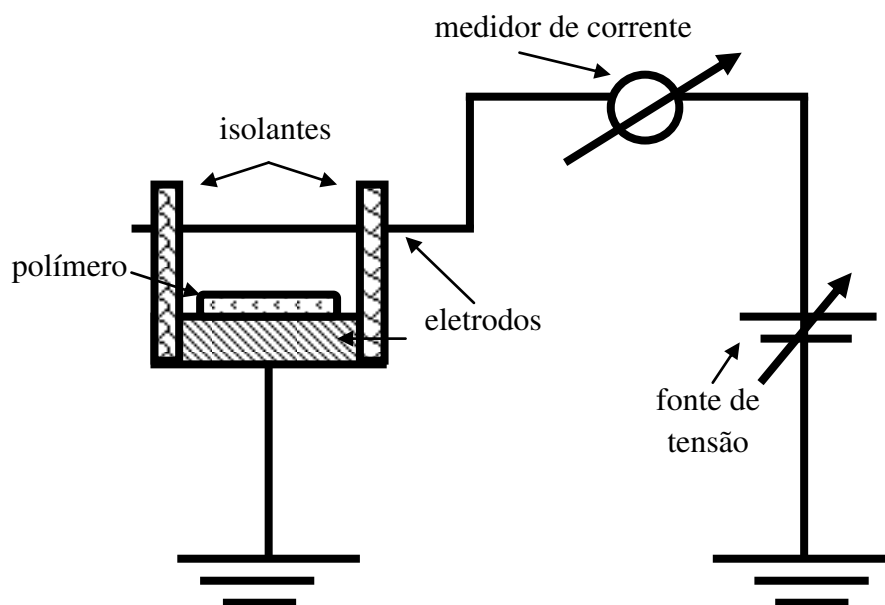


Figura 2.9. Sistema de descarga corona fio-plano de corrente alternada (alta tensão elétrica) (LOPES, 2012).

A densidade de energia (E) aplicada durante o tratamento por descarga corona pode ser calculada em função da potência, área do eletrodo passivo e tempo de tratamento, utilizando a expressão matemática (Equação 12). Os dados de corrente e voltagem corona foram coletados da fonte de alta tensão. A equação 12 é representada da seguinte forma: E é a densidade de energia (J/cm^2), V é a voltagem (volts), A é a corrente (Ampère), t é o tempo (segundos) e S é a área (cm^2). A unidade de medida da densidade de energia é expressa em J/cm^2 (LOPES, 2012).

$$E = V \cdot A \cdot t / S \quad (\text{Equação 12})$$

A energia medida durante o tratamento por descarga corona é de aproximadamente $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ e a partir da expressão matemática (Equação 12), foi estimado o valor da densidade de energia (E), referente a $36 \text{ J}/\text{cm}^2$ (LOPES, 2012).

A descarga corona é obtida sob pressão atmosférica e provoca uma descarga elétrica contendo íons, elétrons, vento corona, moléculas excitadas e outros componentes, que interagem com o material introduzindo grupos polares na sua superfície (OWENS (a) (b), 1975; PASCUAL *et al*, 2008). Os grupos polares como, carbonilas ($\text{C}=\text{O}$), ácidos carboxílicos ($\text{HO}\text{C}=\text{O}$), éster ($\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), hidroxilas ($\text{C}-\text{OH}$), peróxido ($\text{C}-\text{O}-\text{O}$) e carbonatos ($\text{OC}(\text{O})\text{O}$), incorporados via mecanismo de oxidação superficial, propiciam melhora nas propriedades de

adesão e molhabilidade (BIRESAW, 2001; KWON, 2005). E também, ocorre o aumento da rugosidade superficial dos materiais que influenciam suas propriedades de superfície (SELLIN, 2002). Esta técnica é uma modificação estritamente superficial obtida em curto espaço de tempo, tornando-os mais susceptíveis a metalização, adesão a tintas, auto-adesão e laminação (BRIGGS *et al*, 1980).

A oxidação da superfície durante o tratamento corona é realizada através do processo de radicais livres (BRIGGS *et al.*, 1983). As reações apresentadas na Figura 2.10 são propostas para explicar a oxidação superficial do polipropileno (PP), utilizado como exemplo. O esquema do mecanismo de oxidação superficial do PP envolve apenas oxigênio como espécies reativas, mas existem outras possibilidades para a introdução de novas funcionalidades de oxigênio na superfície, como a reação com água e óxidos de nitrogênio, porém grupos (óxidos de nitrogênio) estão presentes em níveis muito baixos (SELLIN, 2002; AKISHEV *et al*, 2005).

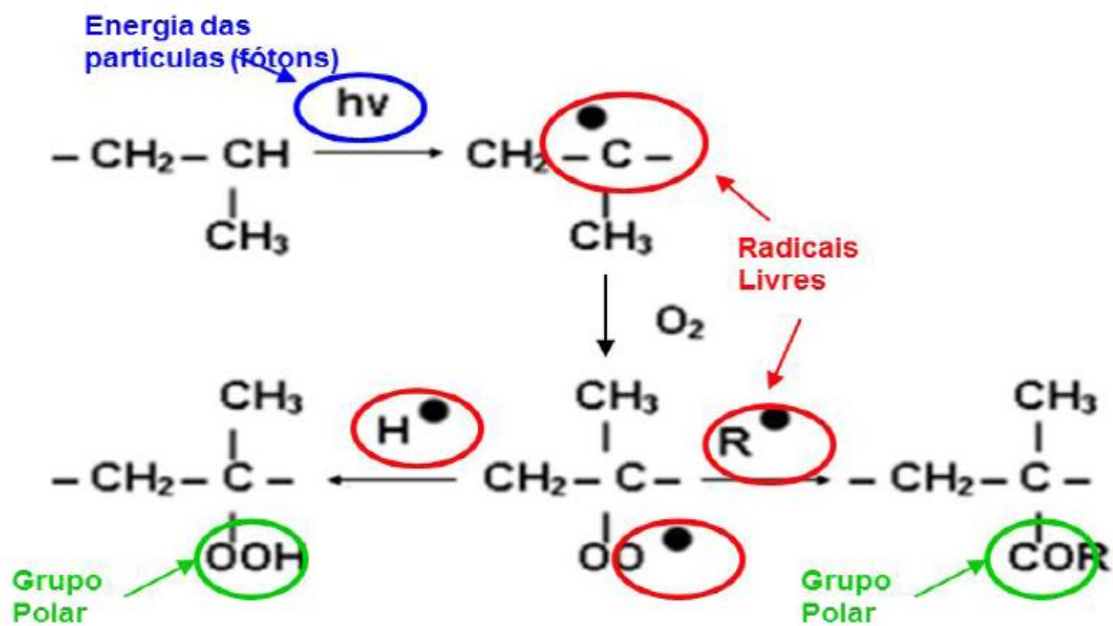


Figura 2.10. Esquema do mecanismo de oxidação superficial durante o tratamento corona do polipropileno (PP). Fonte: Adaptado de SELLIN (2002).

O tratamento de superfície utilizando a técnica por descarga corona, em ar atmosférico, é constituída de íons, elétrons e espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. Essas espécies possuem energia suficiente (1-20eV) para quebrar ligações

carbono-carbono (2,54eV) e carbono-hidrogênio (3,79eV) da superfície de polímeros como PP, gerando radicais livres (CARNEIRO, 2001; SELLIN, 2002; SENA, 2011).

O tratamento por descarga corona por ser uma modificação estritamente superficial sem alterações no volume do material é utilizado não só para melhorar propriedades adesivas e molhabilidade, mas também para a neutralização de carga estática em carpete, precipitador eletrostático, crescimento microbial em filme polimérico para acelerar a biodegradação, remoção de gás poluente, tratamento de água e de efluente líquido (ANTAO, 2009; BUBICZ *et al.*, 2009).

De acordo LOPES (2012) ao estudar os efeitos promovidos em não tecido de polipropileno (NTPP) utilizando um sistema com geometria fio-plano, observou que o tratamento por descarga corona promoveu modificações físico-químicas significativas na superfície das amostras poliméricas, com a introdução de grupos polares superficiais. O controle do processo foi feito aplicando-se uma tensão fixa, variando-se o tempo de tratamento. Dentre as mudanças observadas destacam-se a melhoria da molhabilidade e aumento da energia livre de superfície do material, provocadas pela introdução de grupos funcionais introduzidos na superfície do não tecido.

2.5.2 Tratamento por plasma de Rádio Frequência

O plasma é uma mistura de fótons, elétrons, partículas carregadas negativamente e positivamente, radicais, átomos e moléculas neutras (FREITAS *et al.*, 2006). É considerado a fase de estado mais ativada que o estado sólido, líquido e gasoso. Desta forma, o plasma é conhecido como o quarto estado da matéria. A ionização do ar a pressão atmosférica é obtida pela diferença elevada de potencial, fortes campos magnéticos e altas temperaturas (OLIVEIRA, 2009).

O plasma de Rádio Frequência (RF) é gerado utilizando uma variedade de gases (He, Ar, Kr, Ne, ar, NH₃, N₂, CO₂, O₂), por meio de corrente elétrica direta (aplicada entre eletrodos), rádio frequência ou fontes de energia de micro-ondas e formados em câmaras a baixa pressão, da ordem de mTorr. A geometria da amostra, câmara, pressão, frequência, potência e atmosfera do gás utilizado, são os parâmetros definidos para a aplicação do tratamento por plasma de RF (YAMAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2010).

A modificação superficial polimérica exposta ao tratamento por plasma de RF ocorre através do impacto das espécies fortemente reativa do gás utilizado, com as moléculas superficiais do polímero, ocasionando reações químicas e modificando a composição da superfície da amostra (RÁHEL *et al.*, 2003). Estas interações podem promover quebras de ligações químicas na superfície do polímero, ocasionada pelo choque entre as espécies reativas do elemento como, oxigênio, argônio e nitrogênio (FREITAS *et al.*, 2006).

O equipamento de plasma de rádio frequência (RF), tipo Barrel Asher, é um sistema fechado de corrente contínua (DC) e baixa pressão, com câmara única, utiliza um gerador RF, com potência ajustável até 350 W para formação do plasma de RF, conforme mostrado na Figura 2.11. Para o funcionamento do equipamento é necessário ajustar os parâmetros como, potência (W) frequência (MHz), pressão (mTorr) e atmosfera de gases, de acordo com a aplicação do tratamento de superfície (LOPES, 2012; SILVEIRA 2012).

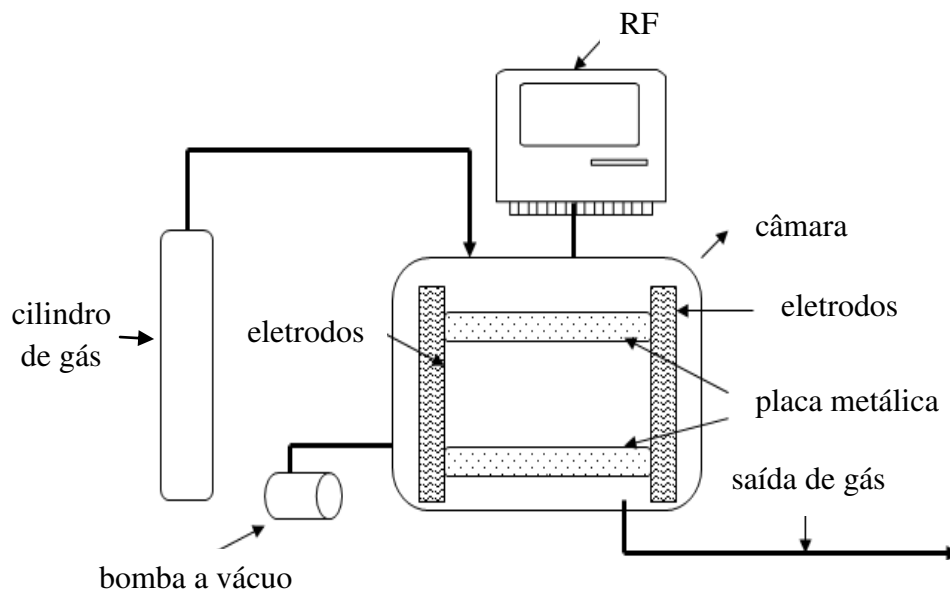


Figura 2.11. Esquema de funcionamento do equipamento de plasma RF (LOPES, 2012).

A técnica de tratamento por plasma de RF modifica apenas a camada superficial sem alterar o volume do material. Este tratamento promove a formação de micro-rugosidades e a incorporação de grupos funcionais como: carbonilas (C=O), hidroxilas (-OH) e grupos aminas (NH₂), que proporcionam a melhora na propriedade de molhabilidade e adesão do material (FREITAS *et al.*, 2006).

O tratamento superficial por plasma de RF é um método eficiente para se modificar as características superficiais de filmes poliméricos. É uma alternativa eficiente e limpa para ativar a superfície polimérica, no entanto, apresenta alto custo na manutenção, pois necessita de cilindros de gases, reator e controladores de pressão e vazão (BUBICZ *et al.*, 2009).

O plasma pode ser identificado como, plasma a quente (1500 a 3500°C), uma vez que o gás apresenta-se na forma parcialmente ionizado, utilizado no tratamento de superfície de ligas metálicas. O plasma a frio com temperatura inferior a 100°C, neste caso, apenas uma fração de 1% das moléculas do gás está ionizada. O plasma a frio é aplicado no tratamento de superfícies poliméricas e materiais têxteis, pois são materiais que apresentam sensibilidade ao calor (OLIVEIRA, 2009; SILVEIRA, 2012).

O equipamento de plasma por RF possibilita a aplicação de atmosferas utilizando os gases como, oxigênio, nitrogênio e argônio, aplicados de forma individual ou combinações de dois ou mais gases.

Na Figura 2.12, estão apresentados os tipos de gases e as suas respectivas colorações como, na atmosfera com o gás oxigênio (O_2), coloração esbranquiçada (Figura 2.12, a), atmosfera de nitrogênio (N_2), coloração roseada (Figura 2.12, b) e na atmosfera de argônio (Ar), coloração roxeada (Figura 2.12, c). As fotos apresentadas foram cortesia do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEN) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

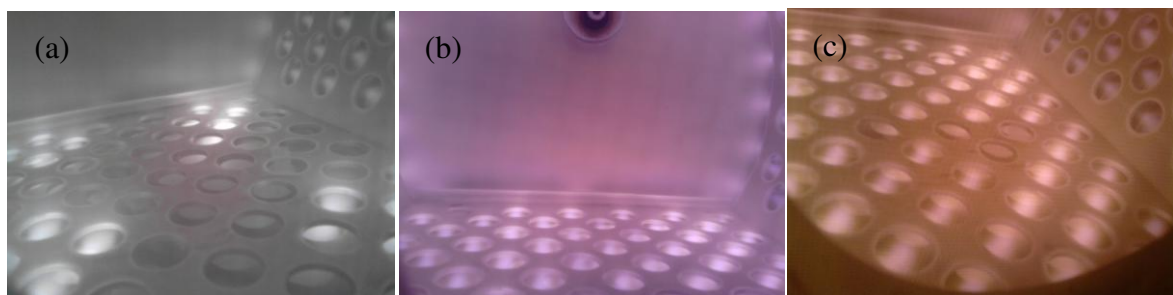


Figura 2.12. Coloração dos gases nas atmosferas de: (a) oxigênio (O_2), (b) nitrogênio (N_2) e (c) argônio (Ar). Cortesia do LNNano/CNPEN - LNLS.

É importante salientar que a descarga plasmática está relacionada com as seguintes variáveis: tipo de gás, distância entre os eletrodos, pressão e tipo de dielétrico (OLIVEIRA, 2009).

2.5.3 *Spin-coating*

O revestimento por centrifugação de filmes finos uniformes, com espessura da ordem de micrômetro (μm) e nanômetro (nm), através da superfície de um substrato plano por revestimento, é realizado pelo equipamento *spin-coating*, também conhecido como *spin coater*, ou simplesmente *spinner* ou *spinning* (SAHU *et al.*, 2009).

A resina fluida em pequena quantidade é depositada no centro do substrato e aplicada com velocidade em torno de 3000 rpm, ilustrado na Figura 2.13 (a). A aceleração centrípeta fará com que a resina espalhe de forma uniforme em direção à borda do substrato, deixando uma fina película de resina na superfície (Figura 2.13, b). O solvente utilizado neste processo é volátil e simultaneamente evapora (Figura 2.13, c). A espessura final do filme depende da viscosidade do fluido, taxa de secagem, tensão superficial do fluido e solvente, e também dos parâmetros escolhidos para a centrifugação (HELLSTROM, 2007; TYONA, 2013).

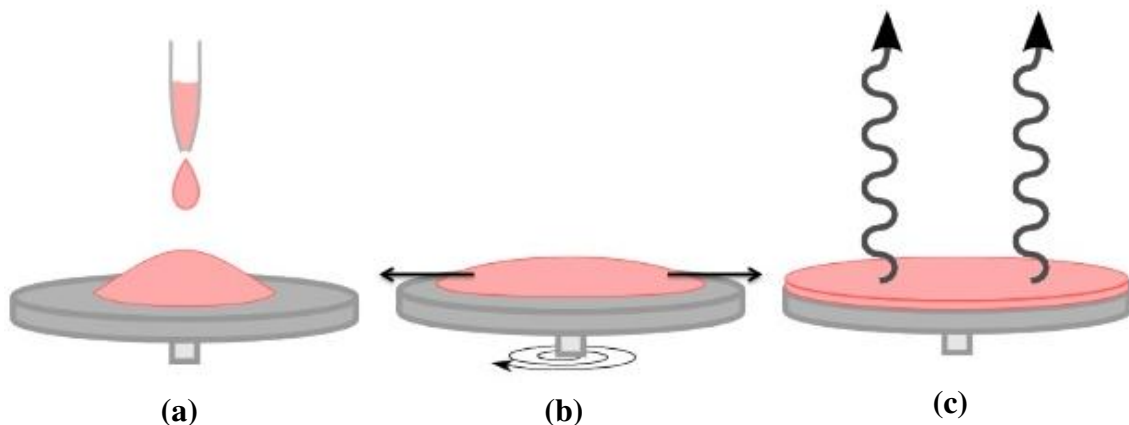


Figura 2.13. Deposição de filmes finos pela técnica de *spin-coating*, (a) deposição do filme, (b) *spin-coating* e (c) secagem do solvente (HELLSTROM, 2007).

A produção de filmes finos por *spinning* tem como aplicações: fabricação de circuitos integrados, espelhos ópticos e magnéticos, dispositivos para células solares e sensores e microcircuitos de modo geral (SAHU *et al.*, 2009; TYONA, 2013).

A técnica por *spin-coating* permite funcionalizar a superfície do material, promovendo a adesão polimérica e a produção de filmes com espessuras variadas de acordo com a aplicação desejada. Alternando a velocidade de centrifugação e a viscosidade do fluido, permite reprodutibilidade da espessura das amostras, sendo um sistema operacional de fácil manutenção (SAHU *et al.*, 2009).

2.6 Polímeros para promover a adesão

Os polímeros poliimida (kapton), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e o polidimetilsiloxano (PDMS), serão utilizados neste trabalho. O intuito é promover a adesão entre os mesmos com várias combinações entre os polímeros, utilizando as técnicas de tratamento de superfície citadas anteriormente.

2.6.1 Poliimida (kapton)

A poliimida (PI) ou poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), também conhecido como kapton, de acordo com a estrutura química apresentada na Figura 2.14 (a), é caracterizada pela presença do grupos imida em sua cadeia principal, podendo apresentar-se na forma de cadeia linear ou grupos aromáticos rígidos, como apresentado na Figura 2.14 (b) e (c), respectivamente (KIRBY, 1992; VANHERCK *et al.*, 2013).

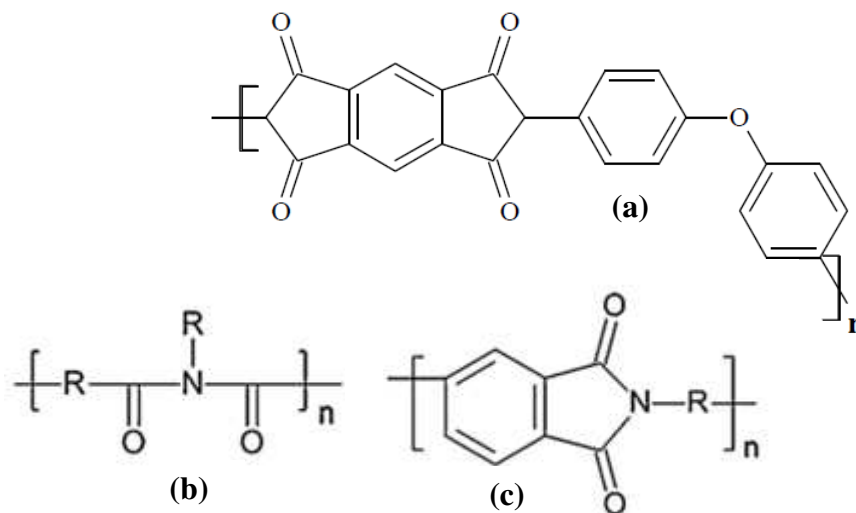


Figura 2.14. Estrutura química da (a) poliimida, (b) cadeia linear e (c) cadeia contendo grupos aromáticos (VANHERCK *et al.*, 2013).

A síntese da poliimida (PI) ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a reação de condensação entre o dianidrido e a diamina ocorre na presença de um solvente polar aprótico

como, a N,N-Dimetilacetamida (DMAc), a N-Metilpirrolidona (NMP) ou a N,N-Dimetilformamida (DMF) (LOUSTALOT *et al.*, 1991).

O grupo amino da diamina promove ataque nucleofílico ao carbono do grupo carbonila, do grupo dianidrido, proporcionando a formação do poli(ácido âmico) PAA ou APA. Este pode ser isolado na forma de sal de ácido poliâmico (SAP) (OLIVEIRA, 2016). O PAA apresenta alta massa molar, sendo precursor polimérico da PI, na Figura 2.15 (a) e (b) estão apresentados os grupos funcionais, respectivamente para PAA e PI (KHALIL *et al.*, 2008; FERREIRA, 2014).

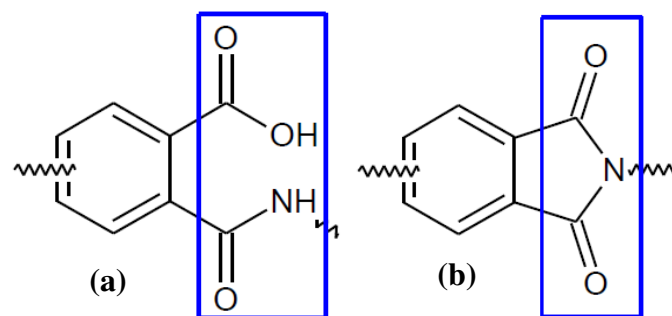


Figura 2.15. Grupos funcionais do (a) poli(ácido âmico (PAA) e (b) poliimida (PI) (FERREIRA, 2014).

Na segunda etapa, o PAA é convertido por tratamento térmico na faixa de temperatura de 150°C a 300°C, em poliimida. Nessa etapa ocorre a desidratação e o fechamento de um anel através de uma reação intramolecular com produção do grupo imida (HASEGAWA e HORIE, 2001; TAPASWI *et al.*, 2014).

Após a obtenção do PAA, é obtido o poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), o kapton, proveniente da reação entre o dianidrido piromelítico (PDMA) e a diamina 4,4'-oxidianilina (ODA), de acordo com o esquema da Figura 2.16 (VANHERCK *et al.*, 2013).

As reações de síntese da PI possuem fortes interações intermoleculares, decorrentes da formação de complexos de transferências de cargas (CTC) intra e inter-cadeias. A CTC intermolecular é constituída de características do elétron receptor, por parte do segmento dianidrido (imida), e o elétron doador proveniente do segmento amina (LIAW *et al.*, 2012). O material produzido a partir destas interações apresenta-se na forma insolúvel e infusível, com coloração variando do amarelo ao alaranjado (HASEGAWA e HORIE, 2001; FERREIRA, 2014).

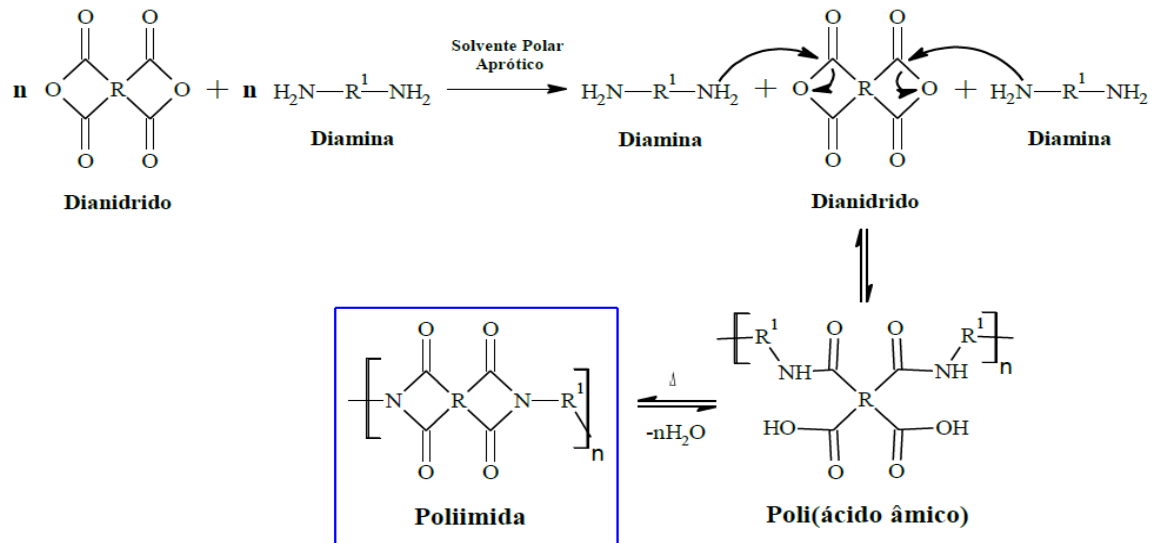


Figura 2.16. Síntese da poliimida (PI) ou kapton, a partir do poli(ácido âmico) (VANHERCK *et al.*, 2013).

A poliimida, devido suas excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, é utilizada em aplicações como, tanques de estocagem criogênicos para gases, células solares, revestimento de fios e cabos em circuitos impressos, fitas magnéticas, capacitores e transformadores (WENGUO *et al.*, 2013). O kapton tem sido aplicado na indústria aeroespacial com economia de 50% em volume e 25% em peso, comparados aos condutores elétricos (GREGÓRIO, 1986; KANERVA e SAARELA, 2013).

Segundo NOHARA *et al.* (2004), o poli (ácido âmico) (PAA) é utilizado para melhorar a adesão entre a fibra e a matriz, na região interfacial em compósitos de alto desempenho. A matriz é constituída de polímeros termoplásticos, reforçados com fibras de carbono ou vidro. O PAA é utilizado na forma de sal, na preparação de suspensões poliméricas de matrizes termoplásticas.

De acordo com BEDOYA *et al.* (2014), há relatos da utilização do kapton como substrato para a deposição de película magnética, composta de cobalto, óxido de alumínio e liga de níquel-ferro (CO/Al₂O₃/NiFe), para a aplicação em junção de túnel magnético.

Segundo NOHARA *et al.* (2008), a poliimida tem sido utilizada como adesivo na área aeroespacial. A produção deste adesivo demanda altas temperaturas em torno de 130 a 170°C ou acima, por 1 hora, dependendo do solvente utilizado na pré-cura deste material. Para a utilização do filme de PI como adesivo, é necessário que seja exposto a superfície do substrato onde será fixado, antes da aplicação de pressão. O solvente remanescente do filme é

removido por meio de uma lenta etapa de aquecimento a uma temperatura que excede o ponto de ebulição do solvente de 200 a 250°C por 1 hora, tornando a produção lenta.

A poliimida (PI) ou kapton é utilizada como material foto-resistente em dispositivo eletrônico, atuando como máscara protetora durante o processo de gravação a laser de placa eletrônica. Neste caso, a PI possibilita a fabricação de dispositivos eletrônicos com alta precisão (OLIVEIRA, 2016).

A PI é constituída de precursores ramificados ou contendo grupos químicos volumosos, apresenta excelente propriedade de barreira a gases, sendo empregada como membranas de separação (ZHAO *et al.*, 2015). Os filmes finos de poliimida contendo 0,1 %, em volume de nanotubos de carbono, apresentam aumento de condutividade elétrica de até dez ordens de magnitude, comparado ao valor requerido para materiais antiestáticos para aplicações aeroespaciais de $1 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Também é comumente utilizado na composição de circuitos impressos flexíveis atuando como agente dielétrico e isolante (ZHAO *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2016).

Em outubro de 2018, a Agência Nacional Norte Americana (NASA) pretende lançar um novo telescópio, nomeado como JWST (*James Webb Space Telescope*) que virá equipado com um escudo solar constituído de cinco camadas de poliimida Kapton® e alumínio dopados com camadas de silício-dopado.

O escudo visa refletir o calor do sol e da Terra dos detectores ultrasensíveis de radiação no infravermelho próximo, que operam em temperaturas inferiores a 50 K. Estes detectores serão utilizados para identificar sinais fracos de possíveis objetos astronômicos (LIAW *et al.*, 2012; TAWADE *et al.*, 2015).

2.6.2 Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino formado por unidades repetidas $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$, de acordo com a estrutura química apresentada na Figura 2.17, correspondendo a 2000 unidades de repetição e possui peso molecular (M_w) de 10^5 g/mol (GREGORIO e CAPITAO, 2000).

O PVDF é atóxico, desta forma pode ser utilizado em embalagem de alimentícia (CRUZ, 2013). É quimicamente resistente a halogêneos como, cloro, bromo, flúor, iodo e a

ácidos fortes em temperaturas elevadas, porém é extremamente sensível quando atacado por aminas (BRANDRUP e IMMERGUT, 1999).

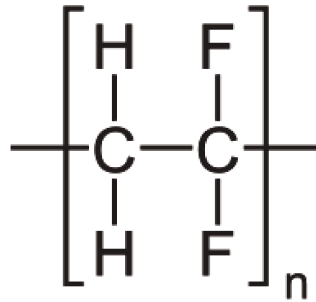


Figura 2.17. Estrutura química do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (GREGORIO e CAPITAO, 2000).

A síntese do monômero polifluoreto de vinilideno ocorre a partir da reação entre o acetileno e o ácido fluorídrico, na presença de um ácido de Lewis, o trifluoreto de boro (BF_3):



O difluoroetano (CH_3CHF_2) reage com o gás cloro (Cl_2), para a produção do 1-cloro-1,1-difluoroetano:



Na próxima etapa de reação o 1-cloro-1,1-difluoroetano, perde uma molécula de ácido clorídrico (HCl), para produzir o fluoreto de vinilideno (VDF). O VDF é um gás incolor a temperatura ambiente, e na presença de ar atmosférico pode ocasionar misturas explosivas (DROBANY, 2009; TENG, 2012; RICCHI, 2013).

A produção do PVDF é realizada em temperaturas de 10°C a 150°C , com pressões de 10 a 300 atm e a polimerização ocorre em suspensão ou emulsão (MARK, 2007; TENG, 2012). Este polímero é obtido na forma de grãos (*pellets*) e pode ser processado na forma de filmes finos e em diversas espessuras (CAMPOS e CONCHA, 2006).

A unidade repetitiva deste polímero é o monômero ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$), que dá origem a cadeias macromoleculares com ligações químicas do tipo “cabeça-cabeça”, formando estruturas do tipo ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), “cauda-cauda” formando estruturas do tipo ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) e “cauda-cabeça” com estrutura do tipo ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) (SCHWARTZ, 2002). O PVDF é um

polímero semicristalino, ou seja, 50% cristalino e 50% amorfo e geralmente se cristaliza com estrutura esferulita (SINÉZIO, 1990), de acordo com a Figura 2.18 (a). Conforme apresentado na Figura 2.18 (b), a estrutura constituída por esferulitos é composta de lamelas, que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum, com espessura de 10 nanômetros e comprimento de 100 nanômetros, dependendo das condições de cristalização (BROADHURST e DAVIS, 1984).

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações devido ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia, que podem ser mudados por rotações das cadeias químicas. Os monômeros do PVDF podem apresentar diferentes conformações, referentes ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia, chamadas de conformação *trans* (*T*) e conformação *gauche* (*G*) (SINÉZIO, 1990). A orientação desta sequencia pode ser em torno do eixo da cadeia, paralelo ou antiparalelo e pela direção relativa das cadeias adjacentes na mesma direção ou em direções opostas (SCHWARTZ, 2002).

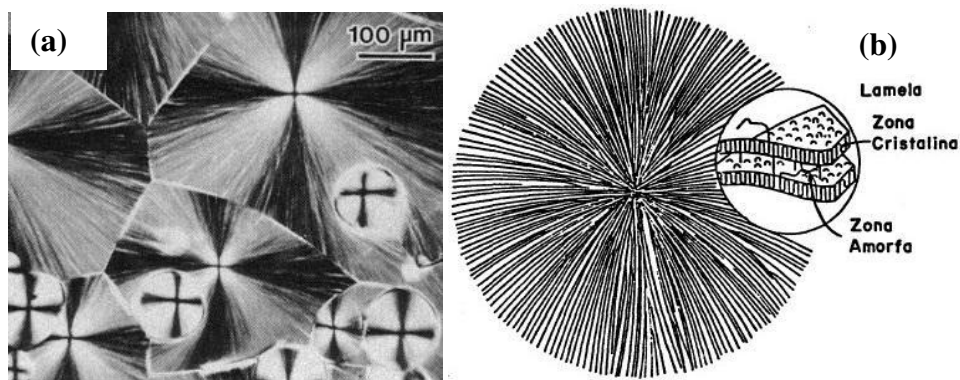


Figura 2.18. (a) estrutura microscópica típica dos esferulitos e (b) direção do crescimento das lamelas do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (CAMPOS, 1990).

O PVDF pode apresentar quatro fases estruturais distintas, de acordo com a Figura 2.19 e identificadas por alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ) (CAMPOS e CONCHA, 2006). A fase α (não polar), é a fase mais comum do PVDF, obtida pela cristalização após a fusão e resfriamento do polímero (GREGORIO e CAPITAO, 2000). A fase β (polar), é importante por apresentar propriedades piezoelétricas e piroelétricas elevadas. O estiramento do polímero na fase α , produz esta fase, em temperatura inferior a 90°C (CAMPOS e CONCHA, 2006).

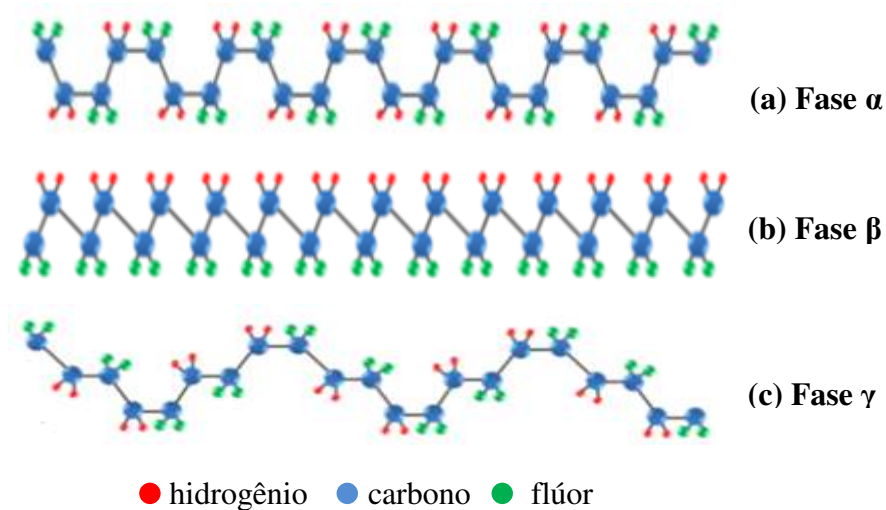


Figura 2.19. Fases estruturais do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (a) alfa (α), (b) beta (β) e (c) gama (γ) (GONZAGA, 2014).

A fase γ (gama) (polar) foi descoberta através de filmes cristalizados a partir do material dissolvido em dimetil sulfóxido e dimetilformamida (ABREU, 2012). Esta fase cristalina também foi obtida durante a cristalização em altas pressões e a partir do fundido em altas temperaturas (MOHAJIR e HEYMANS, 2001).

A fase δ (sigma) (polar) pode ser obtida pela polarização da fase α em altos campos elétricos, resultando em uma célula unitária com as mesmas dimensões e conformações da fase α , porém com um arranjo diferente das cadeias (ESTERLY, 2002; ABREU, 2012; RICCHI, 2013). Na Tabela 2.1, estão relacionadas as fases do PVDF, com as respectivas células unitárias e os parâmetros de rede (ESTERLY, 2002).

Tabela 2.1. Relação das fases do PVDF, com as respectivas células unitárias e os parâmetros de rede (ESTERLY, 2002).

Fase	Célula unitária	Parâmetros (Å)
α	ortorrômbica	$a = 4,96, b = 9,64, c = 4,62$
β	ortorrômbica	$a = 8,58, b = 4,90, c = 2,56$
γ	monoclínica	$a = 4,96, b = 9,67, c = 9,20 \beta = 93^\circ$
δ	ortorrômbica	$a = 8,58, b = 4,90, c = 2,56$

As fases de cristalização do PVDF possuem modos de vibração característicos em suas moléculas, isso acontece devido às diferentes conformações moleculares que as cadeias podem assumir em cada fase. Assim, cada fase pode ser distinguida por α , β e γ (CONCHA, 2004; CONCHA E CAMPOS, 2004; RICCHI, 2013).

O polifluoreto de vinilideno (PVDF), pode ser obtido em várias formas cristalinas. No entanto, é possível a partir de uma dada forma estrutural obter outras fases estruturais, utilizando determinados processos. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir da fase α por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes, ou também pela aplicação de alto campo elétrico (RIBEIRO, 2003; CONCHA, 2004; CONCHA E CAMPOS, 2004). Na Figura 2.20 está apresentada de maneira resumida, a variedade de processos para a cristalização e conversão entre as principais formas cristalinas do PVDF (RIBEIRO, 2003).

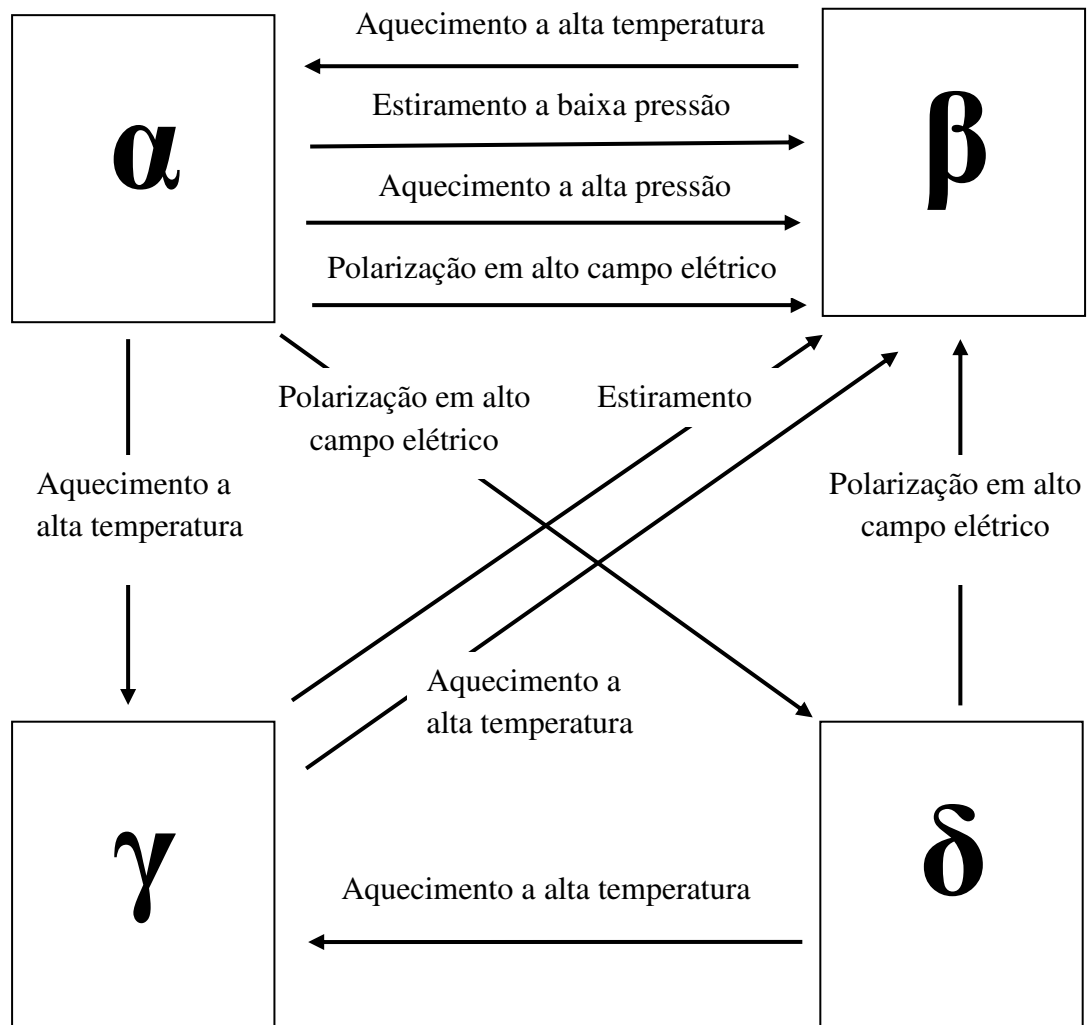


Figura 2.20. Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases estruturais α (alfa), β (beta), γ (gama) e δ (sigma) do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (RIBEIRO, 2003).

As fases de cristalização podem ser distinguidas pelas bandas de absorção características do infravermelho (FTIR), situados nos comprimentos de onda entre 400 a 1000 cm^{-1} (COSTA *et. al.*, 2009).

As bandas de vibrações características de cada fase estão representadas nas Tabelas 2.2 (fase α .) e 2.3 (fase β) (GARN e SHARP, 1984; GONZAGA, 2014). Os índices r, δ , v e t, indicam balanço (rocking), deformação (bending), estiramento (stretching) e torção (twisting), respectivamente. As bandas em 408, 615 e 855 cm^{-1} correspondem à fase amorfa do PVDF (COSTA *et. al.*, 2009).

Tabela 2.2. As bandas de absorção no FTIR características de amostras de PVDF- α (GONZAGA, 2014).

Bandas características (cm^{-1})	Banda de vibração (fase α)
408	r(CF2) + r(CF2)
532	δ (CF2)
615	δ (CF2) - δ (CCC)
764	δ (CF2) + δ (CCC)
796	r(CF2)
855	r(CF2)
976	t(CF2)

A banda de absorção em 472 cm^{-1} característica da fase β é encontrada somente em amostras orientadas e sua intensidade é proporcional à razão de estiramento (GONZAGA, 2014).

Tabela 2.3. As bandas de absorção no FTIR características de amostras de PVDF- β (GONZAGA, 2014).

Bandas características (cm^{-1})	Banda de vibração (fase β)
444	r(CF2) + r(CH2)
472	ω (CF2)
510	δ (CF2)
840	r(CF2) + Va(CF2)

Na Tabela 2.4, estão apresentados os valores para as propriedades do PVDF (CRUZ, 2013).

Tabela 2.4. Propriedades do polifluoreto de vinilideno (PVDF) (CRUZ, 2013).

Propriedades Físicas	Valor	Norma
Massa específica	1,78 g/cm ³	DIN 53479/ASTM D792/ISO 1183
Absorção de umidade à 23°C/50%	< 0,05	DIN 53715
Absorção de água até saturação	< 0,05%	DIN 53715/ASTM D570
Propriedades Mecânicas	Valor	Norma
Tensão de escoamento à tração	50 MPa	DIN 53455/ASTM D638
Módulo de elasticidade à tração	2000 MPa	DIN 53457/ASTM D628/ISO R527
Módulo de elasticidade à flexão	2000 MPa	DIN 53457/ASTM D790
Elongamento na fratura	> 30%	DIN 53452/ASTM D638/ISO R527
Tensão de ruptura	35 a 40 MPa	ISO R527/DIN 53455/ASTM D638
Propriedades Térmicas	Valor	Norma
Calor específico à 23°C	1,2 J/°K.m	--
Condutividade térmica à 23°C	0,11 W/°K.m	DIN 52612
Coeficiente linear de expansão térmica à 23°C	13 10 ⁻⁶ /°K	DIN 53736
Temperatura máxima de uso em curto período	150°C	DIN 53736
Ponto de fusão	154 a 184°C	DIN 523461
Temperatura de transição vítrea (T _g)	-28 a 40°C	ASTM D648/ISO R75
Temperatura de cristalização	140°C	ASTM D3418
Propriedades Elétricas	Valor	Norma
Constante dielétrica à 10 ⁵ Hz	8	DIN 53483/ASTM D150
Fator de perda dielétrica à 10 ⁵ Hz	0,06	DIN 53483/ASTM D150
Rigidez dielétrica	22.190 KV/mm	DIN 53481
Resistência superficial	10 ¹⁵ Ω	DIN 53482

O PVDF apresenta elevada resistência mecânica, ao impacto e abrasão. Possui boa estabilidade térmica e alta constante dielétrica. Apresenta facilidade de moldagem e processamento (SCHWARTZ, 2002). Este polímero é utilizado na preparação e aplicação de revestimentos. Podem-se combinar essas dispersões com pigmentos estáveis ou resinas acrílicas modificadoras para criar uma variedade de revestimentos decorativos e protetores (KIRK *et al.*, 1980).

O polímero polifluoreto de vinilideno, cada vez mais tem atraído a atenção de diversos pesquisadores, pela facilidade no processamento e permitir a obtenção de filmes altamente flexíveis e com excelentes propriedades elétricas, térmicas, ópticas e biocompatibilidade (PERALTA e FALCÃO, 2014).

O PVDF pertence a uma classe de materiais poliméricos chamada de fluoropolímeros, que apresentam propriedades muito importantes do ponto de vista tecnológico. A química desta classe de materiais é derivada dos compostos usados na indústria de refrigeração, contendo átomos de carbono, flúor e cloro, conhecido como Freon. Este material possui uma grande importância na indústria, pois os fatores que determinam as propriedades únicas dos fluoropolímeros são: a força da ligação carbono-flúor (C-F) e a cobertura da cadeia carbônica do polímero por átomos de flúor (DROBNY, 2009; RICCHI, 2013).

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) possui propriedades como piezoelectricidade e piroelectricidade. Os efeitos de piezoelectricidade e piroelectricidade são comumente encontrados em cerâmicas, mas também podem ser encontrados no PVDF e seus copolímeros (CONCHA, 2004; CONCHA E CAMPOS, 2004).

Na área de sensores, devido à flexibilidade, estabilidade, baixo custo, facilidade de processamento e piezoelectricidade, podem ser utilizados na produção de sensores capazes de monitorar a respiração e o batimento cardíaco do paciente. Também podem ser utilizados em sensores táteis para aplicações distintas, como teclados sensíveis ao toque ou bisturis que permitem ao cirurgião saber a força aplicada nos tecidos (ZURKINDEN *et al.*, 2007).

Os sensores de força e deformação, que detectam choque, explosão ou rápida deposição, permitem monitorar de forma precisa, por exemplo, chuva ou granizo e até mesmo o número e massa de partículas de poeira de cometa (CONCHA, 2004; CONCHA E CAMPOS, 2004).

Os sensores e atuadores magnetoelétricos, que possibilitam, entre outros, a medição de campos magnéticos podem ser utilizados como tecnologia que atenda as exigências da indústria em termos de preço, dimensões, flexibilidade, limites de detecção e ruído (LOPES *et al.*, 2014). Podem ser aplicado também na produção de microfones, telefones e transdutores ultrassônicos (CONCHA, 2004; CONCHA E CAMPOS, 2004; ZURKINDEN *et al.*, 2007).

Na área da medicina o PVDF é utilizado como transdutor ultrassônico biomédico com aplicações terapêuticas e diagnósticas. O ultrassom de alta frequência é uma modalidade promissora de geração de imagens, sendo capaz de delinear com mais detalhes a superfície de estruturas anatômicas, tais como a pele, olho e estruturas vasculares via cateterização (HARRIS, 2009; ZHOU, 2011).

O PVDF também pode ser utilizado na obtenção de imagens de alvos biológicos, como tumores no formato de esferoides, sem a danificação do tecido. A alta qualidade das imagens permite a observação da estrutura interna dos esferoides e o seu diagnóstico (RIBEIRO, 2003; RICCHI, 2013).

2.6.3 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O polidimetilsiloxano (PDMS), também conhecido como óleo de silicone, pertence a família dos silicones, é um material amorfo, sendo flexível e com aparência translúcida. Possui massa molar de 10^5 a 10^6 g mol⁻¹ e densidade referente a 0,97g cm⁻³ (BRANDRUP, 1999; ANJOS, 2006). É composto por cadeias de siloxanos e grupos metila ligado ao átomo de silício, como apresentado na Figura 2.21 (SCHNEIDER *et al.*, 2008).

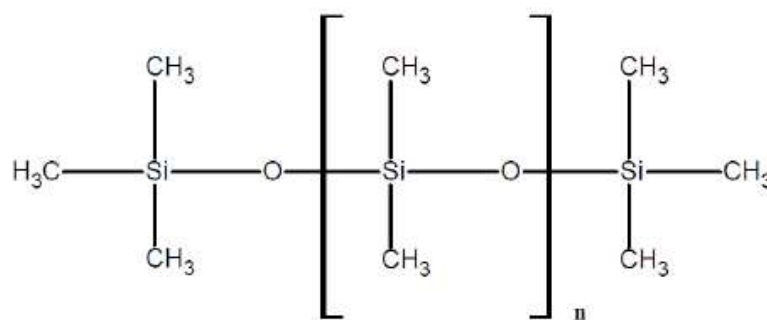


Figura 2.21. Estrutura química do polidimetilsiloxano (PDMS) (SCHNEIDER *et al.*, 2008).

O PDMS é quimicamente inerte, estável termicamente, permeável a gases, possui baixa energia livre de superfície, baixo grau de deformação na presença de umidade, transparência ótica e de fácil manuseio e manipulação com baixo custo de produção comparado com o silício monocristalino (MATA *et al.*, 2005).

Na temperatura ambiente apresenta-se na fase líquida, devido a baixa temperatura de transição vítrea em torno de -125°C (BRANDRUP, 1999; URAYAMA, 2008). Utilizado na área da medicina em implantes e materiais cirúrgicos (ANJOS, 2006). Na Tabela 2.5, são apresentadas as propriedades elétrica, térmica e mecânica do polidimetilsiloxano (MOREIRA, 2013).

Tabela 2.5. Propriedades térmica, elétrica e mecânica do PDMS (MOREIRA, 2013).

Propriedades	PDMS (Sylgard 184®)
Cor	transparente
Viscosidade (mPa s)	3900
Módulo de elasticidade (Mpa)	1,8
Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,18
Coefficiente térmico de expansão ($\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	310
Resistência dielétrica (kV mm^{-1})	21,2
Constante dielétrica	2,65
Resistividade ($\Omega \text{ cm}$)	$1,2 \times 10^{14}$

São inúmeros os fornecedores dos componentes para a produção do elastômero PDMS, no entanto o mais comum é fornecido pela Dow Corning, da marca Sylgard184®. Na Figura 2.22 é apresentado o kit, com dois componentes, um líquido e um agente de cura. O líquido é a base de silicone (PDMS com grupo vinila terminal) e sílica para reforço. O agente

de cura é a mistura do complexo de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxano (MORENT *et al.*, 2007).

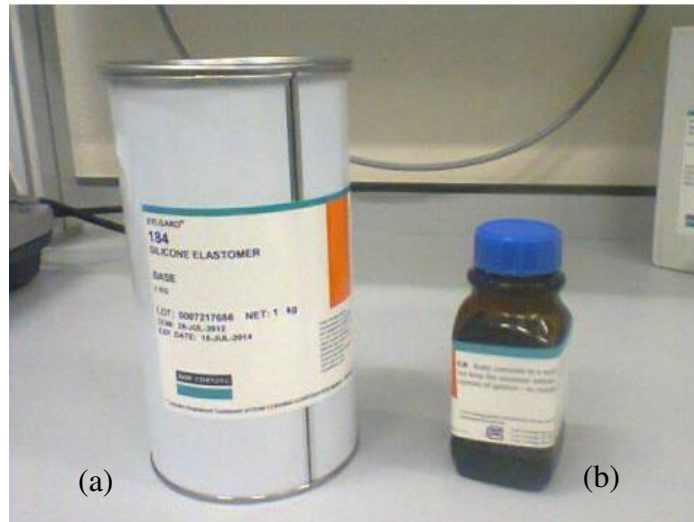


Figura 2.22. Kit com o elastômero polidimetilsiloxano (PDMS) (a) e o agente de cura (Sylgard184[®]/ Dow Corning) (b) (MOREIRA, 2013).

Após a mistura na proporção de 1/10 de agente de cura/PDMS, esta mistura é submetida a vácuo e posteriormente ao processo de cura, o qual se transforma em um elastômero, pela formação de ligações de reticulação, entre os grupos vinil ($SiCH=CH_2$) e hidrosilano (SiH), formando o dispositivo microfluídico desejado. O vácuo é realizado para eliminar as bolhas de ar, que surgem durante o processo de mistura do agente de cura com o PDMS. Este método de microfabricação é chamado de litografia macia (RICCHI, 2013; MOREIRA, 2013).

O polidimetilsiloxano (PDMS) é utilizado numa vasta gama de aplicações na área da biomedicina. O PDMS é flexível, biocompatível e possui boa estabilidade, devido a estas características é utilizado em próteses como, articulações para os dedos, válvulas cardíacas e implantes mamários (MELO, 2007). Este polímero também pode ser utilizado na produção de cateteres, tubos de drenagem e encapsulamento de componentes eletrônicos (SCHNEIDER *et al.*, 2008). O PDMS pode ainda ser aplicado como isolador dielétrico em estudos de biomicrofluídica, como por exemplo, o escoamento sanguíneo, visto que é um material ao qual o sangue não adere, não se formam coágulos e é possível ser feito um estudo *in vitro* da microcirculação humana em laboratório (MOREIRA, 2013).

Diante das aplicações individuais citadas para a poliimida (kapton), o polifluoreto de vinilideno (PVDF) e o polidimetilsiloxano (PDMS), estes polímeros também podem ser combinados entre si, sugerindo novas aplicações poliméricas.

A poliimida (kapton) e o polifluoreto de vinilideno (PVDF), devido as suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, são fortes candidatos para a substituição do substrato (vidro), utilizado na produção da célula fotovoltaica (PINHO e GALDINO, 2014; VERMA e TIWARI, 2015). No entanto, são polímeros com baixas propriedades de adesão.

Para proporcionar a autoadesão entre as superfícies poliméricas é necessário tratar as amostras com técnicas por descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF) e *spin-coating*. As técnicas incorporam grupos polares na superfície destes materiais, proporcionando a autoadesão entre eles. A adesão se refere ao estado no qual dois materiais diferentes são mantidos juntos por um contato interfacial, provenientes de forças de Van der Walls, ligações de pontes de hidrogênio e atração eletrostática (MEYER, 1985).

A produção de microcanais de PDMS recoberto com um filme fino de PDVF, pode ser utilizada como um sensor gustativo ou língua eletrônica fazendo o uso de sistemas microfluídicos, desta forma, abre novas fronteiras para a integração e realização de tarefas múltiplas neste tipo de sensoriamento, com aplicações que ultrapassam a análise de bebidas, permitindo adaptações para análises clínicas e biológicas, como os fluídos corporais, por exemplo, o sangue e o controle ambiental (YUAN *et al.*, 2010; RIUL *et al.*, 2010; CHANG *et al.*, 2012).

O uso de dispositivos produzidos pela microfluídica apresenta uma série de vantagens bastante atrativas do ponto de vista econômico e tecnológico. Primeiro, porque o volume de fluídos no interior destes sistemas é muito pequeno (nano litros a micro litros). Isto é especialmente significativo para reagentes caros, ou em situações onde a quantidade de amostra é reduzida. Em consequência do tamanho reduzido dos dispositivos, é possível, por exemplo, realizar uma análise química em um intervalo de tempo da ordem de segundos (WU *et al.*, 2012). Os sistemas microfluídicos podem ser utilizados em diferentes áreas incluindo química, biologia e medicina. Alguns exemplos de aplicações destes dispositivos incluem determinação de pH, monitoramento de cinética de reações, interações biomoleculares, separações eletroforética, imunoensaio, citometria de fluxo, manipulação de células, além de análises proteômicas, metabolômicas e de DNA (WOOTTON e DEMELLO, 2012).

As microbombas servem como o coração da maioria dos *Lab-on-a-chip* (*LOC*), também conhecido como sistemas micro-analítico-total (micro TAS) ou dispositivo de microfluídos, por fornecerem o fluxo dos fluidos utilizados nos mesmos. São sistemas microfluídicos que possibilitam desde o processo de preparação até a análise de amostras num único sistema (RAHAL, 2011). Uma plataforma eletrônica controla o sistema de atuadores, detectores e coleta dos dados. A bateria garante o funcionamento da parte eletrônica e o display mostra os resultados das análises finalizando o processo (GARCIA *et al.*, 2008; BHATT *et al.*, 2016).

Os *Lab-on-a-Chip* são destinados para o diagnóstico na saúde pública, e além das vantagens mencionadas anteriormente, possuem características como: pequeno peso e volume, facilidade de transporte e armazenamento, estabilidade em condições ambientais variadas, alta confiabilidade e precisão laboratorial, rápido processamento e simplicidade de operação. Estas características são extremamente importantes quando se trata de diagnósticos em regiões do mundo onde a tecnologia de laboratórios não está à disposição da maioria da população (HERNANDEZ *et al.*, 2010; RAHAL, 2011).

Algumas vantagens comuns dos *LOCs* são: pequenas dimensões de milímetros ou centímetros quadrados do sistema, baixo consumo de fluidos como, reagentes, amostras e baixa produção de resíduos. Possibilita transferências rápidas de calor e massa, e também análises com reduzido tempo de resposta. Simplifica o processo de controle, devido a rápida resposta do sistema e utiliza baixo consumo de energia (YAGER *et al.*, 2006; RAHAL, 2011). No entanto, os *LOCs* devido aos efeitos físicos como a capilaridade e a tensão superficial, dominantes na microescala, podem tornar os processos mais complexos quando comparados aos equipamentos tradicionais. Alguns dos dispositivos não possuem a mesma facilidade de miniaturização. As técnicas de microfabricação ainda necessitam de reduções de custos e necessidade de desenvolvimento de novos materiais para suprir a sua grande variedade de aplicações (YAGER *et al.*, 2006).

2.7 Técnicas de caracterização dos polímeros

2.7.1 Ângulo de contato e molhabilidade

A análise óptica do ângulo de contato, obtido pelo equipamento Goniômetro, mostrado na Figura 2.23, permite estudar a propriedade de molhabilidade e também a energia livre de superfície de uma amostra (AWAJA, *et al.*, 2009).

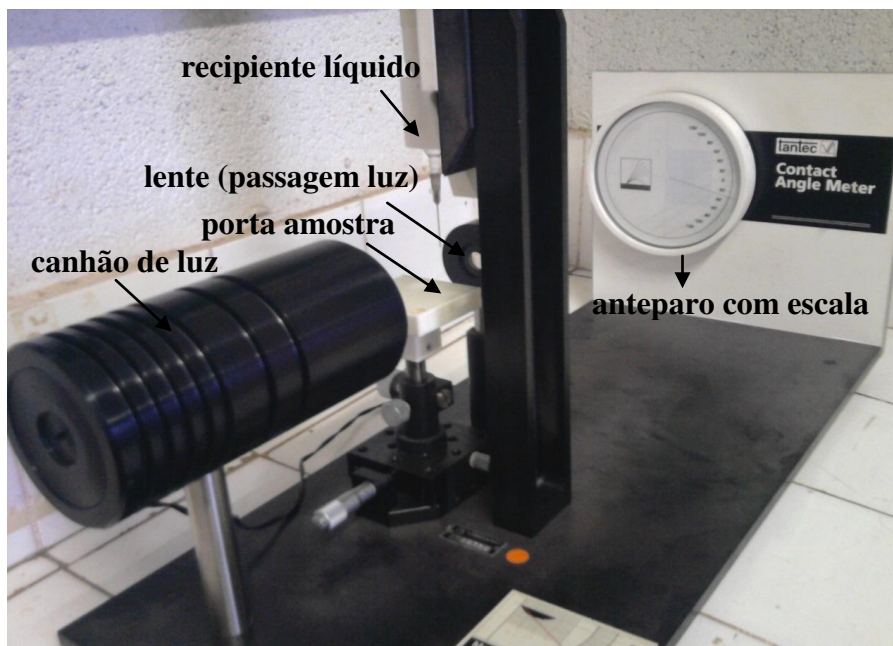


Figura 2.23. Equipamento Goniômetro Tanteq Cam-Micro (LOPES, 2012).

O ângulo de contato de um líquido é definido geometricamente como resultado de um processo de equilíbrio gerado pela deposição de uma gota na superfície sólida (suave, homogênea, não deformável e isotrópica), sob a ação de forças de superfície (AWAJA, *et. al.*, 2009; LOUZI, 2015).

O método da gota sésil é o mais utilizado para a determinação da molhabilidade de uma superfície sólida. Consiste em depositar uma gota de um líquido conhecido sobre uma superfície sólida e medir o ângulo formado entre a gota e o sólido (BALDAN, 2012). O valor do ângulo de contato (θ) pode variar de 0° a 180° . Para valor de $\theta = 0^\circ$, é definido como completa molhabilidade (hidrofílico), por outro lado quando, $\theta = 180^\circ$, não há molhabilidade (hidrofóbico). Para valores de θ entre 0° e 180° define-se como molhabilidade parcial, conforme mostrado na Figura 2.24 (KARMANOV, 2000; AWAJA *et al.*, 2009).

A interação entre a superfície sólida e um determinado líquido pode ser obtida através da medida do ângulo de contato. Este é definido como o ângulo entre o plano tangente a gota do líquido e a superfície, onde o líquido se encontra depositado (TORRES e SINÉZIO, 2005).

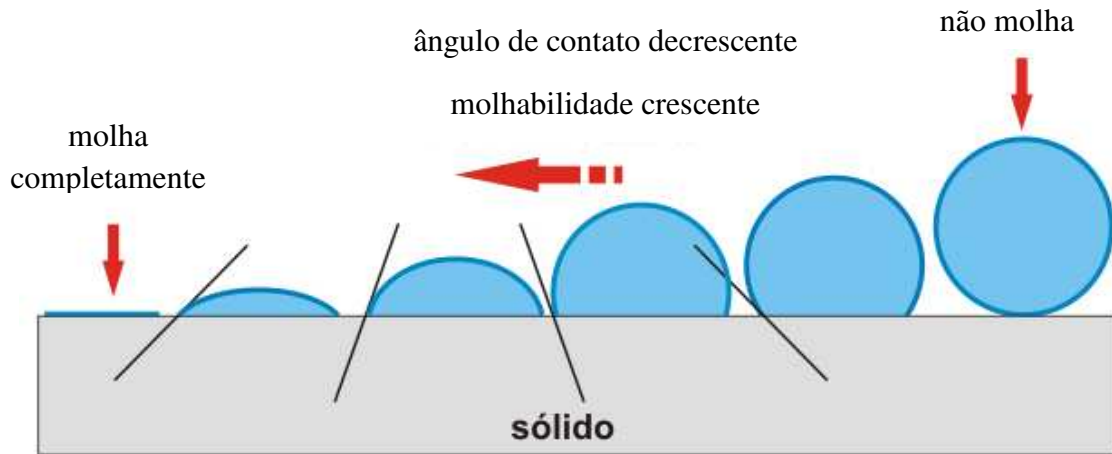


Figura 2.24. Superfície hidrofílica e hidrofóbica (KARMANOV, 2000).

A tensão interfacial de uma gota sobre o substrato sólido, apresentado na Figura 2.25, onde: γ_{SV} , tensão interfacial entre as fases sólido e vapor; γ_{SL} , tensão interfacial entre a fase sólido e líquido; γ_{LV} , tensão interfacial entre as fases líquido/vapor e θ , ângulo de contato entre a gota do líquido depositada sobre a superfície sólida (SHAW, 1975; LOPES, 2012).

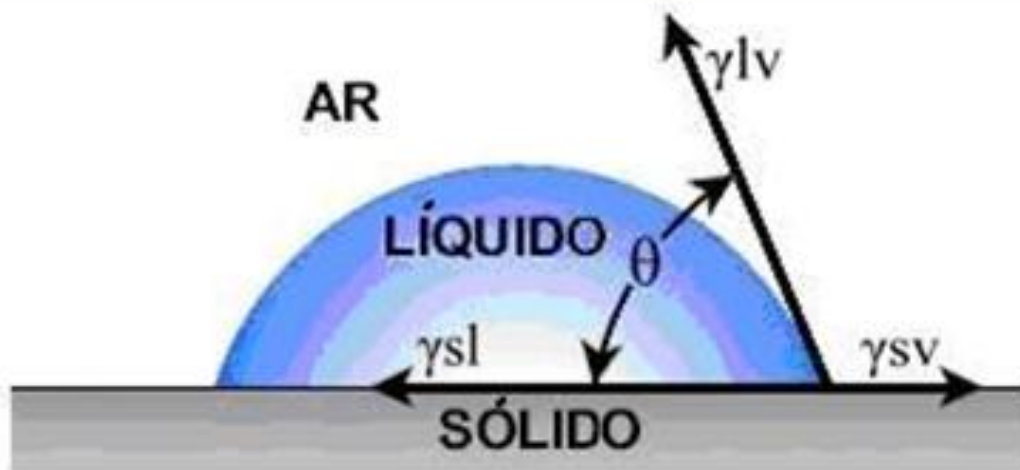


Figura 2.25. Tensões interfaciais e o ângulo de contato, gerado entre uma gota e o substrato sólido, entre as fases sólido/líquido e vapor (LOPES, 2012).

A interação intermolecular em hidrocarbonetos saturados é proveniente das forças de van der Waals, as quais incluem as forças de Keesom, Debye e London (MORTON, 2012). As forças de Keesom ou orientação são decorrentes de moléculas com dipolos permanentes, forças de Debye ou indução. Ocorrem com uma molécula de dipolo permanente, que induz uma molécula vizinha à polarização. As forças de dispersão de London são decorrentes de

dipolo instantâneo produzido pelo movimento de elétrons dentro da molécula. Estas forças representam a maior parte ou totalmente as forças atrativas nos polímeros (FOWKES, 1963; OWENS e WENDT, 1969).

A molhabilidade de uma superfície sólida, dependendo da natureza da força de ligação entre as interfaces pode se classificada como, molhabilidade física e química (LUZ *et al.*, 2008). A molhabilidade física de uma superfície sólida por um líquido é possível pela dissociação completa ou parcial das ligações interatômicas dos sólidos. Na ausência do transporte de massa dos átomos através da interface sólido/líquido, a energia atrativa para a molhabilidade é a interação física reversível como as forças de Van Der Waals (MORTON, 2012).

A molhabilidade é definida pelo ângulo de contato (θ) dado pela equação de Young (Equação 2) já citada. Sob condições não reativas, a absorção do líquido pela superfície sólida ocorre quando $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ (LUZ *et al.*, 2008). A equação de Young foi deduzida considerando conceitos mecânicos, a partir das tensões superficiais (KEHRWALD, 2009).

A molhabilidade química é obtida quando ocorrem reações químicas, as condições de molhabilidade da superfície sólida são alteradas e a energia livre de Gibbs (G) ou Helmholtz (F), da reação se torna a força motora para a diminuição da tensão interfacial sólido/líquido e também pelo aumento da molhabilidade (BALDAN, 2012). A equação de Gibbs considera conceitos termodinâmicos para comprovar que a estabilidade entre as fases sólido, líquido e vapor, também pode ser descrita em termos de energia livre de superfície (LUZ *et al.*, 2008). Considerando a soma (dF) de todas as variações da função de Helmholtz (F) em cada fase e região interfacial do sistema sólido/líquido/vapor (KEHRWALD, 2009), tem-se a Equação 13.

$$dF = dF_V + dF_L + dF_S + dF_{LV} + dF_{SL} + dF_{SV} \quad (\text{Equação 13})$$

2.7.2 Energia livre de superfície

A energia livre de superfície (ELS) do sólido também pode ser calculada pela equação de Thomas Young (Equação 2). A equação de Young, relaciona a tensão superficial ou interfacial (γ) e o ângulo de contato (θ) de um líquido, em uma superfície sólida. A tensão superficial é definida termodinamicamente como o trabalho reversível necessário para criar

uma unidade de área da superfície entre duas fases. A tensão superficial é medida em unidades de força por comprimento como mN/m e dina/cm (MONTE e PERES, 2004; LOPES, 2012).

Para que a equação de Young possa ser aplicada, algumas suposições são seguidas possibilitando que a energia livre de superfície do sólido (γ_{SV}) possa ser determinada. O líquido utilizado para medições do ângulo de contato deve ser puro, não sendo empregadas soluções surfactantes ou misturas de líquidos já que podem apresentar adsorção preferencial ao material.

O valor da tensão de interface líquido/vapor deve ser constante ao se medir o ângulo de contato. Desta forma, é necessário impedir que reações químicas ou físicas ocorram entre o sólido e o líquido. A energia interfacial entre a fase líquido/vapor deve ser maior que a energia de interface sólido/vapor a ser determinada, para que não ocorra completa molhabilidade (KWOK e NEUMANN, 2000).

As moléculas no interior de um líquido estão sob a ação de forças intermoleculares de Van Der Waals em todas as direções, entretanto este fenômeno não é observado para as moléculas que estão na superfície (LUZ *et al.*, 2008; LOUZI, 2015). As moléculas da superfície orientam-se, preferencialmente, para o interior do líquido, por sofrerem atração simétrica pelas moléculas do volume interior, que gera uma forma geométrica com menor área como, por exemplo, gotas esféricas em líquidos. A energia livre superficial para líquidos é definida como a força que atua em paralelo à superfície por unidade de comprimento (LUZ *et al.*, 2008). Este fenômeno não é observado para materiais sólidos, pois não ocorre à equivalência entre os átomos da superfície como ocorre nos líquidos (BUBICZ *et al.*, 2009).

Os líquidos apresentam energia livre de superfície menor que 100 mN/m, por exemplo a água apresenta tensão superficial de 72 mN/m. Os materiais sólidos apresentam elevada tensão superficial, entre 500 a 5000 mN/m, como por exemplo, os metais, rubi, diamante e sílica. No entanto, os polímeros apresentam baixa energia livre de superfície, em torno de 20 a 30 mN/m (ZISMAN, 1964; AHADIAN *et al.*, 2010; LOPES, 2012).

A energia livre de superfície satisfatória varia em função da exigência de adesividade requerida para cada aplicação. No caso de filmes poliolefinicos que são impressos utilizando tintas polares, um valor mínimo de 37 mN/m é requerido (AWAJA *et al.*, 2009). Já

para o caso de adesivações com outros substratos a partir de adesivos poliuretânicos, a tensão superficial deve ultrapassar 42 mN/m. Geralmente, a superfície de um polímero deve apresentar energia livre de superfície de 10 a 20 mN/m superior à do material com o qual irá interagir (AHADIAN *et al.*, 2010).

O autor (LOPES, 2012) descreve em seu trabalho, o baixo valor da energia livre de superfície encontrado para amostra de não tecido de polipropileno (NTPP) sem tratamento, o que resulta no fato de que as forças intermoleculares de coesão que atuam na maioria dos polímeros são de dispersão (apolar).

De acordo com AWAJA (2009), o aumento da energia livre de superfície a partir de tratamentos de superfície, está relacionado ao aumento na componente polar da energia livre de superfície e ao decréscimo na componente apolar devido à introdução de grupos polares contendo oxigênio.

2.7.3 Determinação da energia livre de superfície

A determinação da energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada por vários métodos descritos a seguir. Para isto alguns métodos utilizam no mínimo um, dois ou três líquidos diferentes, e juntamente com o valor do ângulo de contato obtido, são utilizados para fazer uma estimativa da energia livre de superfície (AHADIAN *et al.*, 2010).

O método de Zisman caracteriza um sólido determinando a tensão superficial crítica (γ_c), através da medida do ângulo de contato (θ), entre diferentes líquidos de mesma polaridade e a superfície sólida (AHADIAN *et al.*, 2010).

Os valores obtidos do ângulo de contato (θ) são plotados em um gráfico de $\cos \theta$ versus tensão superficial dos líquidos de referência. Com isto, é obtida uma relação linear extrapolada até o ponto em que o líquido de referência molha completamente a superfície sólida, ou seja, $\theta = 0^\circ$ ou $\cos \theta = 1$ (GILDL *et al.*, 2001; BALDAN, 2012). De acordo com a Figura 2.26, o ponto de interseção projetado no eixo da abscissa, corresponde ao valor da tensão crítica da superfície sólida (ZISMAN, 1964).

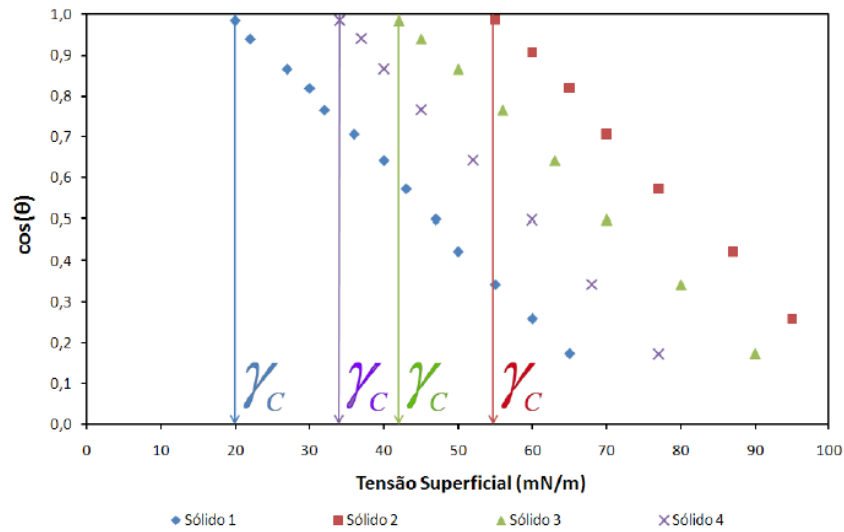


Figura 2.26. Determinação da tensão superficial crítica (γ_c), pelo método de Zisman (SENA, 2011).

Os valores da tensão superficial crítica (γ_c), para alguns polímeros estão apresentados na Tabela 2.6, no entanto o valor de γ_c pode variar de acordo com a estrutura química molecular superficial do polímero, como por exemplo, a substituição de átomos de flúor por hidrogênio, ocorre um aumento da tensão superficial crítica (ZISMAN, 1964; AHADIAN *et al.*, 2010).

Tabela 2.6. Tensão superficial crítica (γ_c) a 20°C, pelo método de Zisman (CARNEIRO, 2001).

Polímero	Tensão superficial crítica (mN/m)
Polidimetilsiloxano (PDMS)	20,4
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	25
Polietileno (PE)	31
Polipropileno (PP)	32
Poliestireno (PS)	33
Poli(álcool de vinila) (PVOH)	37
Poli(cloreto de vinilideno) (PVDC)	40
Poli(cloreto de vinila) (PVC)	40
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	43

De acordo com ZISMAN (1964), conclui que a molhabilidade ou tensão superficial crítica acontece devido aos arranjos atômicos que se encontram na interface do sólido/líquido, sendo independente dos arranjos mais distantes.

A teoria de Fowkes propõe medir a energia livre de superfície de um sólido (γ_{SV}^{total}), utilizando a componente dispersiva ou apolar (γ_{SV}^d) e a componente polar (γ_{SV}^p). Estas componentes envolvem forças de London como dispersão, orientação e indução, para a componente apolar, e a formação de ligações de hidrogênio para a componente polar (AWAJA *et.al.*, 2009). A energia livre de superfície total de um sólido pode ser obtida pela Equação 14.

$$\gamma_{SV}^{total} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p \quad (\text{Equação 14})$$

A equação de Fowkes considera apenas forças de dispersão atuando na interface sólido/líquido, de forma que esta equação fornece aproximações para sistemas simples (AWAJA *et.al.*, 2009). Desta forma, para sistemas somente com forças de dispersão atuantes, o modelo para energia interfacial sólido/líquido proposto por Fowkes em 1962 é descrito na Equação 15, onde γ_{SV}^d e γ_{LV}^d são as componentes dispersivas da energia livre de superfície para o sólido e o líquido, respectivamente.

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2.(\gamma_{SV}^d. \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Equação 15})$$

O autor (Fowkes, 1963), rearranjou a Equação 15 e combinou com a equação de Young (Equação 2), para obter a Equação 16. Para esta equação é considerado apenas interações dispersivas do sistema não sendo confiável para estimativas de sistemas complexos. No entanto, sua aplicação para sistemas simples fornece aproximações úteis (BALDAN, 2012).

$$\gamma_{LV}.(1+\cos(\theta)) = 2.(\gamma_{SV}^d. \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Equação 16})$$

A teoria da média geométrica ou aproximação de Owens e Wendt (OW), como também é conhecida, aborda o modelo de Fowkes, a qual inclui a componente polar (BALDAN, 2012). Esta teoria combina a componente dispersiva (apolar) com a componente polar, obtendo-se a Equação 17, onde γ_{SV}^p e γ_{LV}^p são as componentes polares relativos a energia livre de superfície do sólido (OWENS e WENDT, 1969; AWAJA *et.al.*, 2009; SENA, 2011).

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) = 2 \cdot (\gamma_{SV^d} \cdot \gamma_{LV^d})^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_{SV^p} \cdot \gamma_{LV^p})^{1/2} \quad (\text{Equação 17})$$

Para a obtenção das componentes polar e dispersiva do sólido ($\gamma_{SV^d}, \gamma_{SV^p}$), é necessário utilizar dois líquidos conhecidos (um polar e outro apolar). O valor da componente dispersiva (γ_{SV^d}) através de θ e γ_{LV} do líquido apolar, pode ser obtido pela Equação 18.

$$\gamma_{SV^d} = 1/4 \cdot [\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta)^2] \quad (\text{Equação 18})$$

O valor da componente polar (γ_{SV^p}) é estimado a partir do valor da componente dispersiva (γ_{SV^d}) calculado usando-se os valores de θ , γ_{LV} e das componentes do líquido polar ($\gamma_{LV^d}, \gamma_{LV^p}$), através da Equação 19. A média geométrica é mais indicada para sistemas de alta energia como adesivos em metais (SELLIN, 2002; AHADIAN *et al.*, 2010).

$$\gamma_{SV^p} = [\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) - 4 \cdot (\gamma_{SV^d} \cdot \gamma_{LV^d})] / 4\gamma_{LV^p} \quad (\text{Equação 19})$$

Na média harmônica, Wu aproximou a equação de Fowkes para o cálculo da energia livre de superfície (AWAJA *et al.*, 2009; SENA, 2011; BALDAN, 2012), introduzindo na Equação 15 a componente polar, obtendo a Equação 20.

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 4 \cdot [(\gamma_{SV^d} \cdot \gamma_{LV^d}) / (\gamma_{SV^d} + \gamma_{LV^d}) + (\gamma_{SV^p} \cdot \gamma_{LV^p}) / (\gamma_{SV^p} + \gamma_{LV^p})] \quad (\text{Equação 20})$$

Substituindo a equação de Young (Equação 2) na Equação 20, obtém-se a aproximação de Wu (média harmônica), como mostrado na Equação 21.

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) = 4 \cdot [(\gamma_{SV^d} \cdot \gamma_{LV^d}) / (\gamma_{SV^d} + \gamma_{LV^d}) + (\gamma_{SV^p} \cdot \gamma_{LV^p}) / (\gamma_{SV^p} + \gamma_{LV^p})] \quad (\text{Equação 21})$$

Para obtenção das componentes dispersiva e polar do sólido é necessário o uso de dois líquidos (polar e apolar). O valor da componente dispersiva é inicialmente determinado através dos valores de θ , γ_{LV} do líquido apolar, através da Equação 22.

$$\gamma_{SV^d} = [\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta)] / (3 - \cos\theta) \quad (\text{Equação 22})$$

O valor da componente polar é calculado a partir do valor da componente dispersiva e dos valores de θ , γ_{LV} e das componentes do líquido polar ($\gamma_{LV^d}, \gamma_{LV^p}$), como descrito na Equação 23, onde: $A = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta)$ e $B = (4\gamma_{SV^d} \cdot \gamma_{LV^d}) / (\gamma_{SV^d} + \gamma_{LV^d})$.

$$\gamma_{SV}^p = [\gamma_{LV}^p \cdot (A-B)] / [4 \cdot \gamma_{SV}^p - (A-B)] \quad (\text{Equação 23})$$

Segundo Wu (1971), mostrou que a Equação 21 é mais precisa a ambos os sistemas, polares e não polares, sendo mais vantajosa em relação a equação proposta por Fowkes (1963) e ao método da média geométrica proposto por Owens e Wendt (1969).

A média harmônica, de acordo Wu (1971) fornece resultados mais satisfatórios para interações entre sistemas de baixa energia como por exemplo, líquidos orgânicos, água e polímeros no estado fundido ou no estado sólido. No entanto, não se espera usar esse método para fases que apresentam grandes diferenças de polaridade como água e mercúrio.

O método da Equação de Estado (EE) considera que para uma superfície sólida conhecida, o valor de energia livre interfacial entre o sólido/vapor (γ_{SV}) (m/mN^2), deve ser constante. De acordo com KWOK e NEUMANN (2000), sugerem que os valores de energia livre interfacial entre o líquido/vapor (γ_{LV}) e de θ (ângulo de contato), dependem apenas da γ_{SV} . Para este método foi proposto uma função hipotética (F), que representa o valor de energia livre interfacial entre o sólido/líquido γ_{SL} , a partir dos valores de γ_{LV} e γ_{SV} , como sendo variáveis independentes, representado pela Equação 24.

$$\gamma_{SL} = F. (\gamma_{LV}, \gamma_{SV}) \quad (\text{Equação 24})$$

De acordo com Zisman (1964), em seu estudo correlacionou o valor de θ a descrição da energia crítica entre o sólido/líquido, associados ao método da média geométrica de Berthelot. A partir da equação de Young (Equação 2), foi desenvolvida a Equação de Estado (EE), representada pela Equação 25, para determinar a energia livre interfacial entre o sólido/vapor (γ_{SV}), pelas medidas do valor do ângulo θ , de um único líquido com tensão superficial conhecida (KWOK e NEUMANN, 2000; AWAJA *et al.*, 2009; AHADIAN *et al.*, 2010).

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos) = 2 \cdot (\gamma_{LV} \cdot \gamma_{SV})^{1/2} \cdot \exp [-\beta (\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2] \quad (\text{Equação 25})$$

Para a obtenção dos valores de γ_{LV} e θ em uma mesma superfície sólida, a constante empírica (β) e os valores da γ_{SV} , podem ser determinados pela análise de mínimo quadrado, para a obtenção de resultados que forneça o melhor ajuste experimental (Equação 25). A partir de medidas do ângulo θ em diversos sólidos, foi obtido um valor médio para β referente a $1,247 \cdot 10^{-4}$ (mN/m) (KWOK e NEUMANN, 2000; SENA, 2011; AHADIAN *et al.*,

2010). Com o objetivo de validar a equação da função hipotética (F) (Equação 1), foi proposta a Equação 26, desde que seja capaz de descrever a tendência dos valores do ângulo θ , para a obtenção dos valores de γ_{SV} (KWOK e NEUMANN, 2000; AWAJA *et al.*, 2009).

$$\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos) = 2 \cdot (\gamma_{LV} \cdot \gamma_{SV})^{1/2} \cdot [1 - \beta_1 \cdot (\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2] \quad (\text{Equação 26})$$

A constante empírica (β_1) (Equação 26), é determinada a partir de medidas do valor de θ em diversos sólidos, com valor de $1,057 \cdot 10^{-4}$ (mN/m). Nos valores obtidos a partir desta equação não se observam variações de γ_{SV} , quando determinados pela constante empírica (β e β_1). O método da Equação de Estado (EE), pode ser aplicado em sistemas de mistura líquida constituídos apenas por líquidos polares, neste caso, a água (AHADIAN *et al.*, 2010).

2.7.4 Espectroscopia de infravermelho

A microscopia vibracional na região do infravermelho é utilizada para a caracterização de polímeros, servindo como ferramenta na identificação de grupos funcionais, estudos da conformação de macromoléculas e obtenção do espectro vibracional molecular completo do material analisado (BARBOSA, 2007; AWAJA, 2009).

A banda vibracional é dividida em radiação no infravermelho “próximo”, situado na região de 14.290 a 4000 cm^{-1} , no “médio” entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e no “distante” localizada entre 700 a 200 cm^{-1} . A radiação no infravermelho médio é a mais utilizada para análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, conforme mostrado na Figura 2.27 (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2007; HOLLER *et al.*, 2009).

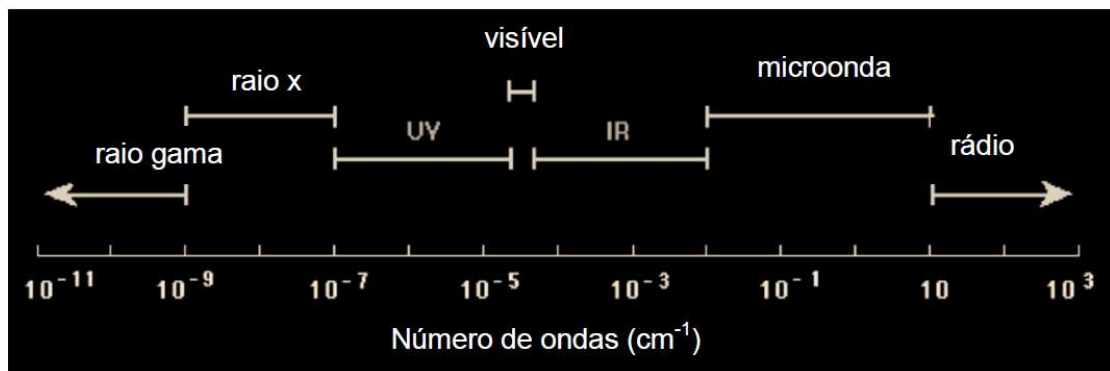


Figura 2.27. Espectro eletromagnético com as faixas de radiação (LOPES, 2012).

A técnica de espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR/ATR) utiliza o interferômetro de Michelson. Nesta técnica, um feixe de luz infravermelho é produzido e enviado a um divisor de feixe que o divide em dois feixes com intensidades praticamente iguais. Um dos feixes é enviado para um espelho fixo e o outro para um espelho móvel. Os feixes refletidos recombina-se e são reproduzidos na forma de um interferograma, que corresponde as variações no sinal medido pelo detector, em função do tempo (LOPES, 2012; SILVERSTEIN e WEBSTER, 2007).

O espectro por transmitância pode ser obtido pela divisão do espectro de feixe simples pelo espectro de fundo (*background*), um espectro de feixe é obtido sem a amostra no compartimento. A transmitância é determinada através da Equação 27, onde: transmitância (T), frequência (ν), resposta do instrumento com a amostra (I_s) e sem a amostra (I_0) (HOLLER *et al.*, 2009; CUCA, 2010).

$$T = (I_s / I_0) \cdot \nu \quad (\text{Equação 27})$$

Após a análise por transmitância, se a resposta do instrumento for a mesma com e sem amostra, o valor da transmitância será igual a um (1) e para o caso da amostra absorver luz, menos energia chegará ao detector e o valor da transmitância será menor que um (1). Entretanto, com total absorção de luz pela amostra, a transmitância terá valor igual a zero. A maioria dos sistemas multiplica a transmitância por 100, definindo a transmitância percentual (CUCA, 2010).

A espectroscopia com reflexão total atenuada (FT-ATR), permite a análise e obtenção de espectros qualitativos de amostras sólidas, independente da espessura. Esta análise é realizada através do feixe de luz refletido na superfície do meio transmissor (amostra), penetrando em uma pequena distância da superfície refletora, durante a transmissão do processo de reflexão (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2007; CANEVAROLO, 2003).

A absorbância (A) é definida pela lei de Beer, para a conversão da transmitância percentual (%T) em absorbância, é utilizada a Equação 28, onde: absorbância (A) e transmitância (T) (CUCA, 2010).

$$A = - \log (T / 100) \quad (\text{Equação 28})$$

As vantagens do uso do acessório por reflexão total atenuada (ATR) incluem a possibilidade de estudar amostras que absorvem fortemente na região do infravermelho, como

amostras dissolvidas em água, bem como realizar estudos de superfícies de amostras como polímeros, papéis, fibras, entre outros (BARBOSA, 2007; LOUZI, 2015).

2.7.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica utilizada na detecção de mudança de massa de uma substância e é medida em função da temperatura, com a programação controlada (WANG *et al.*, 2009; NOHARA *et al.*, 2010).

As curvas de TGA e sua derivada DTG são ilustrados na Figura 2.28. Nesta figura, a ordenada é referente a massa (%), ao invés da massa total e na abscissa a temperatura (°C). A massa e a temperatura são exibidas em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas. A curva de DTG aperfeiçoa a resolução dos resultados (KHALIL *et al.*, 2008; IVANOV, 2009).

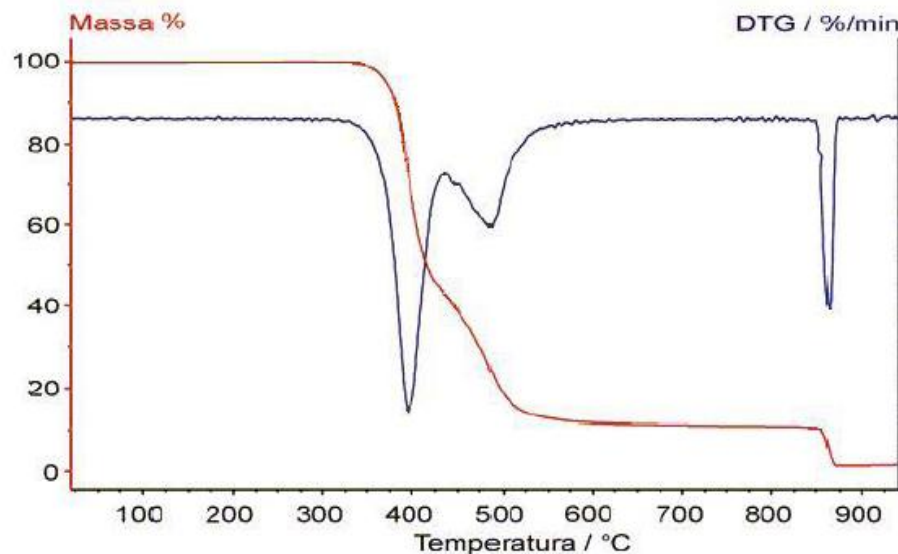


Figura 2.28. Ilustração do termograma da perda de massa em função da temperatura (IVANOV, 2009).

A técnica por TGA é utilizada em inúmeras aplicações como, corrosão de materiais a várias atmosferas, degradação térmica oxidativa de substâncias polimérica, decomposição térmica de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, destilação e evaporação de líquidos e determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis (GIMENEZ, 2015; OLIVEIRA, 2016).

2.7.6 Calorimetria diferencial exploratória

A alteração física e química sofrida pelo material pode ser obtida pela variação da entalpia, através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). A Tabela 2.7 apresenta a relação dos fatores oriundos do equipamento, que podem afetar a curva de DSC (LUCAS *et al.*, 2001).

Tabela 2.7. Fatores instrumentais que afetam a curva de calorimetria diferencial exploratória (LUCAS *et al.*, 2001).

Fatores	Variáveis	Aplicações	Efeito
taxa de aquecimento;	baixa (lenta);	alta resolução;	melhor separação de eventos; picos menores e mais largos.
	alta (rápida);	alta sensibilidade e detecção de pequenas transições;	baixa resolução de eventos consecutivos; picos finos e melhor amplitude.
atmosfera do forno;	estática (sem gás fluente);	sistema fechado ou quando não ocorre liberação de voláteis;	acúmulo de voláteis sobre a amostra.
	Dinâmica (gás fluente);	há liberação de voláteis e devem ser removidos;	arraste de voláteis para fora da célula DSC.
tipo do gás fluente;	inerte (N ₂ , He, Ar);	não interfere nas reações;	funciona como gás de arraste.
	reativo (ar, O ₂ , H ₂);	reação de oxidação ou redução;	interação do gás com a amostra.

A partir da análise de amostras obtidas pela técnica de DSC é possível a determinação da temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), medidas quantitativas do calor específico (C_p), entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c), tipos de transformações de fases, grau de cristalinidade, efeitos de decomposição e avaliação da reticulação (LUCAS *et al.*, 2001; CANEVAROLO, 2003).

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. A temperatura (T) na qual a cristalinidade desaparece totalmente é denominada como ponto de fusão (T_m) (pico endotérmico) e corresponde ao ponto máximo do pico de fusão. O calor de fusão é determinado pela área do pico de fusão. O processo de cristalização de um polímero é acompanhado pela liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico. Os fatores que influenciam geralmente a cristalização são a massa molar e a taxa de resfriamento. A taxa de cristalização é, em geral, inversamente proporcional á massa molecular do polímero (CANEVAROLO, 2003).

O processo de cristalização ocorre em duas etapas, processo de nucleação e crescimento, apresentados na Figura 2.29. No processo de nucleação ocorre a formação e o crescimento de núcleos com a formação do cristal ou região cristalina (CANEVAROLO, 2003). A taxa de nucleação é a quantidade núcleos estáveis formados em um intervalo de tempo e temperatura determinados.

A variação da taxa de nucleação e de crescimento linear com a temperatura passa por um máximo entre a temperatura de fusão (T_m) e transição vítrea (T_g) características do polímero. Abaixo da T_g , não existe mobilidade suficiente para o rearranjo das cadeias e conseqüentemente nucleação e crescimento, neste caso, o polímero está no estado vítreo. Para valores de temperatura crescente, acima da T_g , a mobilidade aumenta continuamente, facilitando o processo de nucleação e crescimento (CANEVAROLO, 2003; ANJOS, 2006).

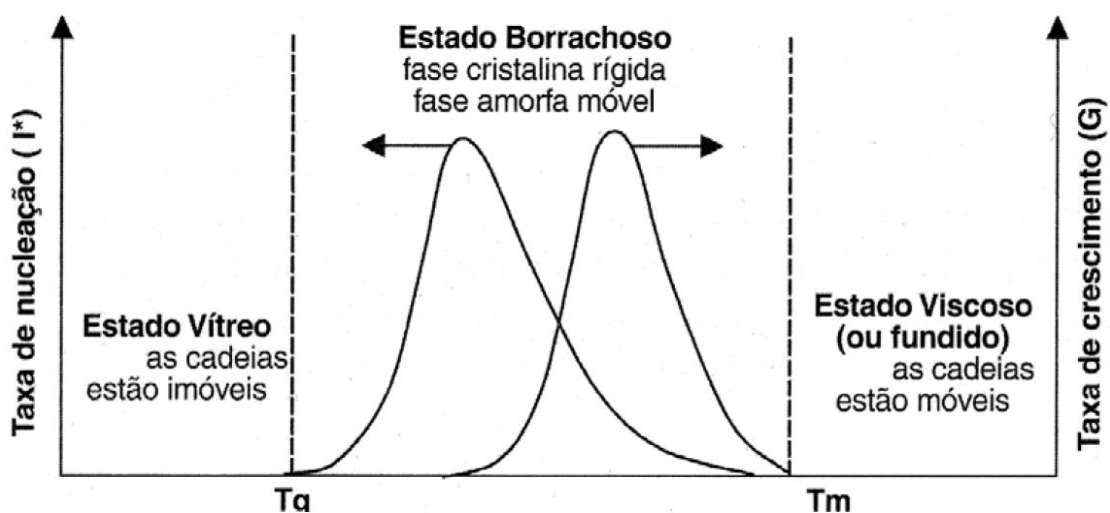


Figura 2.29. Variação da taxa de nucleação e de crescimento como função da temperatura de cristalização (CANEVAROLO, 2003).

Com o aumento da temperatura, aproximando-se da temperatura de fusão (T_m), a mobilidade aumenta continuamente atingindo valores muito altos, desestabilizando a formação dos cristais. Acima da T_m não é possível verificar a presença de cristais, pois o estado torna-se viscoso ou fundido.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento do material polimérico, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, como mudança de conformação. Abaixo da T_g , o polímero encontra-se no estado vítreo, sendo rígido e quebradiço. Neste caso, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2003).

A T_g pode ser alterada por fatores estruturais característicos da cadeia principal como, isomeria, taticidade, copolimerização, rigidez da cadeia e dos grupos laterais como, volume e assimetria. E também, quanto maior for a massa molar do polímero, maior será a T_g . Os fatores externos como a presença de aditivos (plastificantes), reduzem a T_g . A presença de uma segunda fase imiscível não altera a temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO, 2003; ANJOS, 2006).

As propriedades térmicas dos materiais, polifluoreto de vinilideno (PVDF), polidimetilsiloxano (PDMS) (BRANDRUP, 1999) e poliimida (kapton), estão descritos na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Propriedades térmicas dos polímeros (SELLIN, 1998; URAYAMA, 2000; ANJOS, 2006; URAYAMA, 2008; WANG *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2009; NOHARA *et al.*, 2010; CRUZ, 2013; OLIVEIRA, 2016).

Polímero	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	Temp. de decomposição (°C)
PVDF	-36	140	154 a 184	190
PDMS	-125	-	170	600
Kapton	279 a 329	-	-	422 a 498

A análise de DSC pode ser realizada pelos métodos de compensação de potência e por fluxo de calor, sendo utilizada uma amostra inerte como referência. Os limites de temperatura de processamento de análise do equipamento, correspondem a faixa de -180°C a +725°C (WENDLANDT, 1986; SELLIN, 1998; NOHARA *et al.*, 2010; LOPES, 2012).

No método de compensação de potência, a amostra e a referência podem ser aquecidas ou resfriadas em fornos separados, o qual fornece a medida direta através do calorímetro, referente a energia envolvida nos eventos térmicos (MATOS e MACHADO, 2003). Para este método a amostra e a referência são mantidas em condições isotérmicas. Após a amostra sofrer alteração de temperatura promovida por um evento endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam esta diferença de temperatura e automaticamente modifica a potência de entrada de um dos fornos (amostra ou referência), para igualar a temperatura de ambos (CANEVAROLO, 2003).

Na análise pelo método de fluxo de calor é obtida a propriedade física, pela diferença de temperatura (T), entre a amostra (A) e a referência (R) (Equação 29), enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

$$\Delta T = T_A - T_R \quad (\text{Equação 29})$$

Para este método a amostra e a referência são acondicionadas em porta-amostra (cápsula), posicionados sobre um disco termoelétrico e aquecidos por uma fonte de calor (MATOS e MACHADO, 2003). O calor é transferido para as cápsulas, com o fluxo de calor diferencial controlado por meio de termopares conectados ao disco. Se a variação for exotérmica, a amostra irá liberar calor e T_A será maior que T_R por um determinado período de tempo. Caso a variação seja endotérmica, T_A será temporariamente menor que T_R , sendo a diferença de temperatura, ΔT , (Equação 29) medida e registrada (LUCAS *et al.*, 2001; CANEVAROLO, 2003). Segundo Höne, Hemminger e Flammersheim (1996), a magnitude de ΔT , em um dado instante, é proporcional a variação de entalpia medida.

A curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC), em ambas as técnicas, é expressa em termos de fluxo de calor (J/Kg.K ou cal/g.°C) em função da temperatura (°C) ou tempo (min), conforme a Figura 2.30 (LUCAS *et al.*, 2001; LOPES, 2012).

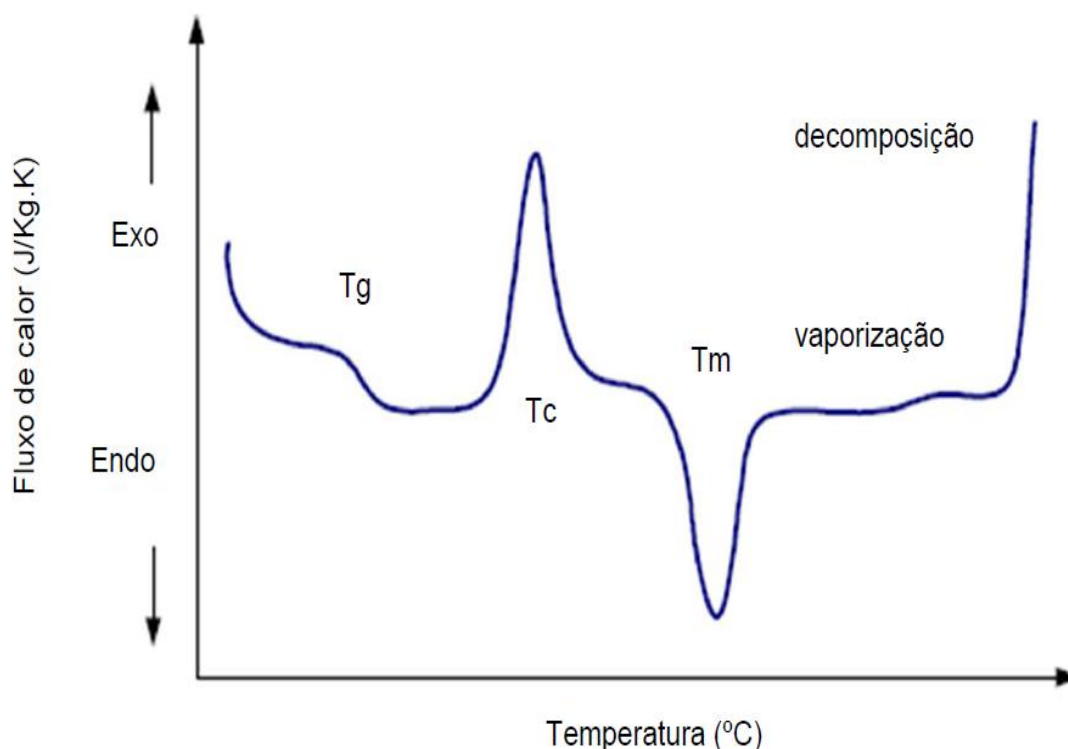


Figura 2.30. Curva da análise por DSC de fluxo de calor (J/Kg.K) em função da temperatura (°C) (LOPES, 2012).

2.7.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um microscópio que permite a observação e caracterização de materiais através de um feixe de elétrons, produzindo imagens com alta ampliação (30 a 300.000x) e resolução (cerca de 10nm). Seu princípio de funcionamento baseia-se na leitura da superfície de um material por um feixe de elétrons (AWAJA, 2009; LOPES, 2012).

O MEV possui grande capacidade de gerar imagens com resolução espacial de poucos nanômetros (nm), e portanto é um microscópio versátil utilizado para a observação de características microestruturais de materiais, pois possibilita o uso de amostras de grandes dimensões (cm³) e permite a observação de amostras com superfícies irregulares e topografia complexa (MAGALHÃES, 2009; SENA, 2011; LOUZI, 2015).

Os polímeros são materiais não condutores e para a análise de MEV, precisam ser revestidos por um revestimento condutor como, ouro (Au), liga ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt) ou alumínio (Al). Estes metais produzem um alto rendimento de sinal e o uso de baixa voltagem de aceleração do feixe (CANEVAROLO, 2003; HOLLER *et al.*, 2009). Durante a

interação com o feixe de elétrons, propriedades físico-químicas da amostra não podem sofrer alteração (CANEVAROLO, 2003; MAGALHÃES, 2009; LOPES, 2012; LOUZI, 2015).

Um esquema da parte interna de um microscópio eletrônico de varredura é observado na Figura 2.31, nesta técnica um canhão de elétrons produz um feixe formado por um filamento de tungstênio, o qual produz elétrons acelerados a uma energia na faixa de 1 a 40 KeV, com correntes entre 10^{-6} e 10^{-12} A. Este filamento funciona como um catodo e no momento em que a voltagem é aplicada, causa um aquecimento. Com isto, o anodo positivo em relação ao filamento atrai fortemente os elétrons formados (CANEVAROLO, 2003; HOLLER *et al.*, 2009).

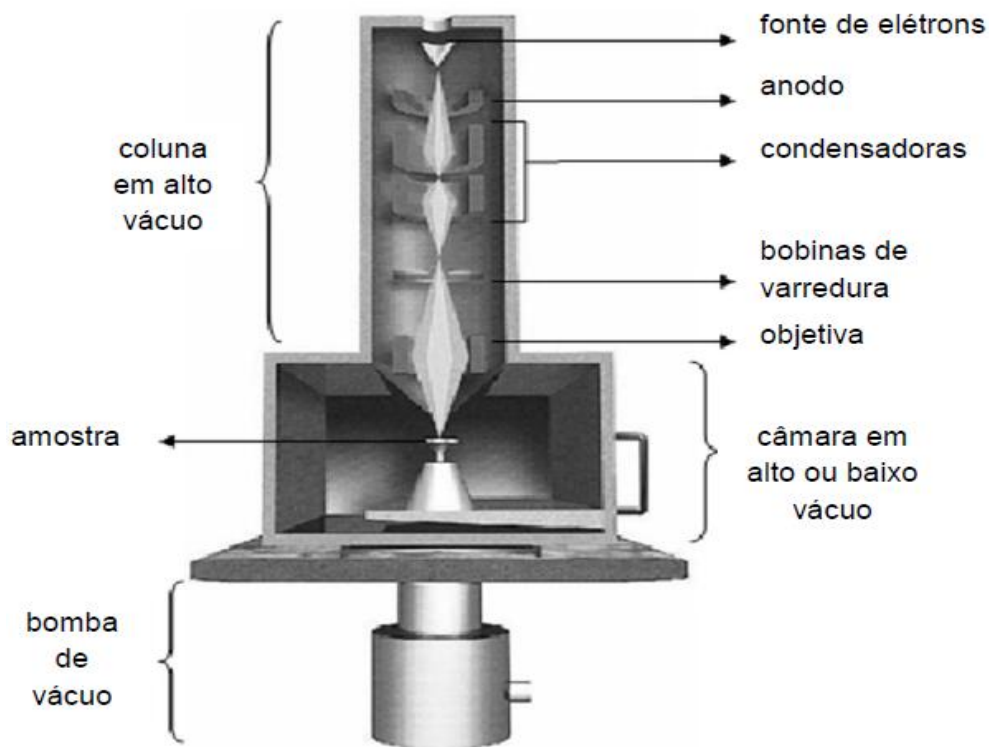


Figura 2.31. Esquema da parte interna do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (LOPES, 2012).

A variação da voltagem do microscópio MEV permite uma oscilação da aceleração dos elétrons, possibilitando que a parte positiva, em relação ao filamento do microscópio, atraia fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso do feixe é realizada pelas lentes magnéticas condensadoras, que alinham o feixe em direção à abertura da objetiva. A objetiva por sua vez, ajusta o foco do feixe de elétrons antes de atingirem a amostra a ser analisada

(CANEVAROLO, 2003; YAMAN *et al.*, 2011). A amostra metalizada é fixada em uma placa de platina que suporta e possibilita o seu deslocamento. O feixe de elétrons ao atingir a amostra revestida com metal condutor, com tamanho menor que 10nm necessita de corrente suficiente para formar uma imagem definida. A bobina de varredura tem a função de defletir o feixe e controlar sua varredura sobre a superfície da amostra. Condições de vácuo são feitas por um conjunto de bombas (HOLLER *et al.*, 2009; LOPES, 2012).

2.7.8 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva, utilizada para determinar estrutura cristalográfica, identificação qualitativa e quantitativa de fases e determinar o tamanho das nanopartículas (GONZAGA, 2014). Nesta técnica, conforme mostrado na Figura 2.32, a amostra é bombardeada por raios-X para produzir um padrão de difração que é coletado com ajuda de um detector. Os átomos no cristal funcionam como centros de espalhamento dos raios-X (GASPARIN, 2011).

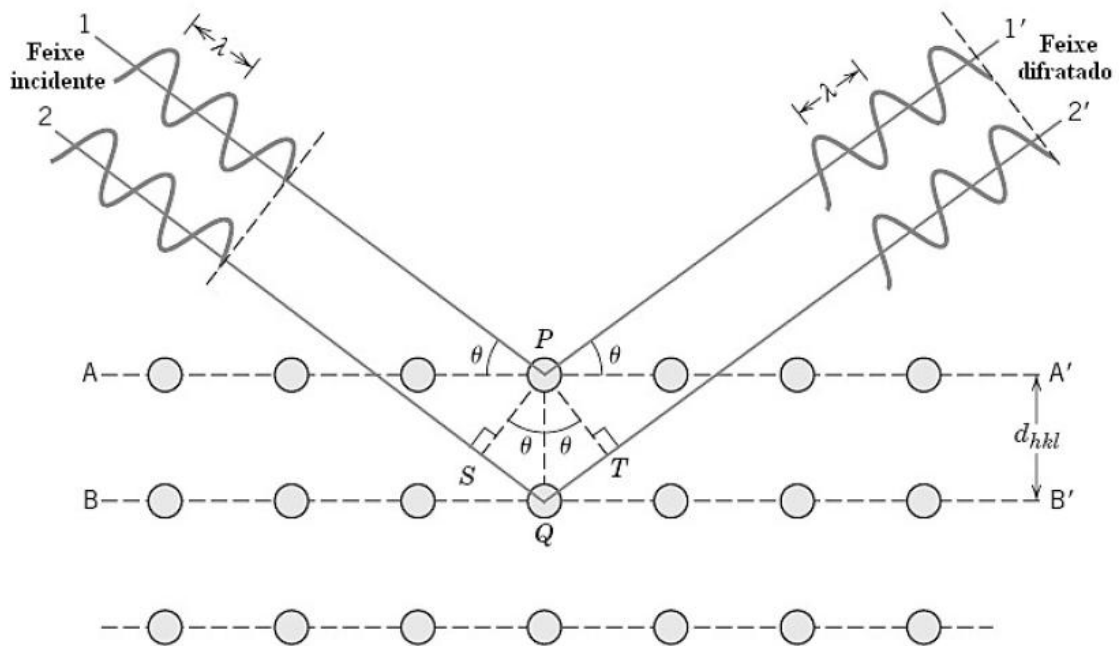


Figura 2.32. Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B') (GASPARIN, 2011).

Quando o feixe incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d , os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Sempre que a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um feixe de raios-X será

observado, caso contrário haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal (SENCADAS *et al.*, 2010; GASPARIN, 2011).

A condição de interferência construtiva está determinada pela lei de Bragg, representada pela Equação 30 (GIMENES, 2014):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 30})$$

O ângulo de incidência é representado pelo θ , o comprimento de onda dos raios-X pelo λ e o número inteiro (ordem de difração) por n . Desta forma, medindo o ângulo θ e sendo o comprimento de onda conhecido, a distância interplanar pode ser determinada, assim como a estrutura cristalina. O comprimento de onda da difração de raios-X utilizado é tipicamente da ordem da distância interplanar no cristal (SENCADAS *et al.*, 2010).

As diferentes fases cristalinas do PVDF estão correlacionadas com as distâncias interplanares características (SENCADAS *et al.*, 2010). Os ângulos de difração 2θ representados, relacionam a distância interplanar através da Lei de Bragg para as diferentes fases cristalinas, conforme representada na Tabela 2.9 (GONZAGA, 2014).

Tabela 2.9. Ângulos de difração de raios-X (DRX), para PVDF (GONZAGA, 2014).

Fase	Ângulo de difração (2θ) (graus)	Planos cristalinos
α	17,8°	(020)
	18,5°	(021)
	pico intenso em 20,06°	(100)
	26,8°	(110)
β	pico intenso em 20,06° e	(110) + (200)
	36,29°	(001)
γ	18,3°	(020)
	20,4°	(110) + (021)
	26,3°	(022)

O equipamento pode ser operado em diferentes geometrias como as de Bragg-Brentano (podendo ser convertido da geometria θ - 2θ para a θ - θ no local) e de feixe paralelo, sem necessidade de remover, substituir ou realinhar óticamente nenhum dos componentes (LEROUX *et al.*, 2008).

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (LEROUX *et al.*, 2008).

Para a identificação dos compostos cristalinos analisados, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, utilizam-se bancos de dados como o ICDD (*International Center for Diffraction Data*), que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos (LEROUX *et al.*, 2008; GONZAGA, 2014).

2.7.9 Teste de adesão por descolamento

O teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*) é um método desenvolvido para medir a força de adesão de sistemas como, polímero-metal, metal-metal e polímero-polímero (SELLIN, 2002).

No *peel adhesion test* é possível avaliar os esforços e as condições de trabalho que uma junta adesiva está sujeita, e também fatores como, temperatura, taxa de ruptura, contato com contaminantes (solventes, óleos e plastificantes) e tempo de vida útil do material (CARNEIRO, 2001, KANERVA e SAARELA, 2013).

Na análise de *peel adhesion test* pode ser medido a força necessária para separar duas superfícies unidas através de puxamento. Este teste é importante para analisar o desempenho de adesivos, fitas adesivas e métodos utilizados para promover a adesão entre duas superfícies.

Na Figura 2.33, está apresentado um esquema do teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*, ensaio em T), que pode ser realizado com ângulo de 90 e 180°. Uma parte da amostra é presa em uma placa rígida, a qual é fixada em uma das garras pneumáticas do equipamento e a outra parte da amostra (solta), é puxada pela outra garra, em uma velocidade específica até o término da junta ou até que a amostra se rompa (SELLIN, 2002). O teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*) permite medir se a quebra

pode ser coesiva, adesiva ou material bem como, força de descolagem da amostra (MORENT *et al.*, 2007).

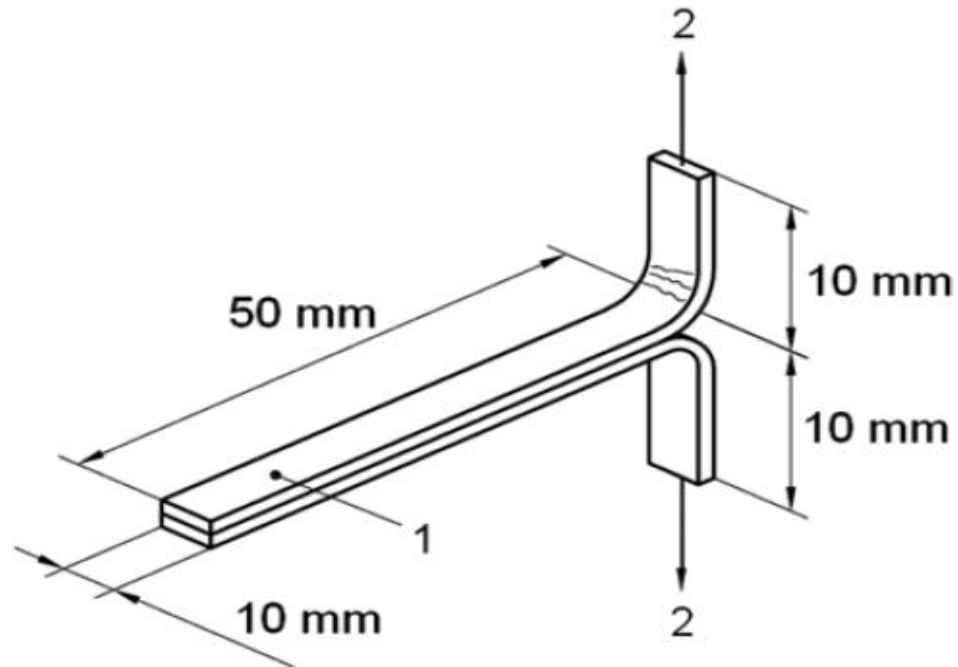


Figura 2.33. Teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*), geometria das amostras do ensaio em T, onde: **1** é a área delimitada e **2** a direção que amostra será puxada (ISO 11339, 2003) (MORENT *et al.*, 2007).

O teste de cisalhamento (*lap shear*) é utilizado para testar juntas adesivas entre um substrato e o adesivo. A preparação da superfície do substrato depende de vários fatores: mistura, aplicação do adesivo, tamanho do substrato, quantidade de sobreposição da junta, controle da espessura do adesivo, velocidade de puxamento e condições de cura como, tempo, temperatura e pressão (CARNEIRO, 2001; SELLIN, 2002).

Para este teste, duas superfícies são aderidas com a aplicação de um adesivo e posteriormente é realizada a cura em condições adequadas. A amostra é fixada nas garras do equipamento, teste universal Instron (Norma ASTM D3163), e puxado com uma velocidade padrão até a ruptura da amostra, conforme mostrado na Figura 2.34. As amostras com dimensões iguais são unidas com adesivo suficiente, para que haja ruptura do adesivo e não do material (WU e ZHAO, 2013).

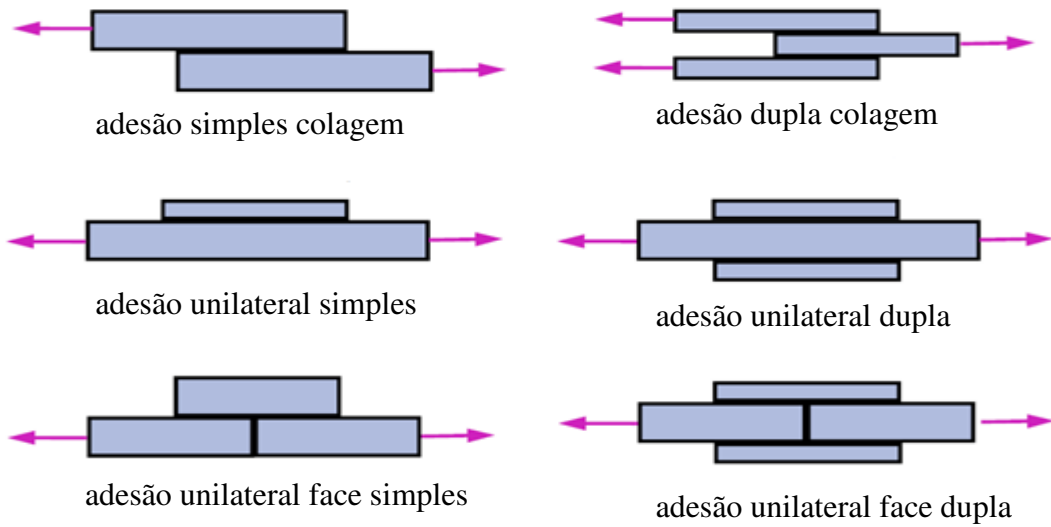


Figura 2.34. Tipos de juntas adesivas aplicadas na superfície, para o teste de cisalhamento (WU e ZHAO, 2013).

Após o término do teste de cisalhamento (*lap shear*), observa-se a ocorrência de falhas do tipo intralaminar, interfacial e fratura do material, conforme mostrado na Figura 2.35 (ABRAHÃO *et al.*, 2015).

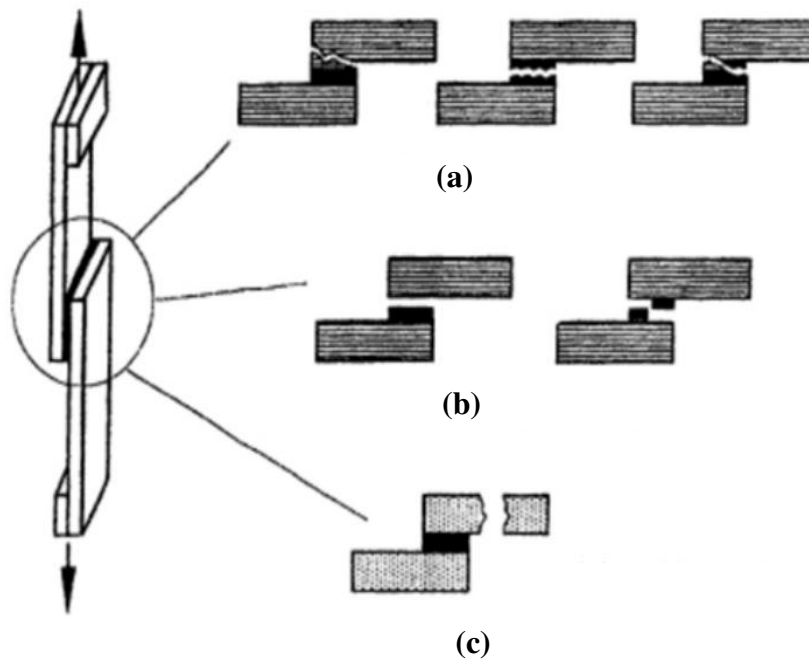


Figura 2.35. Tipos falhas de juntas adesivas no teste de cisalhamento (*lap shear*), onde: (a) intralaminar, (b) interfacial e (c) fratura do material (SELLIN, 2002).

A fratura intralaminar ocorre na estrutura com grandes quantidades de material adesivo, que pode ser solucionado com a adição de uma carga mineral, para evitar o uso em excesso de adesivo. Este tipo de falha geralmente é acompanhado de maiores valores de resistência mecânica. A falha interfacial indica a necessidade de um tratamento de superfície mais eficiente nas amostras e os resultados de rendimento obtidos na resistência mecânica do material são menores (SELLIN, 2002; ABRAHÃO *et al.*, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O filme transparente de polifluoreto de vinilideno (PVDF), com espessura de 0,02 mm, o filme de poliimida (kapton), com coloração alaranjada e espessura de 0,6 mm e o polidimetilsiloxano (PDMS) translúcido com espessura de 500 microns, foram utilizados neste trabalho. As amostras poliméricas sem tratamento foram utilizadas como comparativo, na obtenção dos resultados realizados durante as caracterizações.

As amostras poliméricas de PDMS e kapton foram doadas pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEN) do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). E a amostra de PVDF foi doada pelo prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (FISPOL).

Os reagentes utilizados foram: etanol (P.A. 98%, Merck), N,N-dimetilformamida (P.A. 99,8%, Merck), agente de cura *Sylgard™ 184* (Dow Corning) e o PDMS *Sylgard™ 184 silicone elastomer* (Dow Corning). O agente de cura é uma mistura do complexo de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxano e o PDMS é um líquido a base de silicone com grupo vinila terminal. Durante todo o trabalho, foi utilizada água destilada e deionizada em sistema Milli-Q da Millipore.

3.2 Métodos

3.2.1 Detalhamento das condições operacionais para o tratamento das amostras poliméricas

No fluxograma mostrado na Figura 3.1, está relacionada a etapa de higienização das amostras poliméricas, antes de serem submetidas as técnicas de tratamento de superfície, bem como as variáveis operacionais utilizadas nas aplicações das técnicas como, descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*. As amostras foram avaliadas de acordo com o estabelecido no protocolo utilizado por RICCHI (2013) e LOPES (2012).

As etapas relacionadas no fluxograma, como a higienização das amostras poliméricas (SELLIN, 2002; LOUZI, 2015), preparo do polidimetilsiloxano (PDMS) RICCHI (2013), técnicas utilizadas no tratamento de superfície e as caracterizações das amostras, serão melhores explicados nos itens a seguir.

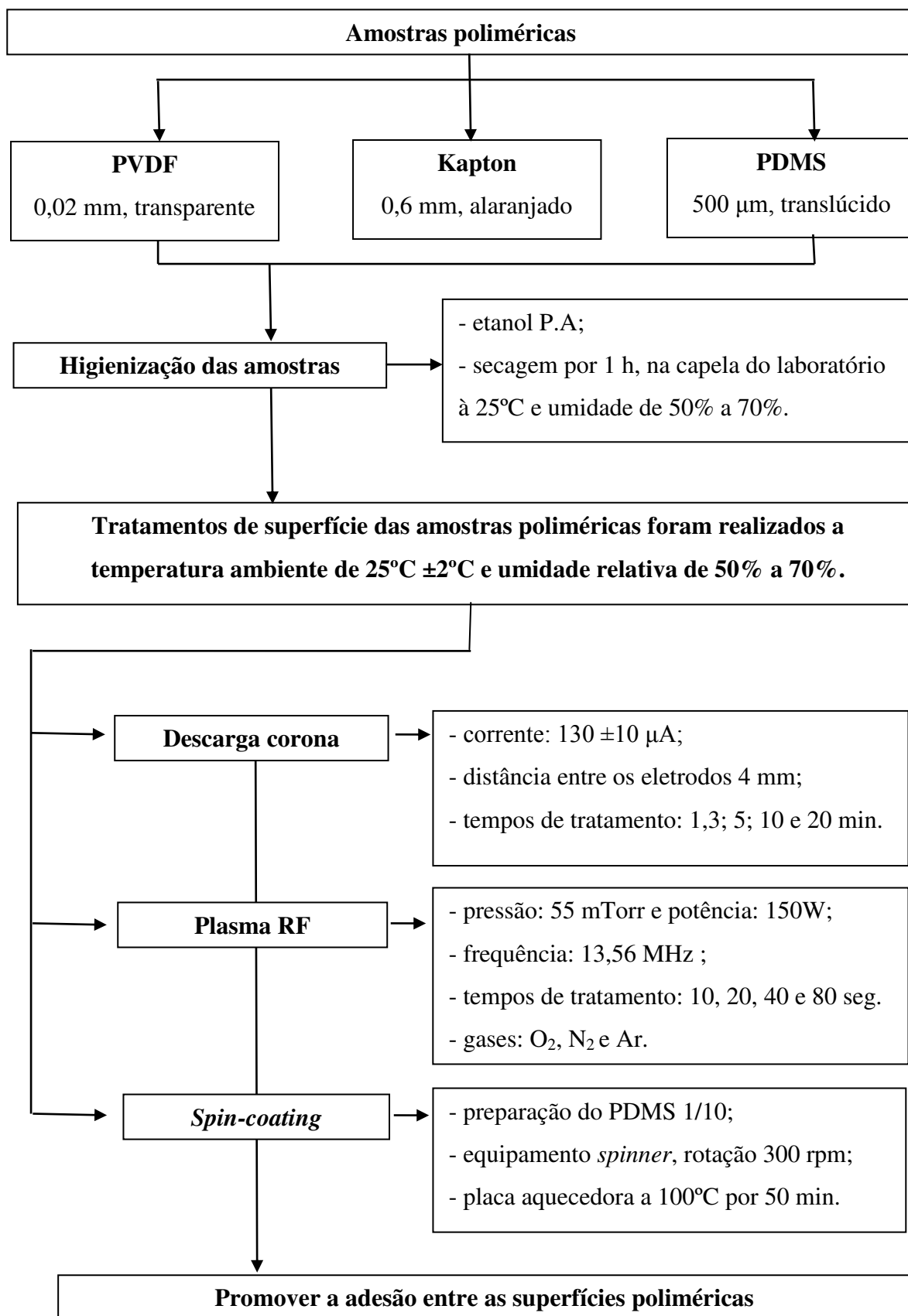


Figura 3.1. Fluxograma das condições operacionais utilizadas no tratamento de superfície das amostras poliméricas.

3.2.2 Preparação das amostras poliméricas

As amostras de polidimetilsiloxano (PDMS), foram produzidas seguindo o protocolo estabelecido por RICCHI (2013) e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)/Sincrotron, foi utilizado para a produção dos filmes de PDMS.

Para a produção das amostras de PDMS foram utilizados, o agente de cura Sylgard184[®], uma mistura do complexo de platina e copolímeros de metilhidrosiloxano e dimetilsiloxa (lote: 8455270) e o líquido a base de silicone PDMS Sylgard184[®], contendo grupos vinila (lote: 7943701), ambos da marca Dow Corning.

O agente de cura e o elastômero PDMS foram misturados na proporção de 1/10 respectivamente. Esta mistura foi submetida ao processo de cura, a qual se transformou em um elastômero, pela formação de ligações de reticulação, entre os grupos vinil ($SiCH=CH_2$) e hidrosilano (SiH).

A higienização das amostras de PVDF, PDMS e kapton, foram realizadas seguindo a mesma metodologia utilizada por SELLIN (2002) e LOUZI (2015). As amostras poliméricas foram previamente imersas, durante o tempo de 60 segundos, em um recipiente contendo etanol P.A. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma placa de petri e a secagem dos filmes ocorreu sob condições controladas de temperatura de aproximadamente $25^{\circ}C \pm 2$ e umidade relativa variando de 50% a 70%, por aproximadamente 1 hora na capela do laboratório, para a remoção total do etanol residual. Estas condições de temperatura e umidade relativa foram controladas com o ar condicionado do laboratório ligado. O efeito da limpeza das amostras antes e após a etapa de higienização foi avaliado por medidas de ângulo de contato (método da gota séssil), utilizando o equipamento goniômetro (SENA, 2011; LOPES, 2012).

3.2.3 Tratamento por descarga corona

As condições ambientes para a aplicação do tratamento por descarga corona, como temperatura, umidade relativa, tempo e distância entre os eletrodos, foram previamente estudadas através de testes preliminares, realizados no grupo de pesquisa FISPOL, descritos por CARNEIRO (2001), SELLIN (2002), GIORDANO (2007), SENA (2011), LOPES (2012). O sistema de descarga corona mostrado na Figura 3.2, foi utilizado pelo grupo de pesquisa FISPOL para o tratamento de superfícies poliméricas. O equipamento gerador de descarga corona do tipo fio-plano é descrito de forma detalhada por CAMPOS (1990).

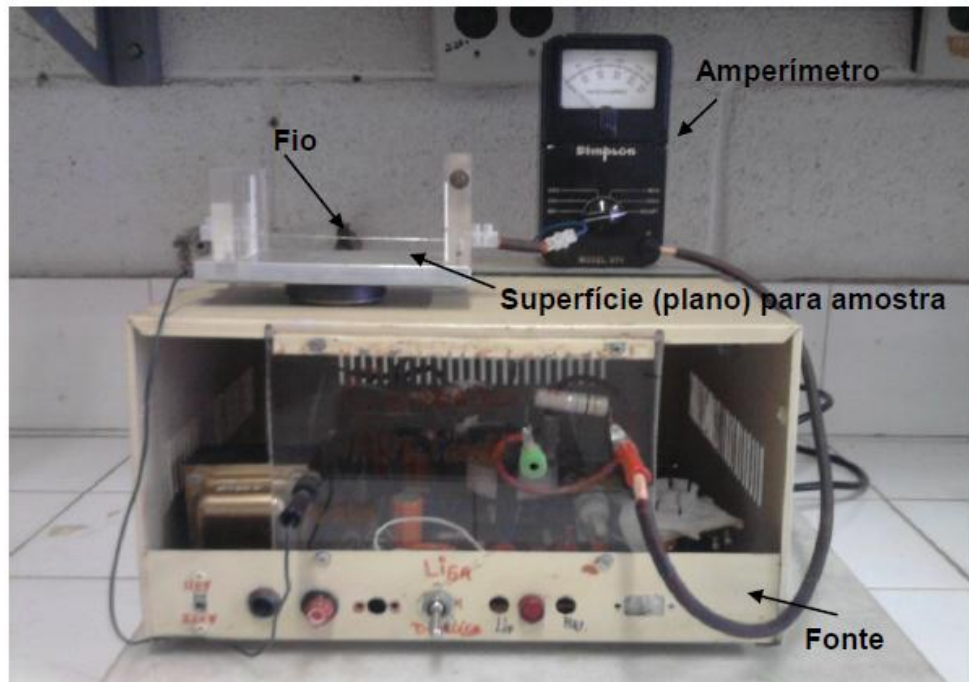


Figura 3.2. Sistema de descarga corona fio-plano (LOPES, 2012).

O equipamento é constituído por um fio de aço inox de diâmetro de 200 μm acoplado entre duas barras isolantes, apoiadas em uma superfície plana, constituída por uma placa de alumínio retangular com dimensões de 12 x 10 cm e espessura de 2 cm. Foi utilizado uma fonte de tensão fixa em 35 kV e medidor de corrente. A distância entre os dois eletrodos, o fio (aço inox) e a superfície plana (placa metálica), pode ser previamente ajustada, variando a altura de 2 a 15 mm.

Para este trabalho, as amostras poliméricas foram submetidas ao tratamento de superfície pelo sistema de descarga tipo fio-plano em ar atmosférico, nas seguintes condições: temperatura ambiente de aproximadamente $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; umidade relativa variando de 50% a 70%; pressão atmosférica de 1011 ± 10 kPa; corrente de 130 ± 10 μA ; distância fixa entre os eletrodos de 4 mm e tempos de tratamento de 1,3; 5; 10 e 20 min.

Durante os ensaios manteve-se o ar condicionado do laboratório ligado no sentido de estabilizar as condições ambientes controladas.

3.2.4 Tratamento por plasma de Radio Frequência (RF)

As condições experimentais como: gás, temperatura, frequência e pressão, foram previamente estudados através de testes preliminares, realizados no grupo de pesquisa

FISPOL, descritos por LOPES (2012) e RICCHI (2013), para a aplicação do tratamento por plasma de RF.

O equipamento de plasma de rádio frequência (RF), tipo Barrel Asher, modelo Plasma Technology SE80 e o gerador RF, marca Eni Power Systems-Model ACG-3, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)/Sincrotron.

Na Figura 3.3, observa-se o equipamento de plasma RF, utilizado no tratamento de superfície das amostras poliméricas. O sistema de plasma RF, consiste de câmara de vácuo única de aproximadamente 30 litros e gerador RF utilizado para ajustar a potência para formação do plasma. Esta potência é ajustável até o máximo de 350 W, de acordo com a aplicação da amostra (LOPES, 2012). Para o funcionamento do equipamento é necessário ajustar os parâmetros como: potência (W), frequência (MHz), pressão (mTorr) e atmosfera de acordo com a aplicação do tratamento de superfície.



Figura 3.3. Equipamento de plasma de rádio frequência (RF) Barrel Asher (LOPES, 2012).

O equipamento é um sistema fechado que consiste em uma câmara de vácuo, fechada por duas flanges de aço inox, bomba a vácuo e cilindro de gás, conforme mostrado no esquema da Figura 3.4. Onde: (I) cilindro gás, (II) bomba a vácuo, (III) eletrodos, (IV) câmara, (V) gerador RF, (VI) saída de gás e (VII) placa metal (LOPES, 2012).

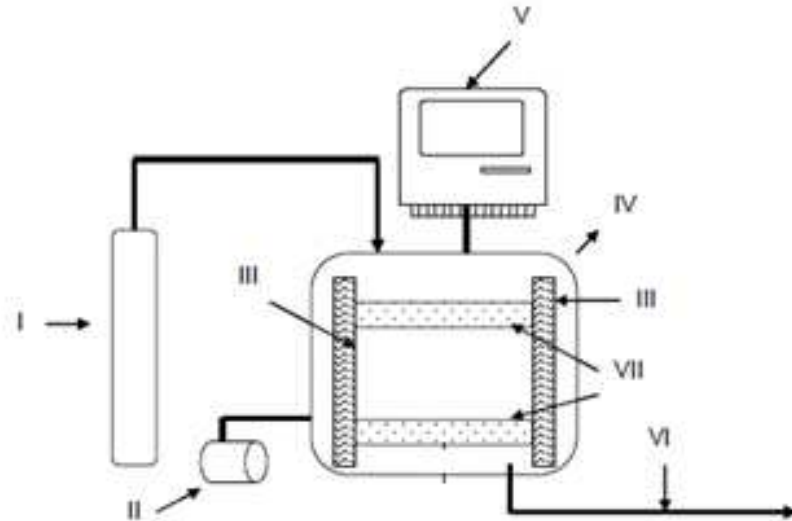


Figura 3.4. Esquema do equipamento de plasma RF (LOPES, 2012).

Para este trabalho, as amostras poliméricas foram submetidas ao tratamento de superfície, pelo plasma de RF, nas seguintes condições: temperatura ambiente de aproximadamente $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; umidade relativa variando de 50% a 70%; potência de 150 W; pressão de 55 mTorr; frequência de 13,56 MHz e os tempos de tratamento de 10, 20, 40 e 80 seg e 10 min nas atmosferas de oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e argônio (Ar). Durante os ensaios manteve-se o ar condicionado do laboratório ligado no sentido de estabilizar as condições ambientes controladas.

3.2.5 Tratamento por *spin-coating*

O tratamento por *spin-coating* foi utilizado para funcionalizar a superfície do material, para promover o aumento da energia livre de superfície e adesão entre as superfícies poliméricas.

Para promover a adesão do PDMS na superfície dos filmes de PVDF e kapton, foi realizada da seguinte maneira: a mistura de PDMS na proporção de 1/10 de agente de cura/PDMS foi preparada seguindo o protocolo estabelecido por RICCHI (2013). O filme de PVDF e kapton, utilizados como substratos, foram acondicionados sobre uma placa de vidro. A solução do PDMS foi depositada sobre este substrato plano e colocada sobre o disco do

equipamento spinner (rotação de 300 rpm) por tempo de 10s (Figura 3.5 a). Este equipamento possui um disco metálico com um orifício no centro, no qual o vácuo foi produzido. Na Figura 3.5 (b), observa-se o controlador de rotação.

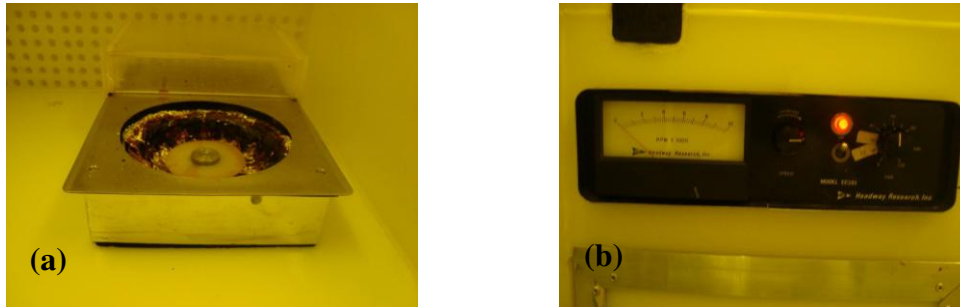


Figura 3.5. (a) Equipamento *spin-coating* (*Spinner* Headway Research, modelo EC 101) e o suporte para amostra e (b) controlador de rotação (rpm) (RICCHI, 2013) (LNNano/CNPEN/LNLS).

De acordo com RICCHI (2013), pela técnica de *spin-coating* é possível produzir filmes com espessuras da ordem de micrômetro (μm) até nanômetro (nm). Após o término desta etapa a amostra foi colocada em uma placa aquecedora (*hot plate*), na temperatura de 100°C , por tempo de 50 min, conforme mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6. Placa aquecedora (*Hot Plate Tecnal*, modelo TE – 018) (RICCHI, 2013) (LNNano/CNPEN/LNLS).

As espessuras dos filmes foram medidas com um micrômetro (Mitutoyo Corp., Modelo *ID-C112 B*). Após o aquecimento, os filmes foram retirados do substrato de silício (vidro) com o devido cuidado para não serem danificados. Este método de microfabricação é chamado de litografia macia (RICCHI, 2013; MOREIRA, 2013).

3.3 Caracterização

Para a caracterização de todas as análises, foram utilizadas amostras de poliimida (kapton), polidimetilsiloxano (PDMS) e polifluoreto de vinilideno (PVDF), com os tratamentos de descarga corona, plasma de Rádio Frequencia (RF) e *spin-coating*. As amostras sem tratamento foram utilizadas como comparativas.

As amostras sem tratamento e higienizadas, de PVDF, kapton e PDMS, após receberem os tratamentos de superfície nas condições ideais de acordo com cada tratamento, foram submetidas à adesão. Para melhorar a adesão entre as superfícies tratadas, foi utilizada uma célula de carga de 24,9g em cima das amostras tratadas e posteriormente colocadas em repouso na capela do laboratório por 30 min, em condições controladas de temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa de 50% a 70%. Foram produzidas amostras com superfície tratada de PVDF aderida a superfície tratada do PDMS (PVDF/PDMS). A superfície tratada do kapton foi aderida a superfície tratada do PDMS (kapton/PDMS) e posteriormente foram realizadas as caracterizações.

3.3.1 Difração de raios-X

A técnica de Difração de raios-X (DRX), utilizada para caracterizar as amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polidimetilsilixano (PDMS) e poliimida (kapton) sem o tratamento de superfície é apropriada para diferenciar formas polimórficas como, amorfo, cristalino e semicristalino. Para isto foi utilizado o equipamento DRX, Philips Analytical X Ray (X'Pert-MPD), fonte selada de cobre (Cu), $K\alpha$ de 1,54060 Å, potência 40 kV e corrente 30 mA. As amostras foram preparadas em porta amostras de alumínio plano com ângulo de varredura variando de 0° a 80° e velocidade (passo) de análise de 20/segundo.

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR/ATR), das amostras de kapton, PDMS e PVDF, foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Nicolet 6700 da marca ThermoScientific, operando no modo ATR (acessório Smart Omni-Sampler). A varredura de absorção foi realizada de 4000 a 675 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras acumuladas. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP), a fim de verificar as interações entre os grupos polares incorporados na superfície das amostras, após os tratamentos por descarga corona, por plasma de RF e por *spin-coating*.

3.3.3 Ângulo de contato e energia livre de superfície

Os efeitos de molhabilidade foram analisados pelo método da gota sésil, a partir de medidas em quintuplicatas do ângulo de contato (θ) com uma gota d'água deionizada, com volume de 4 μ l, depositada na superfície da amostra com dimensões de 1 x 3 cm. O valor de θ foi medido através do equipamento goniômetro Tanteq Cam-Micro, pertencente ao laboratório FisPol (Física de Polímeros)/DEMBio/FEQ, sob coordenação do prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, em condições de não saturação (ambiente).

As medidas do ângulo de contato foram obtidas em quintuplicatas, a partir de três pontos de medidas para cada amostra de PVDF, kapton e PDMS. O comprimento de 30 mm foi alinhado ao fio do sistema descarga corona, conforme ilustrado na Figura 3.7. A leitura do ângulo de contato foi realizada 15 segundos após a deposição da gota na superfície das amostras para garantir a estabilidade do equilíbrio das forças envolvidas (LOPES, 2012).

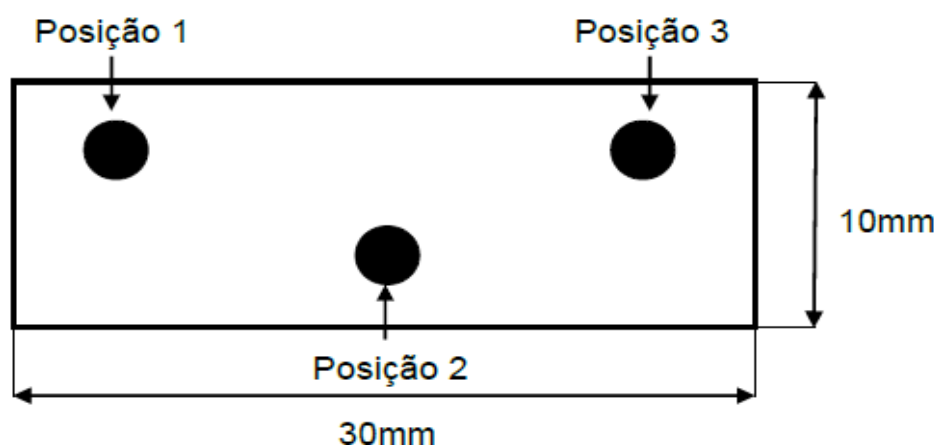


Figura 3.7. Posição de medida para cada amostra (LOPES, 2012).

As medidas do ângulo de contato através de uma gota de um determinado líquido conhecido, depositada na superfície do material é uma técnica que caracteriza a propriedade hidrofílica (molhabilidade). Para estas análises foram utilizadas a água deionizada (H_2O - polar) e o N,N-dimetilformamida (C_3H_7NO - apolar), como líquidos de medida (AWAJA, 2009). A leitura do ângulo de contato foi realizada 15 segundos após a deposição da gota na superfície das amostras, para garantir a estabilidade do equilíbrio das forças envolvidas.

Os valores de θ foram obtidos com a deposição dos líquidos (polar e apolar) e o valor da tensão líquido-vapor (γ) de cada amostra polimérica. A energia livre de superfície foi calculada pela obtenção do somatório dos componentes polar e dispersiva, utilizando o

método de Wu (média harmônica). O método de Zisman (γ_c) e equação de estado (EE), também foram propostos para este trabalho.

A constante empírica (β_1) (Equação 25) utilizada na equação de estado (EE), com valor de $1,057 \cdot 10^{-4}$ (mN/m), foi utilizada para calcular a energia livre de superfície (AHADIAN *et al.*, 2010).

Os valores da componente polar (γ_{LV^p}), dispersiva (γ_{LV^d}) e tensão líquido-vapor (γ_{LV}), são citados por WU (1971). Para a componente polar, a água (H₂O), o γ_{LV} é igual a 72,8 mN/m, o γ_{LV^p} é de 51,0 mN/m e o γ_{LV^d} referente a 21,8 mN/m. Para a componente dispersiva (apolar), o N,N-dimetilformamida (C₃H₇NO) é referente a γ_{LV} no valor de 58,0 mN/m, γ_{LV^p} de 19,0 mN/m e γ_{LV^d} igual a 39,0 mN/m.

3.3.4 Calorimetria exploratória diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), permite avaliar se há ocorrência de mudanças no comportamento térmico dos polímeros após os tratamentos de superfície. Espera-se que a amostra mantenha as mesmas características em relação ao comportamento térmico após os tratamentos, ou seja, sem alterações na propriedade de volume (TURI, 1981; WENDLANDT, 1986; LOPES, 2012).

Esta técnica possibilita determinar as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c), transição vítrea (T_g), entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c), grau de cristalinidade, decomposição e avaliação de reticulação (CANEVAROLO, 2003). Para isto, as amostras foram avaliadas segundo a norma ASTM D 3418-08, utilizando o equipamento com fluxo de calor, marca TA Instruments, modelo DSC 2920 Modulated. O programa TA Instruments Universal Analysis 2000, version: 4.7 A, build: 4.7.0.2, foi utilizado para calcular a temperatura, entalpia de fusão e cristalização.

Os experimentos foram conduzidos variando da temperatura ambiente até 270°C, resfriamento de 270°C a -140°C e novamente as amostras poliméricas foram aquecidas na faixa de -140° a 400°C, com taxa de aquecimento em duplicata de 15°C/min, com atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min). Foram analisadas amostras sem tratamento e tratadas por descarga corona e por *spin-coating*, com massa inicial de aproximadamente 6,25 mg para cada amostra. As amostras foram pesadas na Balança Microanalítica (Mettler Toledo, modelo MX5 - Zürich, Suíça) e acondicionada em porta amostra de alumínio.

O aquecimento das amostras poliméricas da temperatura ambiente à temperatura máxima de operação foi mantido constante com isoterma de 2 minutos, para a remoção do histórico térmico do material. O resfriamento obtido na transição endotérmica das amostras foi realizado na faixa da temperatura mínima de trabalho para a identificação da temperatura de cristalização e entalpia de cristalização. O aquecimento obtido na transição exotérmica da amostra polimérica foi realizado na faixa da temperatura mínima à máxima de trabalho, para a identificação da transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m).

3.3.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA), permite monitorar a variação da perda de massa, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) de uma amostra em função da temperatura, tempo e atmosfera controladas (ANJOS, 2006; LOPES, 2012).

Para esta análise foi utilizado um analisador termogravimétrico (Mettler Toledo, TGA/DSC1, Schwerzenbach/Suíça), porta-amostra de alumina e balança microanalítica (Mettler Toledo, MX5, Schwerzenbach/Suíça). Os experimentos foram conduzidos com variação da temperatura ambiente até 750°C, com taxa de aquecimento em duplicata de 15°C/min em atmosfera de nitrogênio (vazão de 100 mL/min). Foram analisadas amostras com massa inicial de aproximadamente 10,36 mg, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS sem e com tratamento.

3.3.6 Teste de adesão por descolamento

O teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*) foi realizado para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, após serem submetidas ao tratamento por descarga corona e por *spin-coating*, sendo definido como a força necessária para separar ou descolar amostras poliméricas de uma junta adesiva formada por eles (SELLIN, 2002). Os tratamentos por descarga corona e *spin-coating* aumentam a energia livre de superfície das amostras, aumentando assim a força necessária para separá-las. Desta forma, a força de adesão é importante para caracterizar a modificação superficial.

O resultado da força de adesão foi obtido pelo teste de adesão por descolamento, de acordo com a norma ASTM D 903-93. Neste teste a norma foi adaptada utilizando o

equipamento dinamômetro, construído pelo prof. João Sinézio de Carvalho Campos, mostrado na Figura 3.8.

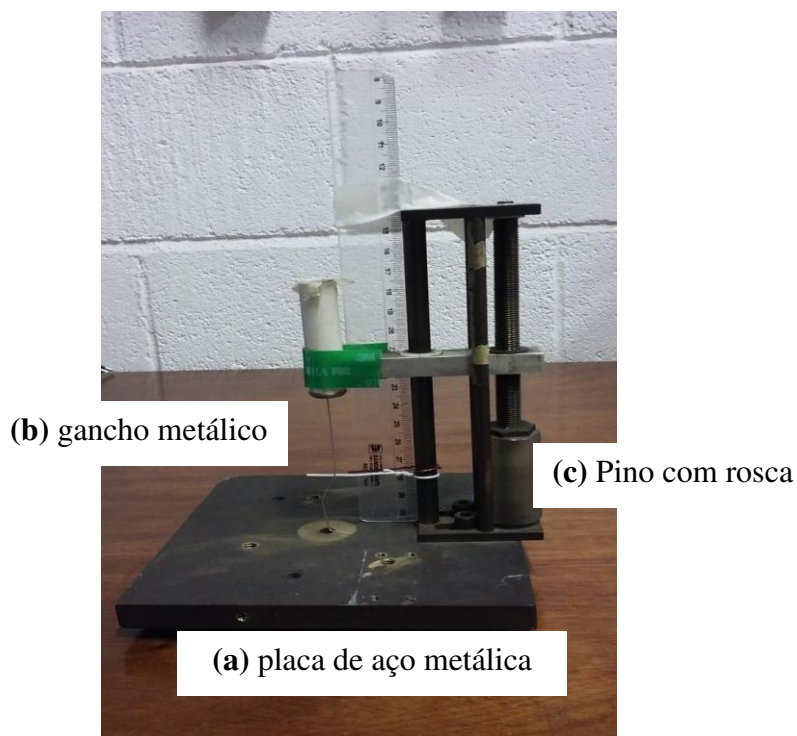


Figura 3.8. Equipamento dinamômetro, (a) placa de aço rígida, (b) gancho metálico e (c) pino com rosca, construído pelo prof. João Sinézio de Carvalho Campos (FISPOL).

Para a medida da força de adesão foram utilizadas amostras de superfície tratada de PVDF aderida a superfície tratada do PDMS (PVDF/PDMS) e superfície tratada de kapton aderida a superfície tratada do PDMS (kapton/PDMS), cortadas com dimensões de 5 cm x 1 cm. Para melhorar a adesão entre as superfícies tratadas, foi utilizada uma célula de carga de 24,9g em cima das amostras e colocadas em repouso por 30 min, na capela do laboratório em temperatura ambiente.

Para a amostra de PVDF/PDMS após o tratamento por descarga corona e *spin-coating*, a superfície do PDMS foi aderida a uma placa de aço rígida (Figura 3.8, a) na base do equipamento com uma fita adesiva 3M Scotch YM-9767 e uma parte livre da amostra da superfície do PVDF foi fixada por uma fita adesiva Scotch 810 no gancho do equipamento (Figura 3.8, b). A amostra polimérica foi mantida fixa na fita adesiva da 3M na placa rígida do equipamento, por uma hora. O deslocamento da parte (solta) da amostra de PVDF, presa no gancho do equipamento, foi puxado (Figura 3.8, c) em um ângulo de 90°, com uma taxa de

separação de 24,5 N/m. A amostra de PVDF foi puxada até o descolamento total entre as superfícies aderidas. Para a superfície de kapton aderida à superfície tratada do PDMS (kapton/PDMD) foi realizado o mesmo procedimento de fixação e separação entre as amostras.

3.3.7 Morfologia de superfície e seção transversal

Esta análise tem objetivo de avaliar as alterações superficiais, como rugosidades, desenvolvidos durante os tratamentos por descarga corona, por plasma de RF e por *spin-coating*. A morfologia das amostras poliméricas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio modelo LEO 440, Leica, disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

As amostras foram cortadas nas dimensões de 2 cm x 1 cm e fraturadas com nitrogênio líquido, fixadas em um suporte adequado e metalizadas (mini Sputter coater, SC 7620), através da deposição na superfície, de uma fina camada de ouro de espessura de 92 Å.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão detalhados os resultados obtidos experimentalmente para este trabalho, para amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliimida (kapton).

As amostras com dimensões de 1 x 3 cm em quintuplicatas, foram submetidas aos tratamentos por descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF), utilizando as atmosferas de oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂) e argônio (Ar) e *spin-coating*. Amostras sem tratamento prévio foram utilizadas como comparativos, na obtenção dos resultados. Devido à estabilidade dos tratamentos, as caracterizações foram realizadas logo após a aplicação do tratamento de superfície.

4.1 Higienização das amostras

A remoção de impurezas da superfície das amostras poliméricas podem serem feitas através do uso de solventes, em diferentes formas de aplicação: imersão, pulverização sob pressão ou em fase vapor. Os solventes possuem alto poder de dissolução de compostos que contaminam a superfície polimérica alterando ou encobrindo suas propriedades de superfície. Neste trabalho, optou-se em trabalhar com etanol P.A para a limpeza da superfície das amostras poliméricas de PVDF, PDMS e kapton.

De acordo com SENA (2011) em seu estudo, higienizou filmes de polipropileno com etanol e observou eficiência na remoção de impurezas da superfície dos filmes de PP. Também constatou diferenças significativas em relação ao aumento do valor do ângulo de contato, quando comparado às amostras de PP higienizadas com acetona.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados do ângulo de contato para as superfícies poliméricas de PVDF, PDMS e kapton, antes e após a higienização com etanol P.A. As amostras poliméricas foram acondicionadas dentro da capela do laboratório, para a secagem da superfície das amostras, na temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa variando de 50% a 70%.

Observa-se nesta tabela (4.1), que as amostras higienizadas com etanol P.A, apresentam maiores valores de ângulo de contato, quando comparadas com as amostras não higienizadas. Houve um aumento no valor do ângulo de contato de 84° (PVDF), 90° (PDMS) e 70° (kapton) e kapton após a limpeza das superfícies poliméricas com etanol, comparadas

com as amostras não higienizadas com valores referentes a 64° (PVDF), 84° (PDMS) e 55° (kapton). Isto indica que a limpeza das amostras é essencial, pois após a remoção de possíveis impurezas presentes na superfície, os valores do ângulo de contato tendem a aumentar, ou seja, as amostras não higienizadas possuem valores de ângulo de contato menores, quando comparadas as amostras após a higienização.

Tabela 4.1. Ângulo de contato de amostras poliméricas sem tratamento não higienizadas e após higienização.

Ângulo de contato (°) - amostras sem tratamento		
Amostras	Não Higienizada	Higienizada
PVDF	64 ± 3	84 ± 3
PDMS	84 ± 2	90 ± 2
kapton	55 ± 3	70 ± 2

As amostras devem ser armazenadas em embalagens hermeticamente fechadas, para evitar o acúmulo de impurezas (poeira) na superfície polimérica. O manuseio impróprio pode ser decorrente da não utilização de luvas durante o manuseio das amostras, ocasionando a impregnação de gordura das mãos na superfície polimérica. A existência desses contaminantes influencia os valores de ângulo de contato dos polímeros, alterando valores reais de propriedades de superfície como molhabilidade, energia livre de superfície e adesão polimérica (LOUZI, 2015).

4.2 Difração de raios-X

Na Figura 4.1, estão relacionados os difratogramas das amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF) (a), poliimida (kapton) (b) e polidimetilsiloxano (PDMS) (c) sem tratamento.

No difratograma apresentado na Figura 4.1 (a), obtido por DRX para a amostra de PVDF sem tratamento, observa-se picos característicos com grande intensidade na posição 2θ , referentes a 20° e 40°. A presença destes dois picos significa que a amostra se apresenta no estado semicristalino, sendo característico a fase α do PVDF. Segundo RIBEIRO (2003), relata ter obtido estes mesmos picos encontrados para as amostras de PVDF (fase α).

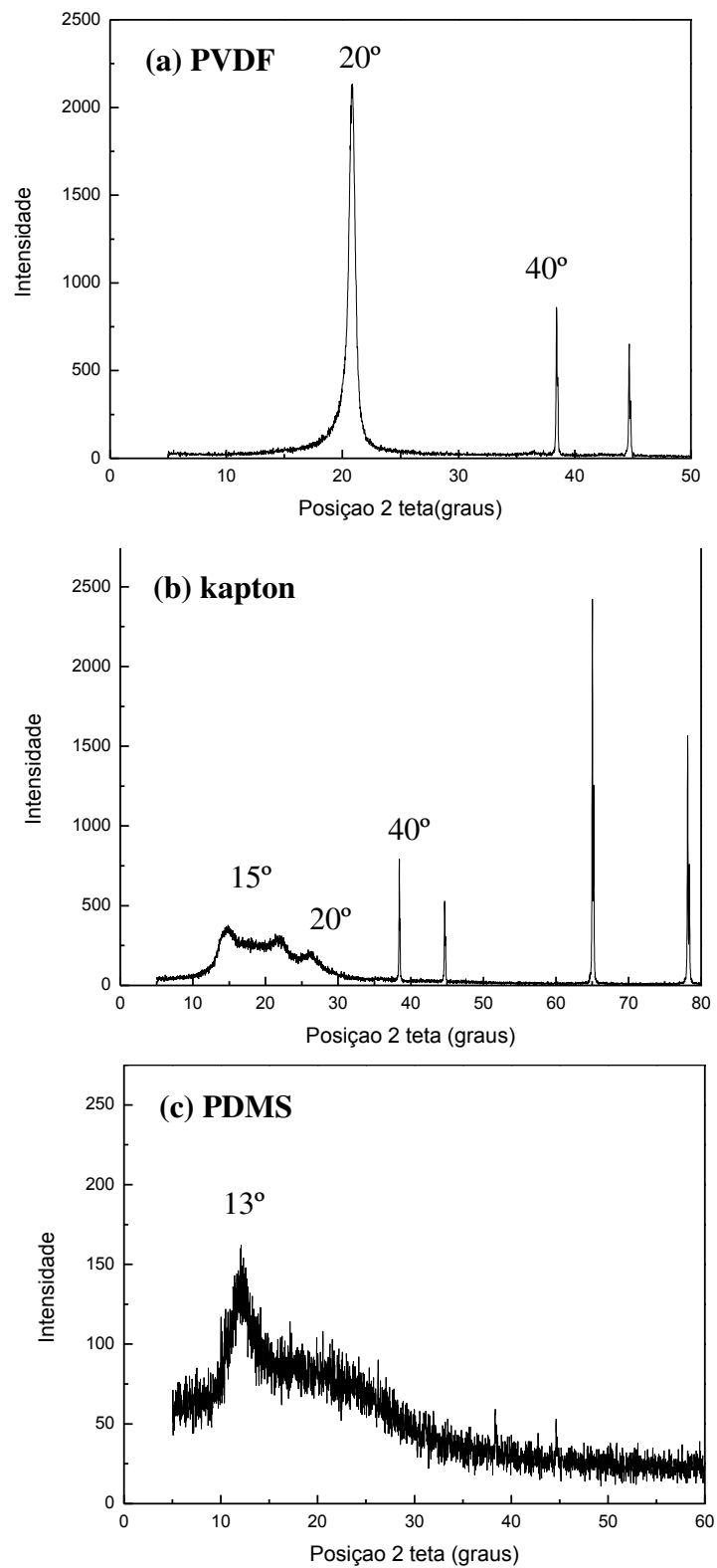


Figura 4.1. Difratoogramas obtidos pela análise de DRX, para as amostras sem tratamento de (a) polifluoreto de vinilideno (PVDF), (b) poliimida (kapton) e (c) polidimetilsiloxano (PDMS).

No difratograma da Figura 4.1 (b), nos resultados obtidos nesta análise para a amostra de kapton sem tratamento, foram identificados três picos largos situados na posição 2θ em torno de 15° , 20° , sendo o sinal mais intenso em torno de 40° , apresentando característica semicristalina. Os valores dos picos encontrados corroboram com os valores dos picos encontrados por FERREIRA (2014) e OLIVEIRA (2016), referente ao polímero da família da poliimida. Na Figura 4.1 (c) observa-se no difratograma para a amostra de PDMS sem tratamento, um pico na posição 2θ de aproximadamente 13° , referente ao grupo silanol (Si), característicos de uma substância semi cristalina (MORENT *et al.*, 2007; NETO e ARAÚJO, 2011; NETO, 2011).

A técnica de difração de raios-X (DRX), foi utilizada para caracterizar as amostras poliméricas sem o tratamento de superfície, a fim de identificar as estruturas e as fases cristalinas dos polímeros.

4.3 Espectroscopia de infravermelho

A análise de FTIR/ATR foi realizada com o objetivo de avaliar possíveis incorporações de grupos hidroxílicos na superfície dos polímeros após serem submetidos ao tratamento por descarga corona e por *spin-coating*. Observam-se os espectrogramas, para as amostras sem tratamento de polifluoreto de vinilideno (PVDF) na Figura 4.2, para o kapton na Figura 4.3 e para o PDMS na Figura 4.4.

É possível observar no espectrograma referente a fase α do PVDF sem tratamento (Figura 4.2), regiões típicas de absorção de 1385 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} . O pico em 825 cm^{-1} apresentado, é comum para as fases, α , β e γ , portanto, não pode ser utilizado igualmente para caracterizar a fase do polímero (RIBEIRO, 2003; COSTA *et al.*, 2009; GONZAGA, 2014). Os picos em 1728 cm^{-1} , é referente às vibrações N-H e em 1221 cm^{-1} , está relacionado ao grupo carbono-flúor (CF_2) característico ao PVDF (SELLIN, 1998).

Na Figura 4.3 observam-se os espectrogramas, para as amostras de kapton tratamento. Para a amostra de kapton sem tratamento, é possível observar o pico em 1720 cm^{-1} , relacionado ao grupo ácido e amida ($\text{C}=\text{O}$), o pico em 1591 cm^{-1} é referente ao grupo amida ($\text{C}-\text{N}$), o pico em 1453 cm^{-1} refere-se ao grupo $\text{C}=\text{C}$, o pico em 1453 cm^{-1} corresponde ao grupo $\text{C}=\text{C}$ e a banda situada em torno de 3000 cm^{-1} é referente à banda de estiramento do grupo N-H (NOHARA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2016).

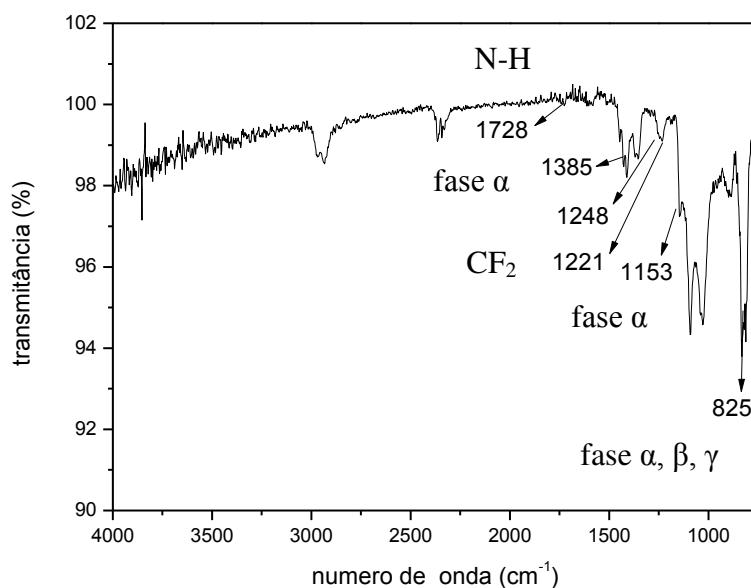


Figura 4.2. Espectro de FTIR/ATR, para a amostra sem tratamento de polifluoreto de vinilideno (PVDF).

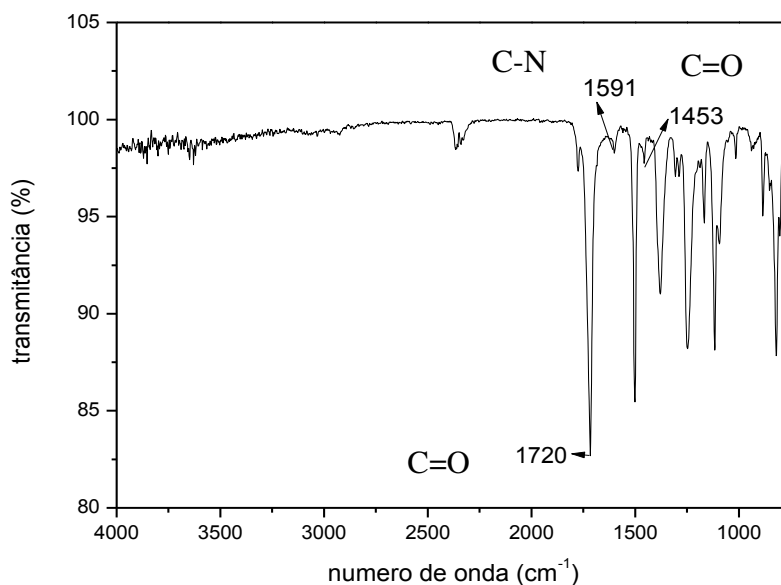


Figura 4.3. Espectro de FTIR/ATR, para a amostra sem tratamento de poliimida (kapton).

Na Figura 4.4, para a amostra de PDMS sem tratamento, observa-se o pico em 2973 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do grupo C-H (HAJI *et al.*, 2007). O pico em 1256 cm^{-1} , correspondente ao estiramento axial do grupo C-H referente às ligações Si-CH₃ e angular em 844 cm^{-1} (SIMMONS *et al.*, 2004). As bandas referentes às vibrações do grupo C=C são observadas em 1470 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2007). Observa-se uma banda de baixa intensidade em 2157 cm^{-1} , correspondente ao estiramento axial do grupo Si-H (ANJOS,

2006). A banda em 990-1090 cm^{-1} é correspondente ao estiramento axial de Si-O-Si (SILVERSTEIN, 2007).

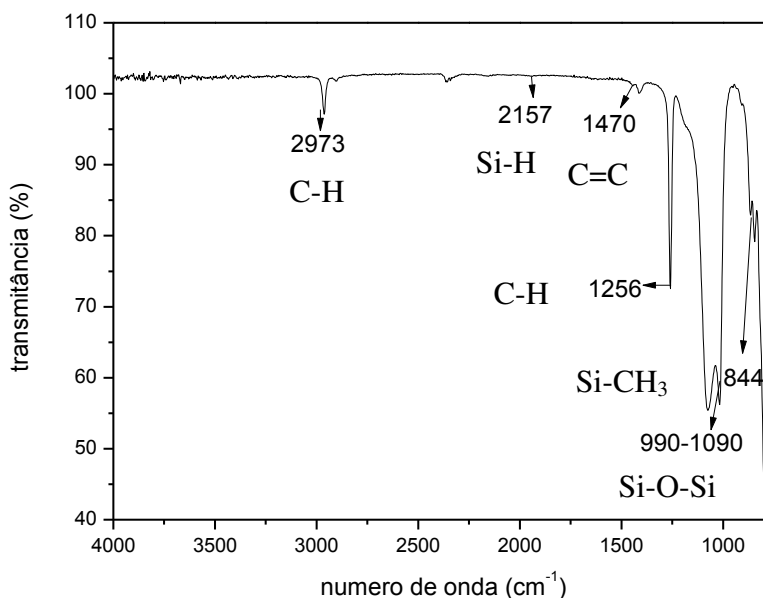


Figura 4.4. Espectro de FTIR/ATR, para as amostras sem tratamento de polidimetilsilixano (PDMS).

Para a superfície de adesão entre o PVDF/ PDMS após o tratamento por descarga corona (Figura 4.5) e por *spin-coating* (Figura 4.6), observa-se um discreto aumento da banda em torno de 3000 cm^{-1} referente ao grupo hidrofílico de $-\text{OH}$ e em torno de 1700 cm^{-1} relacionado ao grupo $\text{C}=\text{O}$, ambos proveniente dos tratamentos de superfície (HAJI *et. al.*, 2007). Para a superfície de adesão entre o kapton/ PDMS, também foi observado aumento discreto no pico situado entre 1720 e 1676 cm^{-1} , referente ao grupo imida ($\text{C}=\text{O}$). Os tratamentos de superfície podem ter contribuído com mudanças conformacionais de segmentos de cadeia, permitindo o estabelecimento de novas interações intercadeias, ocasionando discretas mudanças nos espectros. Durante a etapa de imidização do kapton, podem ocorrer reações intercruzadas e ramificações em determinados segmentos da cadeia, sem que ocorra a degradação térmica das poliimidas semi-cristalinas (OLIVEIRA, 2016).

No entanto, com a diminuição do valor de θ e o aumento do valor da energia livre de superfície das amostras, observa-se que o tratamento por descarga corona proporciona a adesão das superfícies poliméricas, com modificação estritamente superficial.

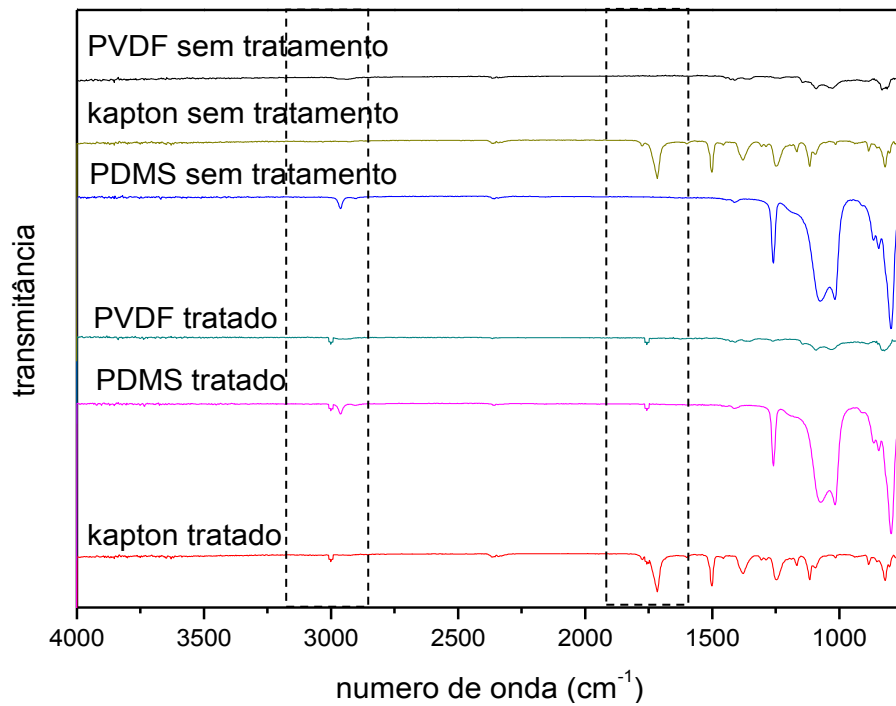


Figura 4.5. Espectros de FTIR/ATR para PVDF, kapton e PDMS sem tratamento e superfície de adesão entre o kapton/PDMS e PVDF/PDMS após tratamento por descarga corona.

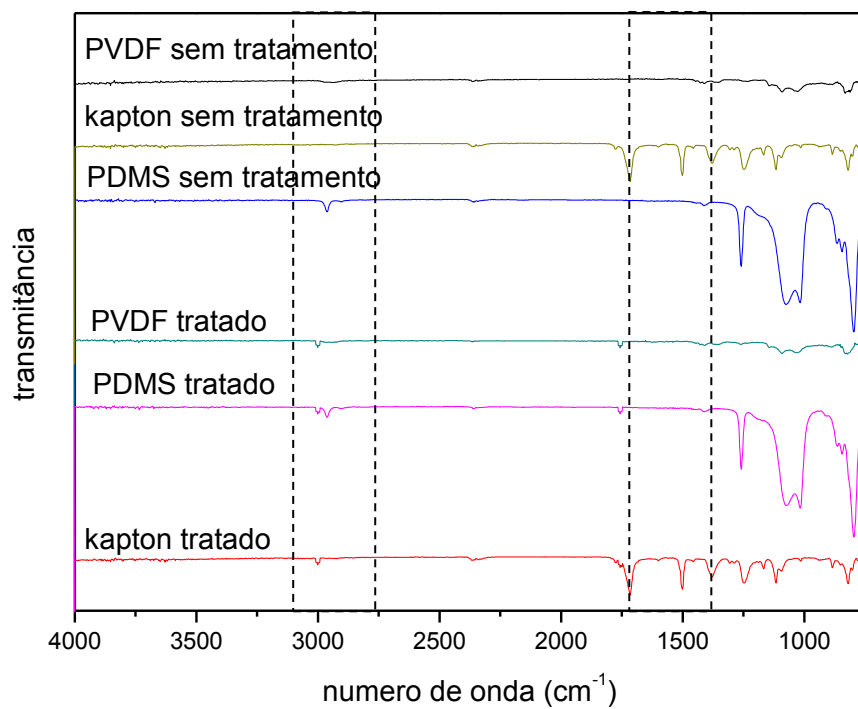


Figura 4.6. Espectros de FTIR/ATR para PVDF, kapton e PDMS sem tratamento e superfície de adesão entre o kapton/PDMS e PVDF/PDMS após tratamento por *spin-coating*.

4.4 Medidas de ângulo de contato

As medidas em quintuplicatas de ângulo de contato, obtidas pelo equipamento goniômetro, foram realizadas para verificar a influência do tempo nos tratamentos de superfície, utilizando as técnicas por descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*.

As amostras de PVDF, kapton e PDMS foram tratadas por descarga corona em condições controladas de temperatura ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) e umidade relativa (50% a 70%). Estes valores foram estabilizados com o ar condicionado do laboratório ligado, distância entre os eletrodos de 4 mm e corrente de $130 \pm 10 \mu\text{A}$.

A distância entre os eletrodos no sistema de descarga corona influencia diretamente as propriedades físicas do tratamento, ocasionando mudanças na superfície das amostras poliméricas (SELLIN, 2002; LOPES, 2012). A distância de 4 mm entre os eletrodos foi utilizada para o tratamento por descarga corona, devido à estabilidade da corrente. No entanto, distâncias acima de 4 mm também foram testadas, mas observou-se ausência de corrente na escala do amperímetro (LOPES, 2012). Para distância abaixo de 4 mm, ocorreu a perfuração das amostras.

O trabalho de LOUZI (2015) realizou o tratamento com descarga corona na distância de 30 mm entre os eletrodos, para monofilamentos de polipropileno (PP), poliamida (PA-6) e politereftalato de etileno (PET). Observou que durante o tratamento nesta distância, a descarga corona conduzia uma quantidade maior de amostras perfuradas, enrugadas ou escurecidas, devido a maior geração de faíscas filamentosas. SELLIN (2002) e SENA (2011) constataram que após realizar o tratamento por descarga corona em amostras de PP, menores distâncias induzem a diminuição da área a ser tratada tendo como consequência, menor criação de grupos polares na superfície.

Na Tabela 4.2 e na Figura 4.7, observam-se os valores de ângulo de contato (θ) iniciais de 84° (PVDF), 70° (kapton) e 90° (PDMS), para as amostras higienizadas e sem tratamento. O tempo de 10 min de tratamento por descarga corona mostra-se ideal, atingindo redução nos valores do ângulo de contato, para 59° (PVDF), 59° (kapton), 72° (PDMS), indicando melhora na propriedade de molhabilidade e adesão do material. O aumento da molhabilidade produzida na superfície dos polímeros, após o tratamento por descarga corona são atribuídos à introdução de grupos polares como, carbonilas (C=O), ácidos carboxílicos

(COOH), éster (COC=O), hidroxilas (C-OH) e peróxidos (C-O-O) (CARNEIRO, 2001; SENA, 2011; SELLIN, 2002; LOPES, 2012).

Tabela 4.2. Medidas do ângulo de contato, para as amostras tratadas por descarga corona.

Amostras	Tempo de tratamento por descarga corona				
	0 min.	1,3 min.	5 min.	10 min.	20 min.
	Valores do ângulo de contato (°)				
PVDF	84 ±3	71 ±1	72 ±1	59 ±1	69 ±1
kapton	70 ±4	66 ±4	79 ±3	59 ±1	62 ±2
PDMS	90 ±2	89 ±1	91 ±3	71 ±2	71 ±3

Segundo HAJI (2007), relata em seus estudos, que conseguiu a redução no valor de θ após tratar por descarga corona, amostras de borracha de silicone (HTV-SR), por 7 min. Também menciona que este tratamento introduz grupos OH hidrofílicos na superfície do substrato, ocasionando melhora na adesão do material.

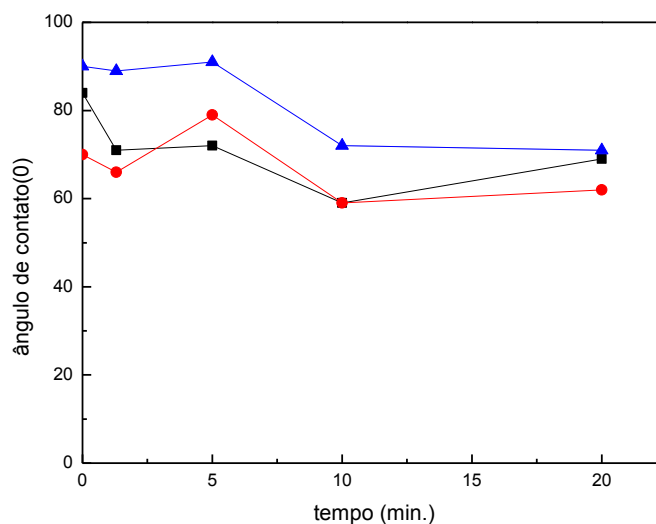


Figura 4.7. Angulo de contato em função do tempo (min.) de tratamento por descarga corona, distância de 4 mm, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).

Para a análise de medidas de ângulo de contato (método da gota séssil), as amostras poliméricas foram tratadas até o tempo de 20 min, no entanto observa-se na Figura 4.7, que após o tempo de 10 min de tratamento, os valores do ângulo de contato não sofrem

alterações significativas, ou seja, atinge o estado de saturação dos grupos polares introduzidos durante o tratamento na superfície polimérica. O estado de saturação está relacionado com a saturação de grupos polares formados na superfície do substrato com o decorrer do tempo de tratamento, que reflete em uma estabilidade nos valores do ângulo de contato (HILLBORG e GIDDE, 1998; FANG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; FARAHAT *et al.*, 2010).

As amostras de PVDF, kapton e PDMS, foram tratadas por plasma de RF, sob condições controladas de temperatura ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$), potência de 150 W, pressão de 55 mTorr e frequência de 13,56 MHz. Estes parâmetros foram utilizados com base em estudos realizados por LOPES (2012). As amostras foram tratadas variando o tempo de tratamento de 10s, 20s, 40s, 80s e 10 min, nas seguintes atmosferas: oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e argônio (Ar).

Na Tabela 4.3 mostra os valores de ângulo de contato para amostras de PVDF, kapton e PDMS tratadas por plasma de RF com diferentes tempos de tratamento e atmosferas. Observa-se que à medida que o tempo de tratamento aumenta, o valor de θ tende a diminuir. As reações químicas que ocorrem durante o tratamento é iniciada pela remoção do hidrogênio das cadeias poliméricas e a quebra das cadeias carbono-carbono (C-C) do polímero.

Tabela 4.3. Medidas do ângulo de contato, para as amostras tratadas por plasma de RF, nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.

Gases	Amostras	Tempo de tratamento por plasma RF					
		0 s	10 s	20 s	40 s	80 s	10 min.
Valores do ângulo de contato ($^{\circ}$)							
Oxigênio	PVDF	84 \pm 3	49 \pm 3	41 \pm 1	48 \pm 3	59 \pm 4	43 \pm 3
	kapton	70 \pm 4	0	0	0	0	0
	PDMS	90 \pm 2	0	0	0	0	0
Nitrogênio	PVDF	84 \pm 3	49 \pm 2	44 \pm 2	51 \pm 2	48 \pm 2	70 \pm 2
	kapton	70 \pm 4	71 \pm 3	0	15 \pm 3	0	0
	PDMS	90 \pm 2	0	0	0	0	0
Argônio	PVDF	84 \pm 3	49 \pm 2	52 \pm 4	55 \pm 4	58 \pm 2	69 \pm 3
	kapton	70 \pm 4	22 \pm 4	29 \pm 4	26 \pm 2	18 \pm 2	0
	PDMS	90 \pm 2	0	0	0	0	0

A exposição da superfície polimérica ao tratamento por plasma de RF nas atmosferas de oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e argônio (Ar) faz com que a superfície hidrofóbica passe a ser hidrofílica. Isto se deve a incorporação de grupos funcionais introduzidos durante o tratamento como, hidroxila (OH), álcool (C-OH), hidroperóxido (C-O-O-H), aldeído (H-C=O), carbonila (C=O), éster (C-O-C=O), peróxido (C-O-O) e amina (NH_2) (LOPES, 2012). E também, ocorre o aumento da rugosidade da amostra polimérica que pode influenciar na molhabilidade, pois os sulcos aumentam a área superficial, proporcionando ao líquido de medida, maior contato com a superfície dos polímeros (MACÊDO *et al.*, 2011).

O tempo de 20s de tratamento, na atmosfera de O_2 se mostra ideal para o tratamento por plasma de RF, pois o ângulo de contato atinge valores de 41° para o PVDF e de 0° para kapton e PDMS, quando comparados aos valores iniciais de θ para as respectivas amostras de PVDF (84°), kapton (70°) e PDMS (90°) e também comparadas aos valores de θ para as amostras tratadas na atmosfera de N_2 e Ar. A redução no valor de θ , proporciona o aumento da molhabilidade e melhora na adesão entre as superfícies poliméricas. Após o tempo de 20s os valores de θ tendem a estabilizar e as amostras tratadas atingem o estado de saturação. Este fenômeno é o mesmo ocorrido para as amostras tratadas por descarga corona por tempo de 10 min, como apresentado na Figura 4.7.

MORENT (2007) relatou que tratou filmes de PDMS, com ângulo de contato inicial de $107,6^\circ$, com plasma de RF em atmosfera de ar puro e após 3s de tratamento o valor de θ foi de $14,4^\circ$. O decréscimo no valor de θ , induz o aumento de grupos polares após o tratamento e conseqüentemente melhora na propriedade de adesão.

De acordo com GEYTER (2008), há relatos do tratamento por plasma de RF em amostras de não tecido de polietileno sem tratamento, com o ângulo de contato em torno de $99,5^\circ$ e após 20s de tratamento o valor de θ diminuiu para 53° .

As amostras de PDMS tratadas por spin-coating, sob as condições controladas de temperatura ($25^\circ C \pm 2$) e umidade relativa (50% a 70%), foram preparadas de acordo com o protocolo estabelecido por RICCHI (2013). O processo de produção dos filmes de PDMS está explicado de forma detalhada no capítulo 3, no item 3.2.5.

A Tabela 4.4 apresenta as medidas de ângulo de contato para as amostras tratadas por *spin-coating*. Observa-se que, os valores de ângulo iniciais das amostras de PVDF, kapton e PDMS reduziram para 71° , 60° e 82° , respectivamente, após o tratamento. Esta redução no

valor do ângulo de contato indica a melhora na propriedade hidrofílica e adesão das superfícies poliméricas. O tratamento por *spin-coating* funcionaliza a superfície polimérica, propiciando aumento da adesão entre as superfícies dos polímeros.

Tabela 4.4. Ângulo de contato das amostras sem tratamento e após o tratamento por *spin-coating*.

Valores do ângulo de contato (°), pela técnica por <i>spin-coating</i>		
Amostra	sem tratamento	<i>spin-coating</i>
polifluoreto de vinilideno (PVDF)	84 ±3	71 ±3
poliimida (kapton)	70 ±2	60 ±2
polidimetilsiloxano (PDMS)	90 ±2	82 ±2

Segundo STEFFENS (2012), utilizou a técnica por *spin-coating*, com rotação de 3000 rpm por 60 segundos, para funcionalizar a superfície de nanosensores de microcantilever com solução de polianilina, utilizados na detecção de umidade relativa, compostos orgânicos voláteis, detecção de feromônios de insetos e no amadurecimento de frutas.

Os tratamentos por descarga corona, *spin-coating* e plasma de RF nas atmosferas de O₂, N₂ e Ar foram realizados em uma única superfície (lado A) das amostras de PVDF, kapton e PDMS. Observou-se que os valores do ângulo de contato foram os mesmos encontrados para ambos os lados (A e B) das superfícies após os tratamentos. Com isto, conclui-se que os tratamentos de superfície utilizados, tratam ambos os lados das amostras poliméricas.

Para a análise da estabilidade dos tratamentos de superfície, as amostras de PVDF, kapton e PDMS, após serem tratadas nas devidas condições citadas para cada tratamento, foram armazenadas em recipiente hermeticamente fechado e acondicionadas na capela do laboratório, em condições controladas de temperatura (25°C ±2) e umidade relativa (50% a 70%). A leitura do ângulo de contato foi realizada 15 segundos após a deposição da gota na superfície das amostras para garantir a estabilidade do equilíbrio das forças envolvidas

(LOPES, 2012). As posteriores leituras do ângulo de contato foram realizadas após as amostras poliméricas ficarem em repouso por 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 1 dia, 2 dias e 3 dias.

A estabilidade do tratamento por plasma de RF é de 1 min para as amostras tratadas por tempo de 20s, independente da atmosfera utilizada. As amostras poliméricas também foram tratadas por plasma de RF por tempo de 10 min. Nesta condição de tempo a estabilidade do tratamento foi de aproximadamente 10 min, no entanto, observa-se na Tabela 4.3, que os valores do ângulo de contato foram maiores quando comparados com as amostras tratadas por 20s. Este fenômeno está relacionado ao estado de saturação de grupos polares introduzidos na superfície polimérica com a progressão do tempo de tratamento (HILLBORG *et al.*, 1998; FANG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; FARAHT *et al.*, 2010).

Para as amostras tratadas por descarga corona, a estabilidade do tratamento foi de 5 min e para as amostras tratadas por *spin-coating*, após 2 dias de tratamento, a superfície polimérica se encontrava estável. A estabilidade do valor do ângulo de contato pode ocorrer por uma variedade de meios como: reação entre os grupos químicos na superfície tratada por oxidação, volatilização ou a degradação de compostos de superfície quando em contato com o ar. E também pela migração de moléculas de baixa massa molar para dentro do filme ou recobrimento de pontos reativos por exudação de aditivos e cadeias de baixa massa molar para a superfície (MORRA *et al.*, 1989; SUN *et al.*, 1999; LOPES, 2012).

Pela técnica de descarga corona foram obtidos os melhores resultados para a análise de ângulo de contato e estabilidade do tratamento, quando comparados ao tratamento de superfície realizado por plasma de RF e por *spin-coating*. Comparando as técnicas utilizadas pode-se destacar que a técnica por descarga corona é um sistema aberto de fácil construção, manutenção, manuseio e utiliza ar atmosférico. Enquanto que o sistema por plasma de RF é um sistema fechado que necessita vácuo, gases e controladores de vazão e pressão. A técnica por *spin-coating* necessita do agente de cura e o PDMS, para a produção do filme, vácuo, placa aquecedora e o equipamento *spinner*. Ao contemplar tais requisitos das técnicas por plasma de RF e *spin-coating*, o custo torna-se elevado em comparação com a descarga corona. Cabe aqui ressaltar que apesar da técnica por descarga corona utilizar o ar atmosférico, cuidados devem ser tomados se a umidade relativa do ar ultrapassar valores acima de 70%, pois isto poderá desestabilizar o processo.

Diante dos resultados da estabilidade dos polímeros após os tratamentos de superfície, as caracterizações a seguir foram realizadas apenas para as técnicas por descarga corona e *spin-coating*. No entanto, a energia livre de superfície foi obtida utilizando amostras tratadas por plasma de RF. Amostras sem tratamento foram utilizadas como comparativo.

4.5 Energia livre de superfície

A energia livre de superfície e a molhabilidade estão relacionados com a adesão do material após ser submetido aos tratamentos de superfície. O valor de θ ou ângulo de contato, fornece uma medida indireta da adesão, permitindo uma comparação entre o trabalho de adesão e os métodos propostos para o trabalho de adesão direta (AWAJA *et al.*, 2009; CHIBOWSKI e TERPILOWSKI, 2009).

A energia livre de superfície das amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polidimetilsiloxano (PDMS) e poliimida (kapton), higienizadas e tratadas pelas técnicas de descarga corona, plasma de Rádio Frequência (RF) e *spin-coating*, foram estimadas através dos métodos de: Equação de Estado (EE), aproximação de Zisman (γ_c) e Wu (média harmônica), utilizando os líquidos orgânicos como, água deionizada (polar) e dimetilformamida (DMF, apolar) para a determinação do valor do ângulo de contato (θ).

4.5.1 Equação de Estado (EE)

Os resultados da energia livre de superfície entre o sólido/vapor (γ_{SV}), para as amostras tratadas por descarga corona, foram obtidas pelo método da Equação de Estado (EE) (Equação 25), resolvida pela análise de mínimos quadrados. A constante empírica (β_1) com valor de $1,057 \cdot 10^{-4}$ (mN/m) e a tensão superficial da água (γ_{LV}) de 72,8 mN/m, foram utilizadas como líquido de medida para a obtenção do valor de θ (GINDL *et al.*, 2001). Na Figura 4.8, estão apresentados os valores da energia livre de superfície entre o sólido/vapor (γ_{SV}), em função do tempo de tratamento por descarga corona, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS.

Na Figura 4.8, observam-se os valores de energia livre de superfície (γ_{SV}) (mN/m) para amostras poliméricas, apresentando valor de γ_{SV} para as amostras sem tratamento de 7,60 mN/m (PDMS), 8,40 mN/m (PVDF) e 9,90 mN/m (kapton). Após 10 minutos de tratamento por descarga corona, os valores de γ_{SV} aumentaram para 9,70 mN/m para o PDMS e o kapton e de 10,9 mN/m para o PVDF. Este aumento no valor da energia

livre de superfície é resultante da introdução de grupos polares na superfície poliméricas, provenientes do tratamento.

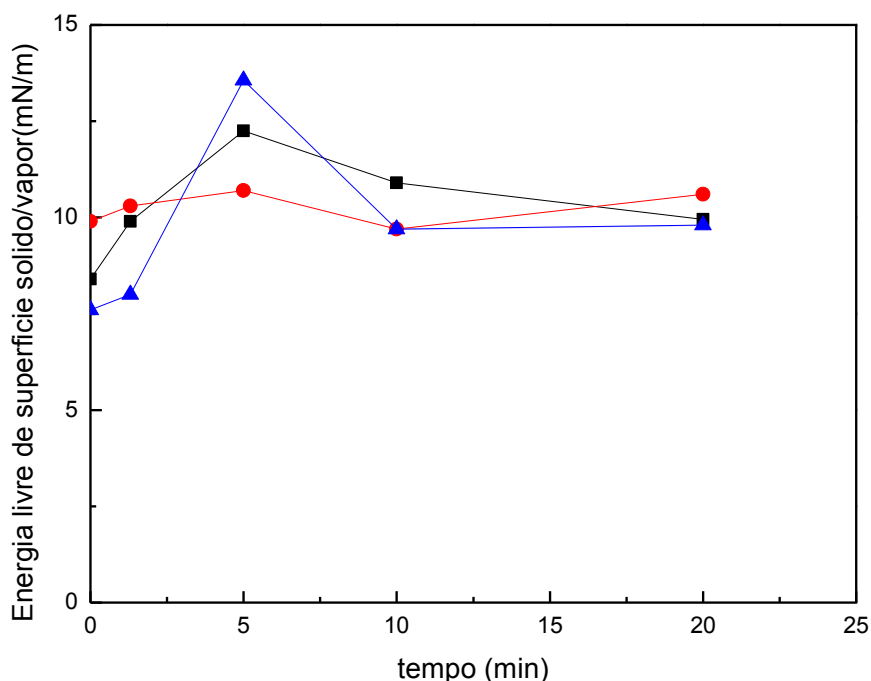


Figura 4.8. Energia livre de superfície ente o sólido/vapor (γ_{SV}) (mN/m), em função do tempo de tratamento por descarga corona, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).

Observa-se na Figura 4.8 que o valor de γ_{SV} das amostras, aumentou com a progressão do tempo de tratamento. Após 10 minutos de tratamento o valor da energia livre de superfície não sofre alterações significativas, pois atingem o estado de saturação dos grupos polares introduzidos na superfície das amostras durante o tratamento (FARAHT *et al.*, 2010).

No trabalho de SENA (2011), o valor da energia livre de superfície (γ_{SV}) de filmes de polipropileno sem tratamento de 33,1 mN/m. Após serem submetidos ao tratamento por descarga corona por tempo de 10 segundos, o valor aumentou para 46,9 mN/m.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores da energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}) inicial (sem tratamento) em torno de 8 mN/m para o PVDF e kapton, e de 9 mN/m para o PDMS. Após o tratamento por plasma de RF por 20s, não observam-se diferenças significativas entre os valores da γ_{SV} . No entanto, os valores da γ_{SV} aumentaram

para 12 mN/m (PVDF), 10 mN/m (kapton) e 13 mN/m (PDMS), independente da atmosfera utilizada, quando comparadas as amostras sem tratamento. Este aumento no valor da energia livre de superfície é resultante da introdução de grupos polares na superfície polimérica, proveniente do tratamento por plasma de RF. Após o tempo de 20 segundos de tratamento por plasma de RF, ocorre o mesmo efeito observado para as amostras tratadas por descarga corona, caracterizadas como o estado de saturação do tratamento.

Tabela 4.5. Energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}), obtido pelo método da Equação de Estado, para as amostras tratadas por plasma de RF nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.

Energia livre de superfície sólido/líquido (mN/m), método Equação de Estado						
Plasma de RF	Amostra	Tempo de tratamento por plasma RF				
		0s	10s	20s	40s	80s
Oxigênio (O₂)	PVDF	8,40 ±3	11,70 ±1	12,25 ±1	11,80 ±1	10,90 ±3
	kapton	8,10 ±2	9,80 ±2	10,70 ±2	9,90 ±3	10,80 ±2
	PDMS	9,95 ±2	13,56 ±3	13,56 ±1	13,56 ±1	13,56 ±2
Nitrogênio (N₂)	PVDF	8,40 ±3	11,70 ±2	12,10 ±2	11,55 ±3	11,55 ±1
	kapton	8,10 ±2	11,55 ±1	8,85 ±2	10,75 ±1	10,50 ±1
	PDMS	9,95 ±2	12,80 ±1	13,56 ±1	13,45 ±1	13,56 ±2
Argônio (Ar)	PVDF	8,40 ±3	11,00 ±3	11,50 ±2	11,20 ±2	11,00 ±1
	kapton	8,10 ±2	10,70 ±1	10,80 ±1	9,90 ±1	10,35 ±1
	PDMS	9,95 ±2	13,20 ±2	12,40 ±2	13,10 ±2	13,40 ±2

GEYTER (2008) relatou que a energia livre de superfície sólido/vapor para os filmes de polietileno sem tratamento foi de 31,3 mN/m. Após submeter as amostras por 5 segundos de tratamento por plasma de RF e valor de γ_{SV} foi de 56,2 mN/m.

Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores de γ_{SV} para as amostras sem tratamento de PVDF (8,5 mN/m), kapton (9,90 mN/m) e PDMS (7,60 mN/m). Após o tratamento por *spin-coating*, os valores de γ_{SV} aumentaram para 9,60 mN/m (PVDF), 10,60 mN/m (kapton) e 8,50 mN/m (PDMS). Este aumento no valor da energia livre de superfície é atribuído a introdução de grupos polares na superfície poliméricas, provenientes do tratamento por *spin-coating*.

Tabela 4.6. Energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}), obtido método da Equação de Estado, para as amostras tratadas por *spin-coating*.

Energia livre de superfície sólido/vapor (mN/m), método da Equação de Estado		
Amostra	Sem tratamento	Após tratamento por <i>spin-coating</i>
PVDF	8,50 \pm 2	9,60 \pm 3
kapton	9,90 \pm 2	10,60 \pm 2
PDMS	7,60 \pm 2	8,50 \pm 2

Os resultados da energia livre de superfície sólido/vapor (γ_{SV}), obtidos pelo método da Equação de Estado (EE), não são adequados para a caracterização da superfície das amostras poliméricas após os tratamentos de superfície citados, por considerar apenas a componente polar (água) do sistema (AHADIAN *et al.*, 2010). No entanto, nota-se através dos resultados obtidos (Figura 4.8 e Tabelas 4.5 e 4.6), que a modificação superficial realizada pelas técnicas de tratamento melhoraram a propriedade de molhabilidade e adesão das amostras poliméricas, por aumentar o valor de γ_{SV} após o tempo de tratamento citado para cada técnica utilizada (AWAJA *et al.*, 2009).

4.5.2 Aproximação de Zisman (γ_c)

O método de aproximação de Zisman é utilizado para caracterizar a superfície de um sólido, por determinar a tensão superficial crítica (TSC), ou simplesmente energia superficial crítica (γ_c), obtido pela medida do valor de θ , entre diferentes líquidos de medida e a superfície sólida (ABBASIAN *et al.*, 2004). A γ_c é definida quando a tensão superficial de um líquido (γ_{LV}) de referência molha completamente a superfície do sólido, ou seja, quando

a γ_{LV} é igual à tensão superficial crítica (γ_c) (ZISMAN, 1964; GINDL *et al.*, 2001; SENA, 2011).

Na Tabela 4.7 estão correlacionados os valores da energia superficial crítica (γ_c), obtidos pelo método de aproximação de Zisman. Para isto foram utilizados como líquidos de medida do valor de θ , água e dimetilformamida (DMF). As amostras de PVDF, kapton e PDMS foram tratadas por descarga corona, nos devidos tempos de tratamento citados na tabela. Amostras sem tratamento foram utilizadas como comparativo.

Tabela 4.7. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para as amostras tratadas por descarga corona.

		Energia superficial crítica (γ_c) (mN/m), aproximação de Zisman				
Líquidos de medida	Amostras	Tempo de tratamento por descarga corona				
		0 min	1,3 min	5 min	10 min	20 min
	PVDF	58,00 ±1	58,00 ±1	57,77 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
DMF	Kapton	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	PDMS	58,00 ±1	57,03 ±1	57,41 ±1	57,50 ±1	57,50 ±1
	PVDF	71,90 ±1	72,13 ±1	72,56 ±1	72,32 ±1	72,16 ±1
Água	Kapton	72,14 ±1	72,21 ±1	72,28 ±1	72,32 ±1	72,27 ±1
	PDMS	71,80 ±1	71,82 ±1	72,80 ±1	72,11 ±1	72,13 ±1

Observa-se nesta tabela (4.7), que o valor de γ_c é igual a 58 mN/m, quando foi utilizado o líquido apolar (DMF) e para o líquido polar (água) em torno de 72 mN/m, no tempo inicial (0 min). Para todas as amostras, com o aumento do tempo de tratamento por descarga corona até 10 minutos, não é observado aumentos significativos nos valores de γ_c , quando comparados com as amostras sem tratamento, devido às medidas de ângulo de contato.

Na Tabela 4.8 observam-se os valores da energia superficial crítica (γ_c), para as amostras poliméricas, tratadas por plasma de RF, nas atmosferas e tempos de tratamento relacionados.

Tabela 4.8. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para amostras tratadas por plasma de RF.

Valor da energia superficial crítica (γ_c) (mN/m), aproximação de Zisman							
Atmosferas	Líquidos de medida	Amostras	Tempo de tratamento por plasma RF				
			0s	10s	20s	40s	80s
Oxigênio (O ₂)	DMF	PVDF	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		Kapton	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		PDMS	58,00 ±1	57,03 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	Água	PVDF	71,90 ±1	72,46 ±1	72,56 ±1	72,47 ±1	72,32 ±1
		Kapton	72,15 ±1	72,80 ±1	72,80 ±1	72,80 ±1	72,32 ±1
		PDMS	71,80 ±1	72,80 ±1	72,80 ±1	72,80 ±1	72,32 ±1
Nitrogênio (N ₂)	DMF	PVDF	57,93 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		Kapton	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		PDMS	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	Água	PVDF	71,90 ±1	72,46 ±1	72,52 ±1	72,42 ±1	72,42 ±1
		Kapton	72,15 ±1	72,65 ±1	72,80 ±1	72,77 ±1	72,80 ±1
		PDMS	72,15 ±1	72,65 ±1	72,80 ±1	72,77 ±1	72,80 ±1
Argônio (Ar)	DMF	PVDF	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		Kapton	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
		PDMS	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	Água	PVDF	71,90 ±1	72,33 ±1	72,42 ±1	72,38 ±1	72,33 ±1
		Kapton	72,15 ±1	72,73 ±1	72,58 ±1	72,70 ±1	72,75 ±1
		PDMS	72,15 ±1	72,73 ±1	72,58 ±1	72,70 ±1	72,75 ±1

Os valores de γ_c obtidos para as amostras sem e com tratamento (Tabela 4.7), utilizando o líquido de medida apolar (dimetilformamida-DMF) e o líquido de medida polar (água), não houve diferenças significativas.

Na Tabela 4.9 são mostrados os valores da energia superficial crítica (γ_c), para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, após serem submetidas ao tratamento por *spin-coating*. Para os líquidos de medida apolar e polar, não foram observadas diferenças significativas nos valores de γ_c após o tratamento, quando comparadas as amostras sem tratamento.

Tabela 4.9. Energia superficial crítica (γ_c), obtido pela aproximação de Zisman, para amostras tratadas por *spin-coating*.

Líquidos de medida	Amostras	Energia superficial crítica (γ_c) (mN/m), aproximação de Zisman	
		Sem tratamento	Com tratamento por <i>spin-coating</i>
DMF	PVDF	57,10 ± 1	58,00 ± 1
	Kapton	57,34 ± 1	58,00 ± 1
	PDMS	57,00 ± 1	57,47 ± 1
Água	PVDF	71,90 ± 1	72,11 ± 1
	Kapton	72,14 ± 1	72,27 ± 1
	PDMS	71,80 ± 1	71,90 ± 1

Para a energia superficial crítica (γ_c), obtida pela aproximação de Zisman, para as amostras poliméricas, não houve diferenças significativas entre as amostras sem o tratamento em comparação com as amostras tratadas pelas técnicas de descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*. Observa-se que o líquido de medida apolar (DMF) possui maior afinidade com a superfície polimérica, em comparação com o líquido de medida polar (água).

O método de Zisman refere-se a uma abordagem empírica retilínea, dada por uma relação entre o cosseno do ângulo de contato e a tensão superficial crítica de vários líquidos. O líquido de medida de mesma polaridade fornece uma melhor relação linear entre o cosseno

de θ e a energia livre superficial do líquido (γ_{LV}), quando comparado ao líquido de polaridade diferente (ABBASIAN *et al.*, 2004; BALDAN *et al.*, 2012).

4.3.3 Método de Wu (média harmônica)

Na Tabela 4.10 estão apresentados os valores da componente dispersiva e componente apolar, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, tratadas por descarga corona, com 4 mm de distância entre os eletrodos em função do tempo de tratamento.

Tabela 4.10. Componente dispersiva (apolar) (γ_d) e componente polar (γ_p), obtido pelo método de Wu (média harmônica), para amostras tratadas por descarga corona.

Energia livre de superfície (mN/m), componente dispersiva (γ_d) e componente polar (γ_p), método de Wu (média harmônica)										
Amostra	Tempo de tratamento por descarga corona									
	0 min		1,3 min		5 min		10 min		20 min	
	γ_d	γ_p	γ_d	γ_p	γ_d	γ_p	γ_d	γ_p	γ_d	γ_p
PVDF	22,13 ± 2	11,11 ± 2	58,00 ± 1	10,03 ± 1	45,85 ± 1	25,96 ± 1	58,00 ± 2	24,82 ± 2	58,00 ± 1	24,39 ± 1
kapton	29,28 ± 2	15,57 ± 2	58,00 ± 2	12,07 ± 2	58,00 ± 2	14,77 ± 2	58,00 ± 1	15,39 ± 1	58,00 ± 2	16,86 ± 2
PDMS	19,33 ± 1	9,42 ± 1	20,24 ± 1	9,52 ± 1	31,46 ± 1	13,94 ± 1	34,80 ± 1	41,88 ± 1	34,80 ± 1	41,88 ± 1

Os resultados para energia livre de superfície total ($\gamma_{SV}^{\text{total}}$) (Tabela 4.10) foram obtidos pelo método de Wu (média harmônica). Observa-se que independente do tempo de tratamento, os valores para a componente dispersiva (apolar) (γ_d) são maiores, quando comparados aos valores da componente polar (γ_p). Este efeito indica maior afinidade da superfície polimérica com o líquido apolar (dimetilformamida). O autor LOUZI (2015) tratou amostras de politereftalato de etileno (PET) por tempo de 120s, com descarga corona e observou um aumento expressivo da componente dispersiva, devido o aumento do tempo de tratamento, foi de 50 mN/m para amostras sem tratamento para 65 mN/m após o tratamento.

A componente polar (γ_p) das amostras sem tratamento, relacionada na Tabela 4.10, foi 11,11 mN/m para o PVDF, 15,57 mN/m para o kapton e 9,42 mN/m para o PDMS. Após o tempo de 10 minutos de tratamento por descarga corona os valores da componente polar (γ_p) aumentaram para 24,82 mN/m (PVDF), 16,39 mN/m (kapton) e 41,88 mN/m (PDMS). De acordo com LOPES (2012), este efeito está relacionado à maior afinidade que a superfície polimérica possui quando está em contato com o líquido polar (água) indicando aumento da hidrofiliidade e proporcionando melhora na propriedade de adesão da superfície das amostras.

Na Tabela 4.11 e na Figura 4.9 estão relacionados os valores da energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), obtidos pelo método de Wu, para as amostras poliméricas tratadas por descarga corona em função do tempo de tratamento. Observa-se que após 10 minutos de tratamento por descarga corona, o valor da energia livre de superfície total é de 82,39 mN/m (PVDF), 71,86 mN/m (kapton) e 76,68 mN/m (PDMS), quando comparadas com as amostras sem tratamento, com valores referentes a 33,23 mN/m, 44,85 mN/m e 28,76 mN/m, respectivamente.

Tabela 4.11. Energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), obtido pelo método de Wu (média harmônica), para amostras tratadas por descarga corona.

Energia livre de superfície (mN/m), método de Wu (média harmônica)					
Amostra	Tempo de tratamento por descarga corona				
	0 min	1,3 min	5 min	10 min	20 min
PVDF	33,23 ±2	68,03 ±1	71,81 ±1	82,82 ±2	82,39 ±1
kapton	44,85 ±2	70,07 ±2	72,77 ±2	73,39 ±1	71,86 ±2
PDMS	28,76 ±1	29,76 ±1	45,40 ±1	76,68 ±1	76,68 ±1

As condições de tempo de 10 minutos de tratamento por descarga corona e distância de 4 mm, possibilitou aumento da energia livre de superfície das amostras, possibilitando a melhora de suas propriedades hidrofílicas e adesivas. Observa-se também a

estabilidade do tratamento após o tempo de 10 minutos de tratamento, para todas as amostras. Este fato ocorre devido ao estado de saturação do tratamento superficial, que corresponde ao valor crítico mínimo do valor de θ após a modificação de superfície, não sofrendo alterações significativas quando utilizados maiores tempos de tratamento (FANG *et al.*, 2009).

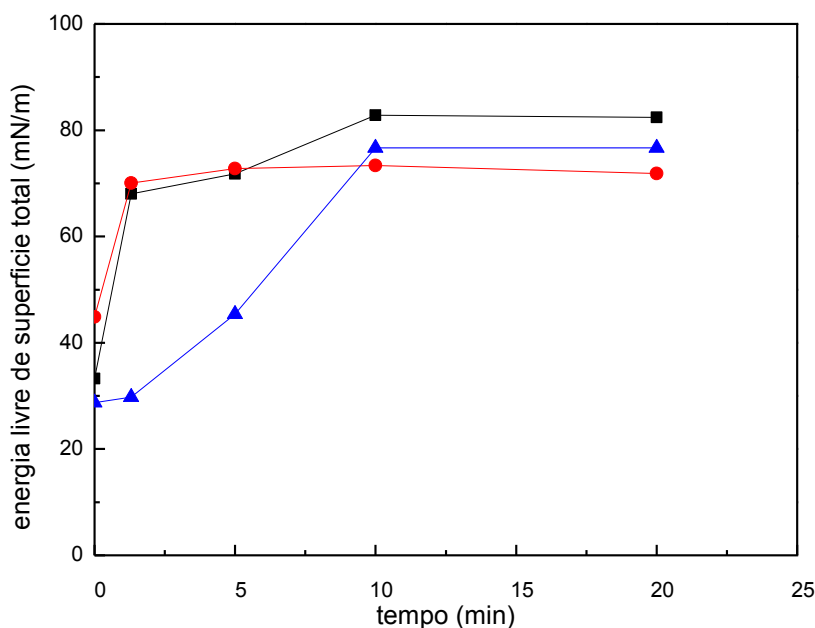


Figura 4.9. Energia livre de superfície total, obtida pelo método de Wu (média harmônica), em função do tempo de tratamento por descarga corona, para as amostras de PVDF (■), kapton (●) e PDMS (▲).

Segundo SELLIN (2002), as propriedades de adesão da superfície de filmes de PP aumentaram com a progressão do tempo de tratamento por descarga corona, tendo em vista a formação de grupos polares contendo oxigênio como hidroxilas (-OH) e, principalmente, na forma de carbonila (C=O), promovendo adesão, aumentando a molhabilidade e a energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}) das amostras estudadas e de suas componentes polar e dispersiva. A autora concluiu também que o tratamento por descarga corona aumenta a rugosidade dos polímeros devido à formação de novas estruturas de superfície, com aumento da força de adesão.

Na Tabela 4.12 estão apresentados os resultados da energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), para as amostras de polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (kapton) e polidimetilsiloxano (PDMS), tratadas no intervalo de tempo entre 10s a 80s, por plasma de

RF nas atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio. Observa-se na tabela, que o valor da γSV^{total} para as amostras sem tratamento é em torno de 28 a 44 mN/m e após o tempo de 20s de tratamento, nas atmosferas citadas, o valor da γSV^{total} é de aproximadamente 64 a 92 mN/m. Após este tempo de tratamento ocorre o estado de saturação, reportado na literatura, como sendo a saturação dos grupos polares formados durante o tratamento de superfície com o decorrer do tempo de tratamento, o que reflete no valor de θ constante, independente da atmosfera de gás utilizada durante a modificação superficial (GEYTER *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009).

Tabela 4.12. Energia livre de superfície total (γSV^{total}) (mN/m), obtida pelo método de Wu (média Harmônica), para as amostras tratadas por plasma RF.

Energia livre de superfície total (mN/m), método de Wu (média harmônica)						
Plasma RF	Amostra	Tempo de tratamento por plasma RF				
		0s	10s	20s	40s	80s
Oxigênio (O2)	PVDF	33,23 ±2	78,02 ±2	81,60 ±3	78,51 ±2	73,39 ±3
	kapton	44,85 ±2	67,74 ±1	72,23 ±2	68,14 ±2	72,77 ±1
	PDMS	28,76 ±1	92,43 ±1	92,43 ±2	92,43 ±3	92,43 ±2
Nitrogênio (N2)	PVDF	33,23 ±2	78,02 ±2	80,16 ±2	76,78 ±2	76,78 ±1
	kapton	44,85 ±2	76,78 ±2	64,18 ±3	72,47 ±3	71,26 ±2
	PDMS	28,76 ±1	85,58 ±1	92,43 ±2	90,80 ±2	92,43 ±2
Argônio (Ar)	PVDF	33,23 ±2	73,69 ±1	76,47 ±3	75,23 ±1	73,69 ±3
	kapton	44,85 ±2	72,17 ±2	73,08 ±2	68,32 ±2	70,66 ±2
	PDMS	28,76 ±1	88,87 ±2	82,54 ±3	87,56 ±2	90,01 ±2

WANG (2010) tratou amostras de não tecido de polipropileno, com plasma de RF nas atmosferas de O₂ e N₂, e constatou menores valores de θ após 30s de tratamento, com conseqüente aumento no valor de energia livre de superfície. Esta característica é atribuída à incorporação de compostos hidrofílicos, proveniente dos grupos polares dos gases utilizados durante o tratamento de superfície (FANG *et al.*, 2009).

Na Tabela 4.13 estão apresentados os valores da energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), componente dispersiva ou apolar (γ_d) e componente polar (γ_p) (mN/m), obtida pela média harmônica, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, tratadas pela técnica de *spin-coating*, em condições adequadas de tratamento. Observa-se que os valores da componente dispersiva são maiores, quando comparados com os valores da componente polar. Este fato é decorrente das amostras terem maior afinidade com o líquido apolar (dimetilformamida) e maior molhabilidade com o líquido polar (água). No entanto, as amostras com os valores da γ_{SV}^{total} inicial (sem tratamento) de 33,23 mN/m, 44,85 mN/m e 28,76 mN/m aumentaram consideravelmente para 67,46 mN/m, 71,86 mN/m e 41,62 mN/m, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, respectivamente, após o tratamento.

Tabela 4.13. Energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}), componente dispersiva (γ_d) e componente apolar (γ_p) (método de Wu), para as amostras tratadas por *spin-coating*.

Energia livre de superfície total (mN/m), método de Wu (média harmônica)						
Amostra	Sem tratamento			Após tratamento por <i>spin-coating</i>		
	γ_d	γ_p	γ_{total}	γ_d	γ_p	γ_{total}
PVDF	22,13 ±1	11,11 ±2	33,23 ±2	58,00 ±1	9,46 ±1	67,46 ±2
kapton	29,28 ±2	15,57 ±1	44,85 ±2	58,00 ±1	13,86 ±3	71,86 ±3
PDMS	19,33 ±1	9,42 ±1	28,76 ±1	33,68 ±2	7,94 ±2	41,62 ±2

4.3.4 Comparação entre os métodos analisados

Na Tabela 4.14 estão apresentados os valores da energia livre de superfície para os métodos Equação de Estado, aproximação de Zisman e método de Wu (média harmônica). Observa-se que a energia superficial crítica (γ_c), utilizando a aproximação de Zisman e a energia livre de superfície entre o sólido/vapor (γ_{SV}), obtido pela Equação de Estado (EE), apresentam menores valores quando comparados a energia livre de superfície total (γ_{SV}^{total}) determinado pelo método de Wu (média harmônica) (ZISMAN, 1964; GEYTER *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009; AWAJA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010).

Tabela 4.14. Comparação entre os métodos equação de estado (EE), aproximação de Zisman (γ_c) e método de Wu (média harmônica).

Método	Amostra	sem TT	descarga corona (10 min)	plasma RF (20s)	spin-coating
Equação de Estado (EE)	PVDF	8,40 ±3	10,90 ±1	12,25 ±1	9,60 ±3
	kapton	8,10 ±2	9,70 ±1	10,70 ±2	10,60 ±2
	PDMS	9,95 ±2	9,70 ±2	13,56 ±1	8,50 ±2
Aproximação de Zisman (γ_c)	PVDF	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	DMF kapton	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1	58,00 ±1
	PDMS	58,00 ±1	57,50 ±1	58,00 ±1	57,47 ±1
	PVDF	71,90 ±1	72,32 ±1	72,56 ±1	72,11 ±1
	água kapton	72,14 ±1	72,32 ±1	72,80 ±1	72,27 ±1
	PDMS	71,80 ±1	72,11 ±1	72,80 ±1	71,90 ±1
Método de Wu (média harmônica)	PVDF	33,23 ±2	82,82 ±2	81,60 ±3	67,45 ±2
	kapton	44,85 ±2	73,38 ±1	72,23 ±2	71,86 ±3
	PDMS	28,75 ±1	76,68 ±1	92,43 ±2	41,61 ±2

Segundo GINDL (2001), a energia superficial crítica (γ_c) para polímeros é aproximadamente 10% a 15% menor que a energia livre de superfície total (γ_{SV}) obtida pela EE e média harmônica. Ressalta também que a γ_c não é a γ_{SV} , mas apenas um parâmetro empírico que é utilizado para descrever uma quantidade equivalente, em muitos casos onde a aproximação de Zisman e o método de EE fornecem aceitáveis ajustes, no entanto, não consideram os efeitos de espalhamento, que envolvem as forças de ligação dipolo-hidrogênio entre o líquido/sólido.

O método da Equação de Estado (EE) considera a sua aplicação, quando as interfaces envolvidas são apenas relacionadas com as interações de dispersão (GINDL *et al.*, 2001; AWAJA *et al.*, 2009; SENA, 2011).

A aproximação de Zisman e a Equação de Estado possuem desvantagem, pois requerem dependência com os líquidos de medida escolhidos, para estimar a energia livre de superfície.

Segundo AHADIAN (2010), é possível obter diferentes valores de energia livre de superfície para uma mesma superfície sólida, dependendo de quais líquidos sejam utilizados, obtido de forma experimental. O método de Wu (média harmônica) fornece maiores valores da γ_{SV}^{total} para materiais poliméricos, devido este método ser o mais indicado para sistemas de baixa energia (molhabilidade em polímeros).

Os valores do ângulo de contato e da energia livre de superfície obtido pelo método de Wu, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, tratadas pelas técnicas de descarga corona, plasma de RF e *spin-coating*, proporcionaram a redução no valor de θ , aumento na propriedade de molhabilidade e como consequência o aumento no valor da γ_{SV}^{total} proporcionou a melhora na adesão de superfície. Os valores de energia livre de superfície obtidos após os tratamentos de superfície neste trabalho, estão acima dos valores reportados na literatura, referentes a valores de 25 mN/m para o PVDF e de 20,4 mN/m para o PDMS sem tratamento (SELLIN, 1998; ANJOS, 2006; URAYAMA, 2008). Os materiais poliméricos necessitam ter um valor adequado de energia livre de superfície, os quais em média são da ordem de 32 mN/m, para aplicações industriais como, propriedades adesivas necessárias para a impressão, laminação, metalização e auto-adesão (SELLIN, 2002; LOPES, 2012).

4.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de TGA são complementadas as análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC), sendo utilizada para observar a estabilidade térmica das amostras de PVDF, kapton e PDMS sem tratamento, para as superfícies das amostras tratadas por 10 minutos por descarga corona, com distância entre eletrodos de 4 mm e pela técnica de *spin-coating*, seguindo o protocolo citado por RICCHI (2013).

Após os devidos tratamentos das amostras, foram realizadas a adesão das superfícies tratadas, resultando em amostras de PVDF/PDMS e kapton/PDMS. Na Tabela 4.15, estão apresentados os resultados das propriedades térmicas obtidos por DSC.

Tabela 4.15. Propriedades térmicas para as amostras poliméricas obtidas por DSC.

Tratamento	Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)
Sem tratamento	PVDF	-54	167	192	169,34	199,02
Sem tratamento	Kapton	275
Sem tratamento	PDMS	...	-80	300
Descarga corona	PVDF/PDMS	-120	166	192	15,81	20,58
Descarga corona	Kapton/PDMS	-120	...	282	...	0,62
<i>Spin-coating</i>	PVDF/PDMS	...	165	193	33,08	34,94
<i>Spin-coating</i>	Kapton/PDMS	-120	...	303

A transição endotérmica referente a temperatura de fusão (Tm) do PVDF sem tratamento, descrito na Tabela 4.15 e apresentado na Figura 4.10 (a), é de 192°C e a entalpia de fusão (ΔH_m) é de aproximadamente 199 J/g. De acordo com CRUZ (2013), encontrou a Tm em torno de 168°C e SELLIN (1998) em torno de 180°C, para amostra de PVDF sem tratamento.

A temperatura de fusão alta significa que, quanto maior a fração cristalina do material, maior será a temperatura de fusão, pois maior fração cristalina significa maior parcela do material com maior força de ligação (COSTA *et. al.*, 2009). A temperatura de

transição vítrea (T_g) (Tabela 4.15) do PVDF ocorre em torno de -54°C . SELLIN (1998) relata que a T_g do PVDF sem tratamento é em torno de -36°C .

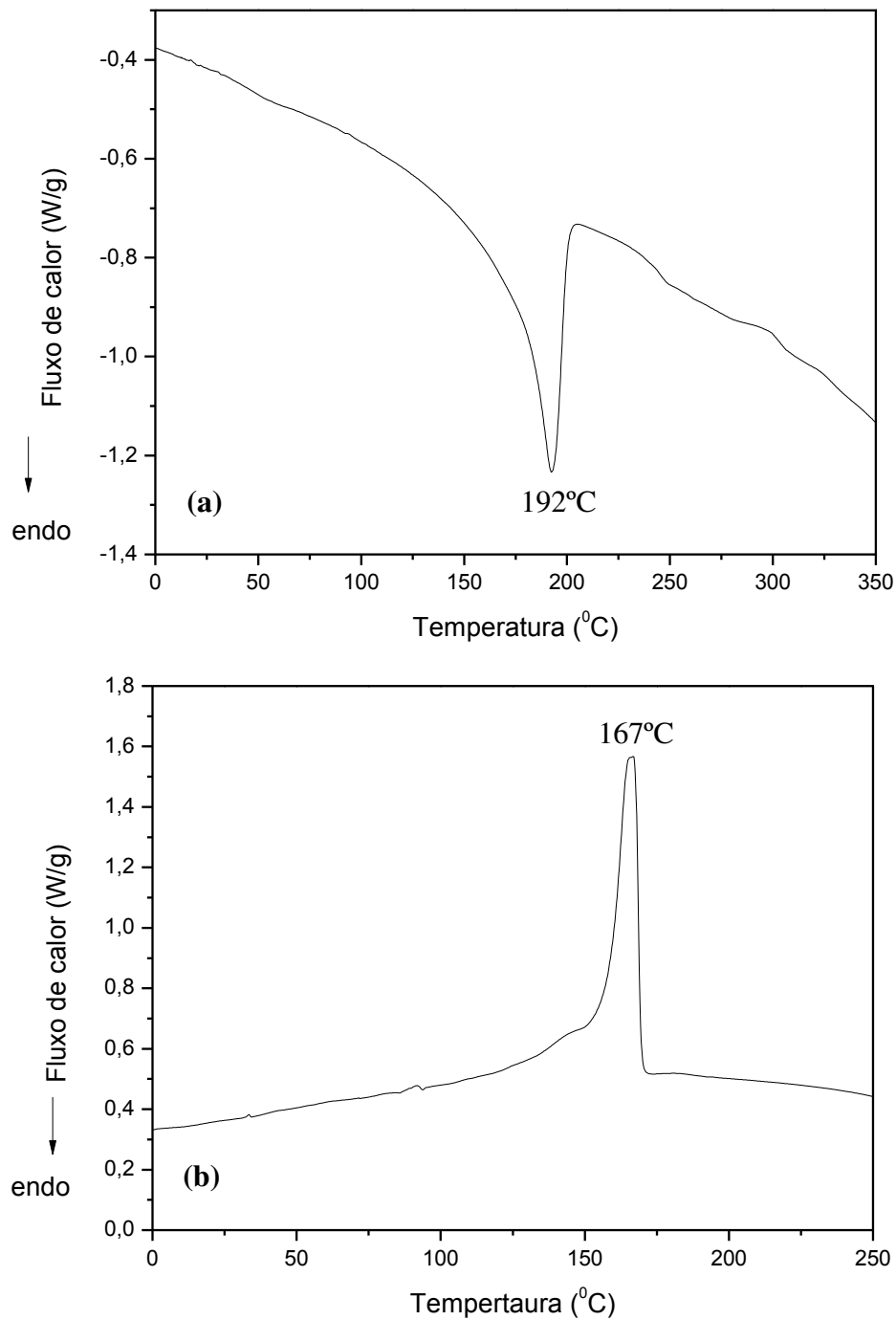


Figura 4.10. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de PVDF, (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.

A temperatura de cristalização (T_c) para o PVDF, descrita na Tabela 4.15 e apresentada na Figura 4.10 (b), é de 167°C e a entalpia de cristalização é aproximadamente 169 J/g. A rampa antes do pico exotérmico de cristalização é característico de polímeros semi-cristalinos, observados na análise de difração de raios-X (DRX), onde a fase amorfa do PVDF começa a ganhar mobilidade em temperaturas inferiores a temperatura de cristalização.

A inclinação observada na rampa, para amostra de PVDF sem tratamento (Figura 4.10, b), refere-se a diferença do nível de emaranhamento dos nós físicos presentes na fase amorfa livre do PVDF, entre os esferulitos e na fase amorfa constricta, aprisionadas entre as lamelas cristalinas do esferulito (VAN KREVELEN e NIJENHUIS, 2009). Este evento pode ser explicado, pois as mesmas cadeias estão envolvidas em áreas cristalinas e amorfas, devido ao comprimento da cadeia molecular. Desta forma, as cadeias localizadas na parte externa das regiões que contém os esferulitos, possui um menor envolvimento com as ligações de alta energia, do que as cadeias que estão situadas entre as lamelas cristalinas que são alternadas entre as regiões cristalinas e amorfas. Isto resulta em diferentes energias necessárias para ocorrer a relaxação das ligações intermoleculares e consequente mobilidade das cadeias poliméricas (CRUZ, 2013).

Na Figura 4.11 (a), observa-se para a amostra de kapton sem tratamento, que a faixa de temperatura em torno de 140°C é referente ao pico de evaporação de solventes residuais voláteis, possivelmente devido à imidização de sítios reativos residuais presentes. Este valor de temperatura encontrado nesta análise está de acordo com o valor obtido por OLIVEIRA (2016), em torno de 160°C, para amostras de poliimidas, referente ao pico de evaporação de solventes residuais. A literatura mostra para a amostra de kapton, na transição endotérmica em torno de 80 a 100°C, está relacionada à evaporação de solventes residuais voláteis, como água (H_2O) e gás dióxido de carbônicos (CO_2) absorvidos durante o armazenamento das amostras poliméricas (GHOSH *et al.*, 2012).

É possível observar na Figura 4.11 (a) uma curva termogravimétrica, obtida na transição endotérmica para o kapton sem tratamento, em uma faixa de temperatura situada em torno de 275°C, mostrado na Tabela 4.15. Esta faixa de temperatura está associada à temperatura de transição vítrea (T_g) do kapton. Os autores relatam que a T_g da poliimida é em torno de 279°C a 329°C (NOHARA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2016). A elevada temperatura de transição vítrea está relacionada à energia de interação intercadeias. E também, a imidização do nitrogênio, que dificulta a rotação em torno de ligações de C-N dos

dois anéis aromáticos e com isto contribui para o aumento da transição vítrea (WANG *et al.*, 2009).

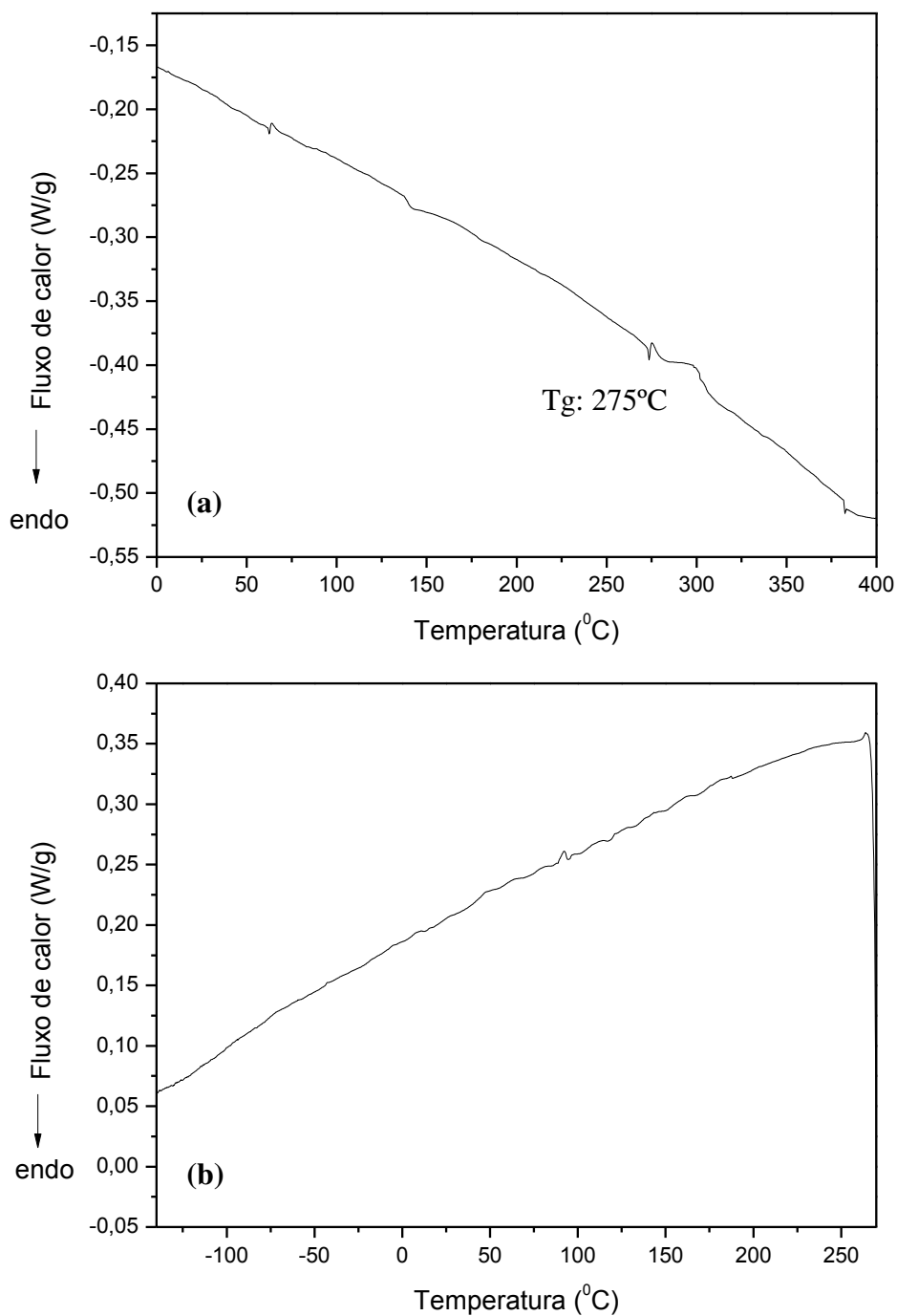


Figura 4.11. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de kapton, (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.

Não foi possível verificar o evento térmico para o kapton sem tratamento, conforme o pico de fusão e a entalpia de fusão observada na Tabela 4.15 e Figura 4.11 (a),

pois a temperatura de trabalho não foi suficiente para ocorrer a fusão do material. Esta temperatura de trabalho está relacionada a limitação de temperatura máxima (em torno de 700°C) que o equipamento de DSC de fluxo de calor (marca TA Instruments, modelo DSC 2920 Modulated) atinge durante a análise das amostras poliméricas por DSC. Segundo NOHARA (2010) a temperatura de degradação térmica para a poliimida, inicia-se em torno de 422 a 498°C e termina em aproximadamente 1000°C. Como consequência, também não foi possível verificar a temperatura de cristalização e a entalpia de cristalização, de acordo com o observado na Figura 4.11 (b) para o kapton sem tratamento.

O valor da temperatura de fusão (transição endotérmica) para o PDMS sem tratamento, de acordo com a Tabela 4.15 e apresentada na Figura 4.12 (a), observa-se uma queda brusca na curva referente a transição exotérmica em aproximadamente 300°C (NOHARA *et al.*, 2010). De acordo com os resultados obtidos por MARGAÇA (2010), também observou um pico exotérmico próximo de 300°C, e explica que este efeito exotérmico está associado a reordenação das cadeias do PDMS, que ocorre sempre a uma temperatura inferior a 300°C.

A transição vítrea (T_g) do PDMS não pode ser identificada nesta análise, por apresentar baixa temperatura de transição vítrea, o que indica que o polímero apresenta elasticidade e flexibilidade a temperatura ambiente (ANJOS, 2006). No entanto, é identificado na literatura que a T_g para o PDMS puro é em torno de -120°C a -125°C (ANJOS, 2006). Segundo URYAMA (2000), utilizou duas taxas de resfriamento para a obtenção da T_g do PDMS: um resfriamento brusco, com taxa de 200°C min⁻¹ e outro brando, com taxa de 9°C min⁻¹. O autor descreve que a T_g foi obtida com a taxa de resfriamento de 200°C min⁻¹ e ausência com taxa de 9°C min⁻¹. Entretanto, para este trabalho foi utilizada taxa de resfriamento referente a 15°C min⁻¹. Este fenômeno de T_g é devido ao resfriamento lento do polímero, onde ocorre um aumento brusco na sua cristalinidade. Com isto, diversos cristais são gerados, impossibilitando a observação da T_g quando o material é aquecido, já que a temperatura de transição vítrea está relacionada com o estado amorfo do polímero (URAYAMA, 2008).

Na Figura 4.12 (b) para o PDMS, observa-se uma leve ondulação na curva da transição exotérmica em torno de -80°C, podendo ser referente ao pico de cristalização para a amostra sem tratamento. A transição exotérmica, referente a temperatura de cristalização do PDMS é a fase em que as cadeias poliméricas se organizam espacialmente de forma regular

em certos pontos no interior da massa polimérica. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina. Com isso, novos cristais são gerados, sucessivamente, com a ordenação das cadeias poliméricas em outras regiões e isto reflete em toda a massa polimérica, gerando a cristalização da massa polimérica fundida (ANJOS, 2006).

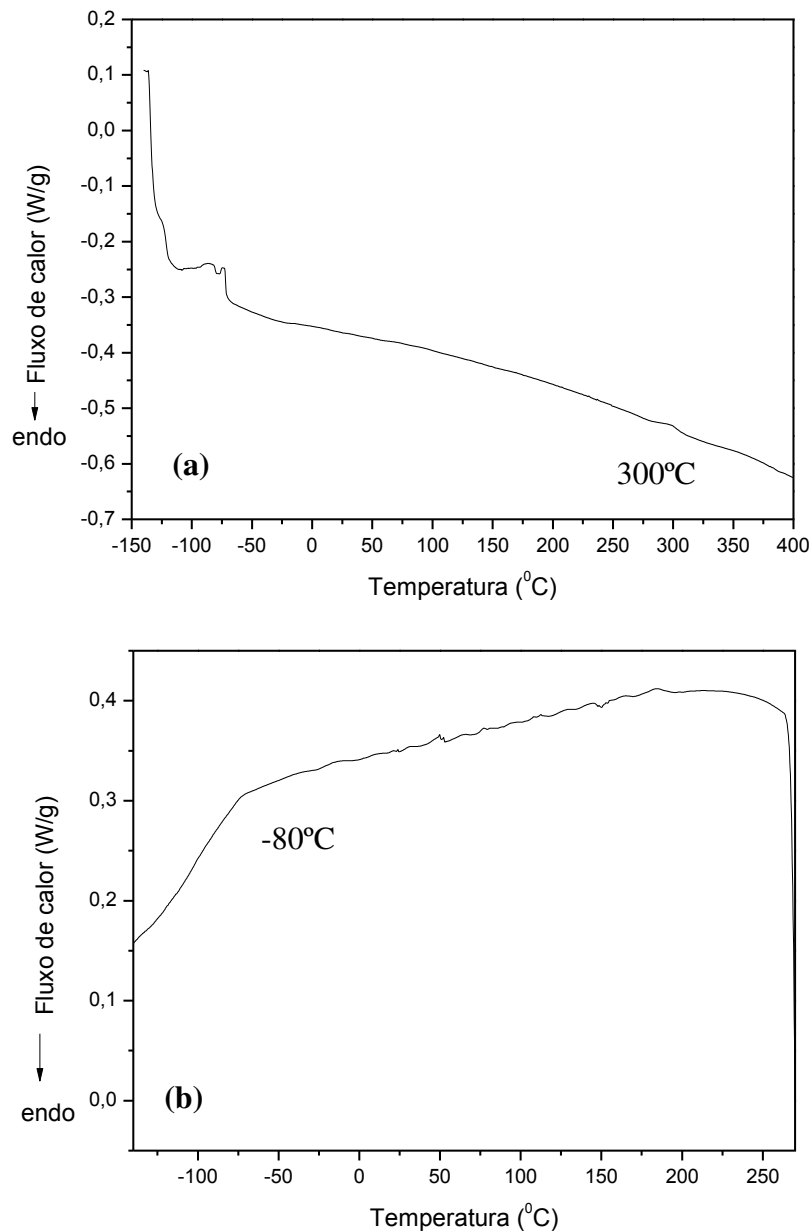


Figura 4.12. Curvas de DSC para as amostras sem tratamento de PDMS (a) pico de fusão e (b) pico de cristalização.

Na Tabela 4.15 e Figura 4.13 (A) (curva e), observa-se a temperatura de fusão é de 192°C para as amostras de PVDF/PDMS tratadas por descarga corona. Nesta mesma tabela e na Figura 4.13 (B) (curva e), observa-se que a temperatura de fusão para estas amostras é

193°C, tratadas por *spin-coating*. Já para as amostras de kapton/PDMS (Tabela 4.15) e Figura 4.13 (A) (curva d) observa-se a temperatura de fusão é 282°C tratadas por descarga corona e de 303°C tratadas por *spin-coating*, mostrado na Figura 4.13 (B) (curva d). No entanto, não são observadas diferenças significativas entre estes dois tratamentos de superfície, quando comparadas aos valores das temperaturas de fusão (T_m) para as amostras sem tratamento.

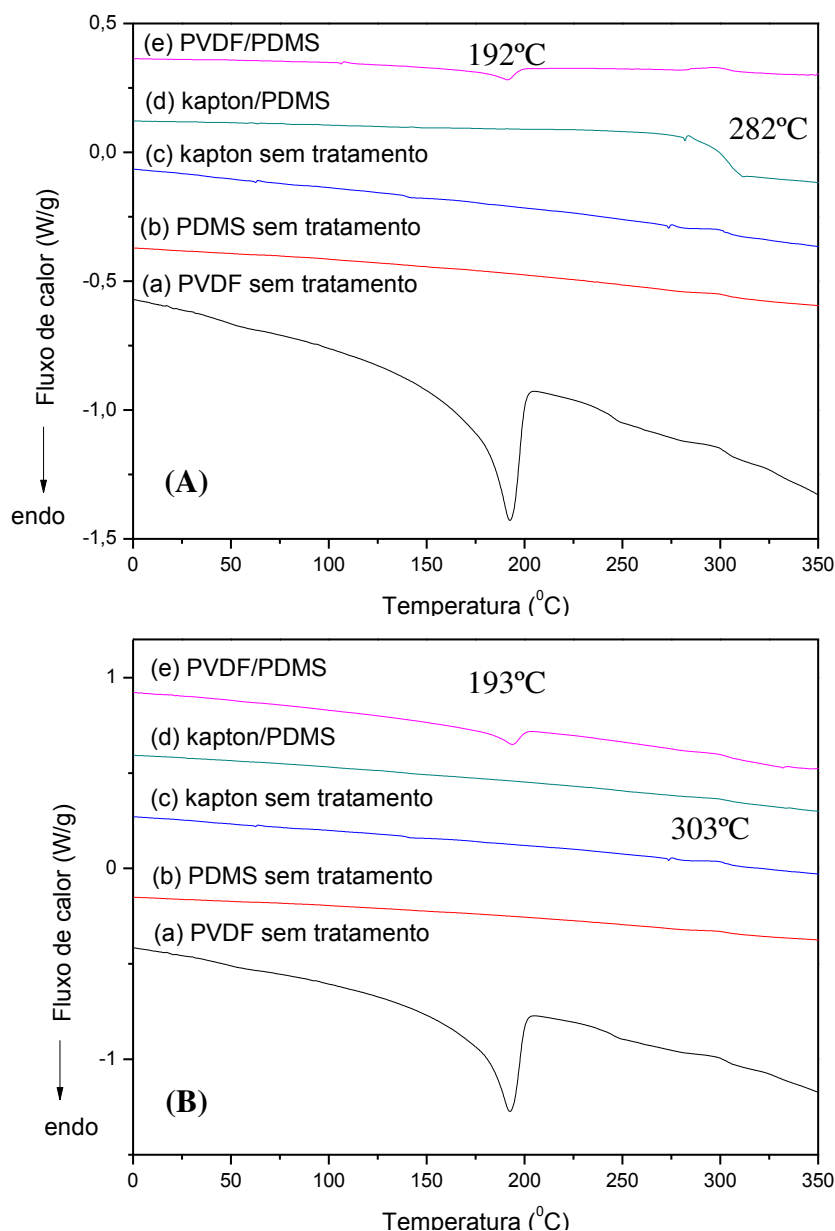


Figura 4.13. Curvas de DSC do pico de fusão (T_m), para as amostras sem tratamento de PVDF (a), PDMS (b) e kapton (c), em (A) e (B). Para as amostras de kapton/PDMS (d) e PVDF/PDMS (e), tratadas por descarga corona (A) e por *spin-coating* (B).

A análise de DSC permite avaliar mudanças nas propriedades térmicas dos polímeros. No entanto, observa-se que para ambos os tratamentos de superfície, as propriedades térmicas não sofreram alterações significativas após o tratamento de superfície, devido os tratamentos proporcionarem alterações somente na superfície sem alterar as propriedades de volume.

Para as amostras de PVDF/PDMS após os tratamentos de superfície, descritos na Tabela 4.15, a temperatura de cristalização (transição exotérmica), foi de 166°C para as amostras tratadas por descarga corona, observado na Figura 4.14 (A) (curva e) e de 165°C, para as amostras tratadas por *spin-coating* mostrado na Figura 4.14 (B) (curva e).

Não são observadas diferenças significativas entre os dois tratamentos, quando comparados ao valor da temperatura de cristalização (T_c) de 167°C para as amostras sem tratamento de PVDF e PDMS.

No entanto, de acordo com a Figura 4.14 (A e B), para as amostras de kapton/PDMS (curva d), tratadas por descarga corona e por *spin-coating*, não foi observada transição exotérmica quando comparadas às amostras de kapton e PDMS sem tratamento. Como não foi obtido o valor de T_c para as amostras sem tratamento, após a adesão da superfície tratada, também não foi possível obter a entalpia de cristalização (ΔH_c).

Não foram observadas modificações nas propriedades térmicas dos polímeros, pois mantiveram boa estabilidade térmica em torno de 180°C, 270°C e 300°C para o PVDF, kapton e PDMS, respectivamente, após serem tratadas pelas técnicas de descarga corona e *spin-coating*, indicando também que as propriedades de volume dos polímeros foram preservadas.

Nos resultados do ensaio de DSC, para amostras de silicone sem e com a presença de polibuteno, obtidos por COSTA (2012), não foram observadas transições térmicas com variação de entalpia, indicando caráter inerte ou não reativo das amostras. Portanto, o evento térmico observado pelo autor, está de acordo com os resultados encontrados para os polímeros PVDF, kapton e PDMS após o tratamento de superfície.

Não foi observado por LOUZI (2015), influência do tratamento por descarga corona sobre a modificação das propriedades térmicas dos monofilamentos de polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poliamida 6 (PA-6), após o tempos de exposição ao

tratamento de superfície, indicando que propriedades de volume dos monofilamentos foram preservadas.

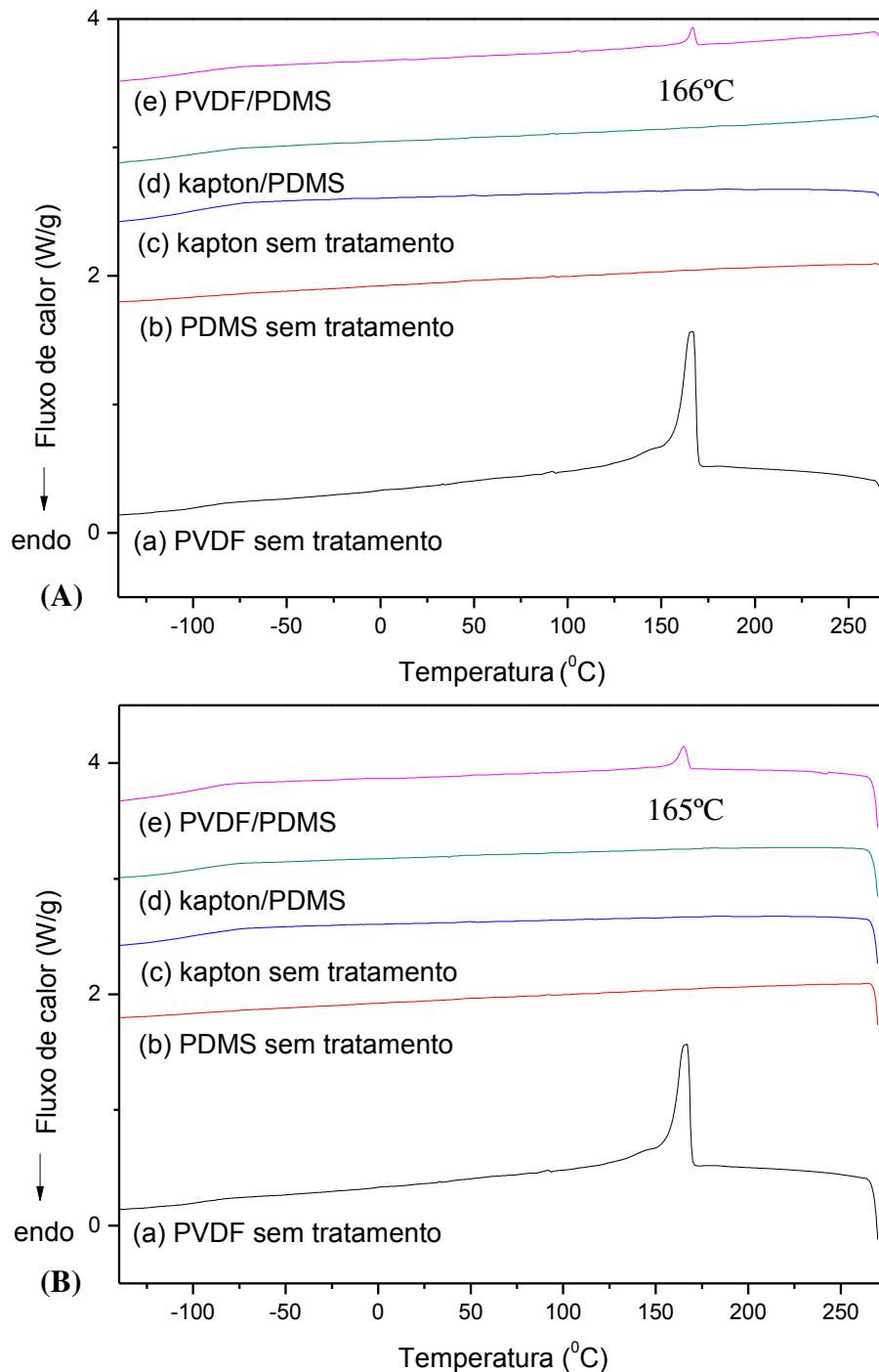


Figura 4.14. Curvas de DSC do pico de cristalização (T_c), para as amostras sem tratamento de PVDF (a), PDMS (b) e kapton (c), em (A) e (B). Para as amostras de kapton/PDMS (d) e PVDF/PDMS (e), tratadas por descarga corona (A) e por *spin-coating* (B).

4.7 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para observar a estabilidade térmica das amostras sem tratamento de PVDF, kapton e PDMS e após o tratamento. As amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton foram tratadas por *spin-coating* e por descarga corona por tempo de 10 minutos com distância entre eletrodos de 4 mm.

No primeiro evento térmico (1º pico), descrito na Tabela 4.16 e apresentado na Figura 4.15 (a), para o PVDF sem tratamento, ocorre perda de massa de 12,15%, na faixa de temperatura de degradação em torno de 297°C. Este evento térmico, provavelmente está associado às impurezas voláteis residuais da amostra.

Tabela 4.16. Picos de degradação térmica das amostras sem tratamento de PVDF, kapton e PDMS.

Amostra sem tratamento	1º pico de degradação		2º pico de degradação	
	Temp. (°C)	Perda de massa (%)	Temp. (°C)	Perda de massa (%)
PVDF	296,93	12,15	447,1	65,24
kapton	608,43	32,45
PDMS	523,95	61,89

No segundo evento térmico (2º pico), descrito na Tabela 4.16 e observado na Figura 4.15 (a), pode ser relacionado à degradação térmica do polímero polifluoreto de vinilideno de 447°C e perda de massa de 65,24%. GIMENEZ (2015) relata valores para o primeiro evento térmico do PVDF em torno de 160°C e para o segundo evento térmico entre 420°C a 480°C com perda de massa de 58,80%.

Durante o processo de degradação do PVDF (Figura 4.15, a) é liberado hidrogênio e flúor, ocorrendo a formação de fluoreto de hidrogênio (HF). Os átomos de carbono livres durante a degradação formam o monômero ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$). Com isto, os produtos de degradação do PVDF são o HF, o monômero e um resíduo de $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$ (COSTA *et al.*, 2009).

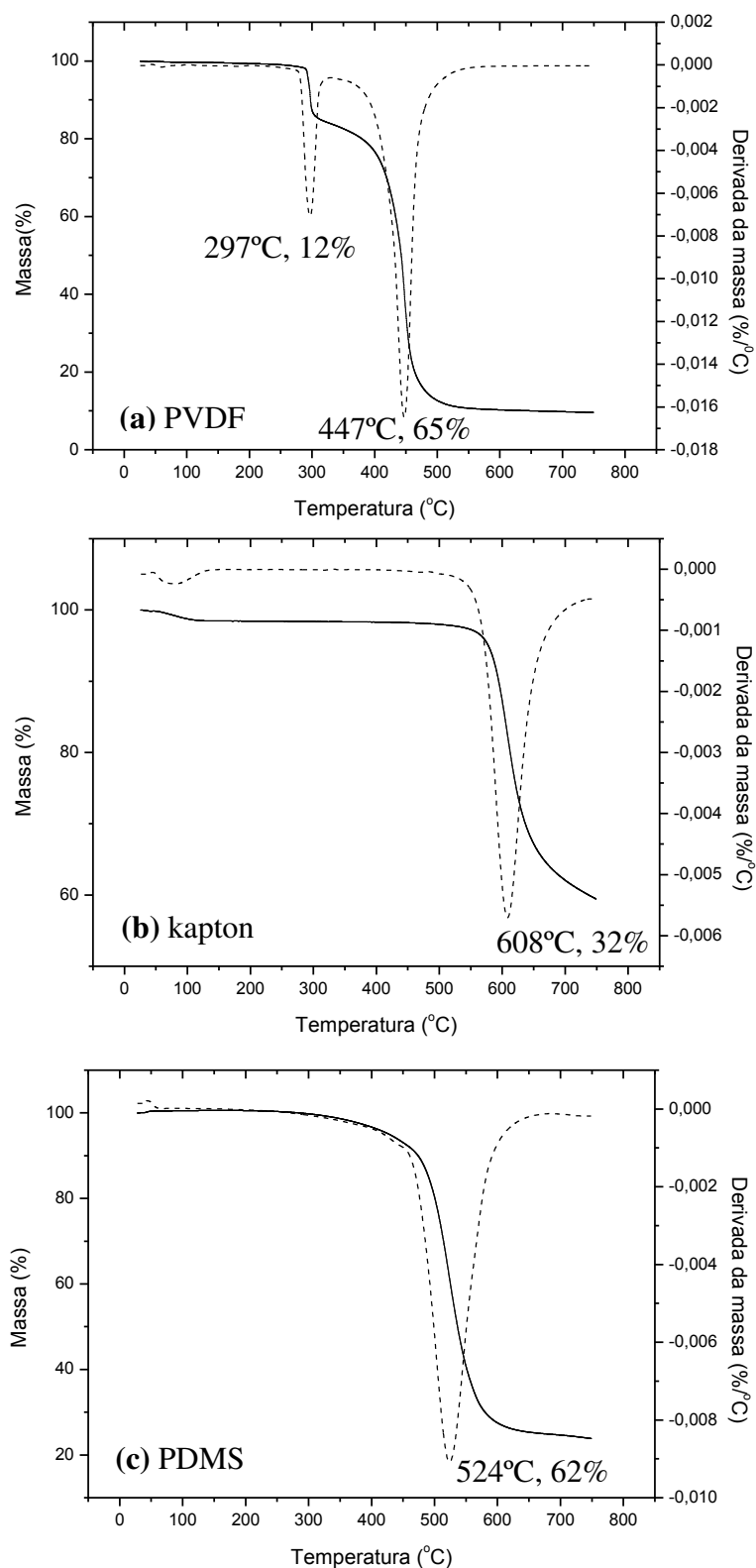


Figura 4.15. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) para os polímeros sem tratamento de: **(a)** PVDF, **(b)** kapton e **(c)** PDMS.

Na Tabela 4.16 e na Figura 4.15 (b), observa-se que no primeiro evento térmico (1º pico) para o kapton sem tratamento, a temperatura de degradação térmica é em torno de 608°C com perda de massa de 32,45%. FERREIRA (2014) relatou a degradação térmica em torno de 550°C e perda de massa de 40%, para uma placa de inox 316L (ORMOSIL) de 1cm², revestida com poliimida pelo método casting. A degradação do kapton, de aproximadamente 500°C é devido à oxidação dos grupos aminopropil livres presentes na estrutura da poliimida (PI) (KHALIL *et al.*, 2008).

No primeiro evento térmico (1º pico), descrito na Tabela 4.16 e apresentado na Figura 4.15 (c), para a amostra de PDMS sem tratamento, observa-se degradação térmica na faixa de 524°C e perda de massa referente a 61,89%. De acordo com HAJI (2007), para amostra de silicone, obteve a temperatura de degradação térmica em torno de 340°C a 520°C e perda de massa em torno de 60%, estes valores corroboram com os valores encontrados neste trabalho.

Na Tabela 4.17 estão correlacionados os valores da temperatura de degradação térmica e perda de massa e na Figura 4.16, estão apresentados os termogramas obtidos por TGA, para as amostras de PDMS/PVDF (a) e PDMS/kapton (b) após 10 minutos de tratamento por descarga corona. Posteriormente foi realizada a adesão destas superfícies tratadas e submetidas à análise termogravimétrica.

Tabela 4.17. Picos de degradação térmica e perda de massa das amostras tratadas pelas técnicas de descarga corona e por *spin-coating*, para as amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton.

Tratamento	Amostra	1º pico de degradação		2º pico de degradação	
		Temp. (°C)	Perda de massa (%)	Temp. (°C)	Perda de massa (%)
Descarga corona	PDMS/PVDF	414,60	16,27	514,27	31,88
	PDMS/kapton	488,12	55,78
<i>Spin-coating</i>	PDMS/PVDF	415,98	21,22	503,74	22,45
	PDMS/kapton	480,49	47,49

Na Tabela 4.17 observam-se os valores da temperatura de degradação (1º pico) em torno de 415°C e a perda de massa em função do tempo de 16%, este valor está apresentado na Figura 4.16 (a), para as amostras de PDMS/PVDF tratadas por descarga corona.

No segundo evento térmico (2º pico), nesta mesma figura (Figura 4.16, a), observa-se a temperatura de degradação encontrada foi 514°C e 32% de perda de massa. Observam-se maiores valores de temperatura de degradação para as amostras tratadas, quando comparados às amostras sem tratamento (Tabela 4.16).

No entanto, observa-se no termograma apresentado na Figura 4.16 (a), que a amostra de PDMS/PVDF, tratada por descarga corona, apresenta boa estabilidade térmica até cerca de 400°C e após este valor, sofre brusca queda na perda de massa. Tal comportamento, associado ao aumento de temperatura de degradação da amostra de PDMS/PVDF, sugere que o polímero PDMS é mais estável termicamente do que as amostras de PVDF.

Segundo RIBEIRO (2003), aponta a degradação térmica do PVDF puro em torno de 200°C e do carbonato de cálcio (CaCO₃) em torno de 600°C; e após a obtenção do compósito, a temperatura de degradação sofreu uma queda para em torno de 450 a 480°C. De acordo com o autor, esta queda na temperatura de degradação é devido o CaCO₃ ser mais estável termicamente do que o PVDF puro, proporcionando maior estabilidade térmica ao compósito independente da porcentagem utilizada de CaCO₃.

Na Tabela 4.17 observa-se o valor da temperatura de degradação (1º pico) em torno de 488°C e a perda de massa em função do tempo de 56%, estes valores estão apresentados na Figura 4.16 (b), para as amostras de PDMS/kapton tratadas por 10 minutos por descarga corona. Observa-se menor valor de temperatura de degradação para a amostra tratada, quando comparados as amostras (PDMS e kapton) sem tratamento (Tabela 4.16).

No entanto, observa-se no termograma apresentado na Figura 4.16 (b), que a amostra (PDMS/kapton) apresenta boa estabilidade térmica até cerca de 500°C e após este valor, sofre brusca perda de massa. Tal comportamento, associado à temperatura de degradação da amostra de PDMS/kapton, sugere que o polímero kapton é mais estável termicamente do que a amostra de PDMS.

De acordo com WANG *et al.* (2009), a decomposição térmica da poliimida em atmosfera inerte ocorre pela clivagem da ligação entre C-N da imida e posteriormente a descarboxilação, com liberação de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO), permanecendo no resíduo final hidrocarbonetos fragmentados na termólise.

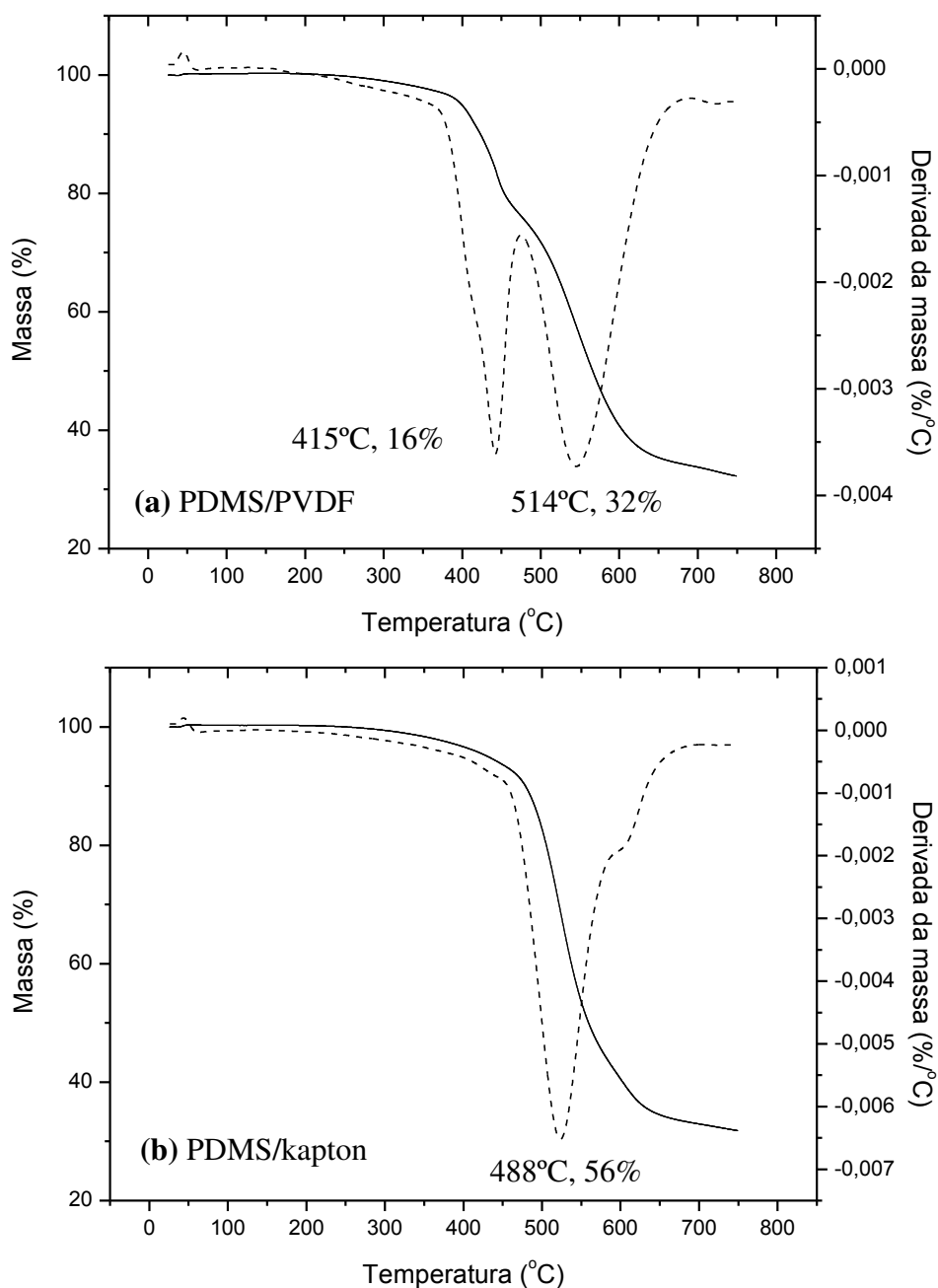


Figura 4.16. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) dos polímeros tratados por descarga corona: **(a)** PDMS/PVDF e **(b)** PDMS/kapton.

O mecanismo de degradação termo-oxidativa para a poliimida, de acordo com BESSONOV (1987), é resultado do monitoramento por espectrometria de massa dos gases de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e água (H_2O) liberados, sendo os principais produtos provenientes da degradação em função da temperatura.

Segundo o autor, na temperatura abaixo de 250°C ocorre a liberação de H_2O e CO_2 adsorvidos no polímero. Entre 250°C e 400°C ocorre a evolução desses produtos, oriundos da descarboxilação e fechamento dos anéis imida dos sítios residuais. Acima de 400°C é devido ao aumento abrupto nas quantidades de CO e CO_2 resultante da ruptura homolítica das ligações presentes nos polímeros. A composição dos produtos de degradação de poliimidas em atmosfera inerte ou oxidativa são qualitativamente semelhantes, embora as taxas de formação em CO_2 sejam consideravelmente maiores (GHOSH e MITTAL, 1996; OLIVEIRA, 2016).

No primeiro evento térmico (1° pico), descrito na Tabela 4.17 e apresentado na Figura 4.17 para as amostras de PDMS/PVDF (a) e PDMS/kapton (b) tratadas por *spin-coating*, observa-se temperatura de degradação em torno de 416°C e 480°C e perda de massa de 21% e 47%, respectivamente.

No segundo evento térmico (2° pico) descrito na Tabela 4.17, para amostras de PDMS/PVDF, com temperatura de degradação de 504°C e perda de massa de 22%, não são observadas diferenças significativas de temperatura de degradação e perda de massa entre as amostras tratadas por *spin-coating*.

No entanto, quando comparadas com as amostras de PVDF, kapton e PDMS sem tratamento, observa-se que ocorre um aumento significativo na temperatura de degradação e perda de massa das amostras tratadas, descrito na Tabela 4.16. Observa-se boa estabilidade térmica em torno de 400°C , para as amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton, após o tratamento por *spin-coating*.

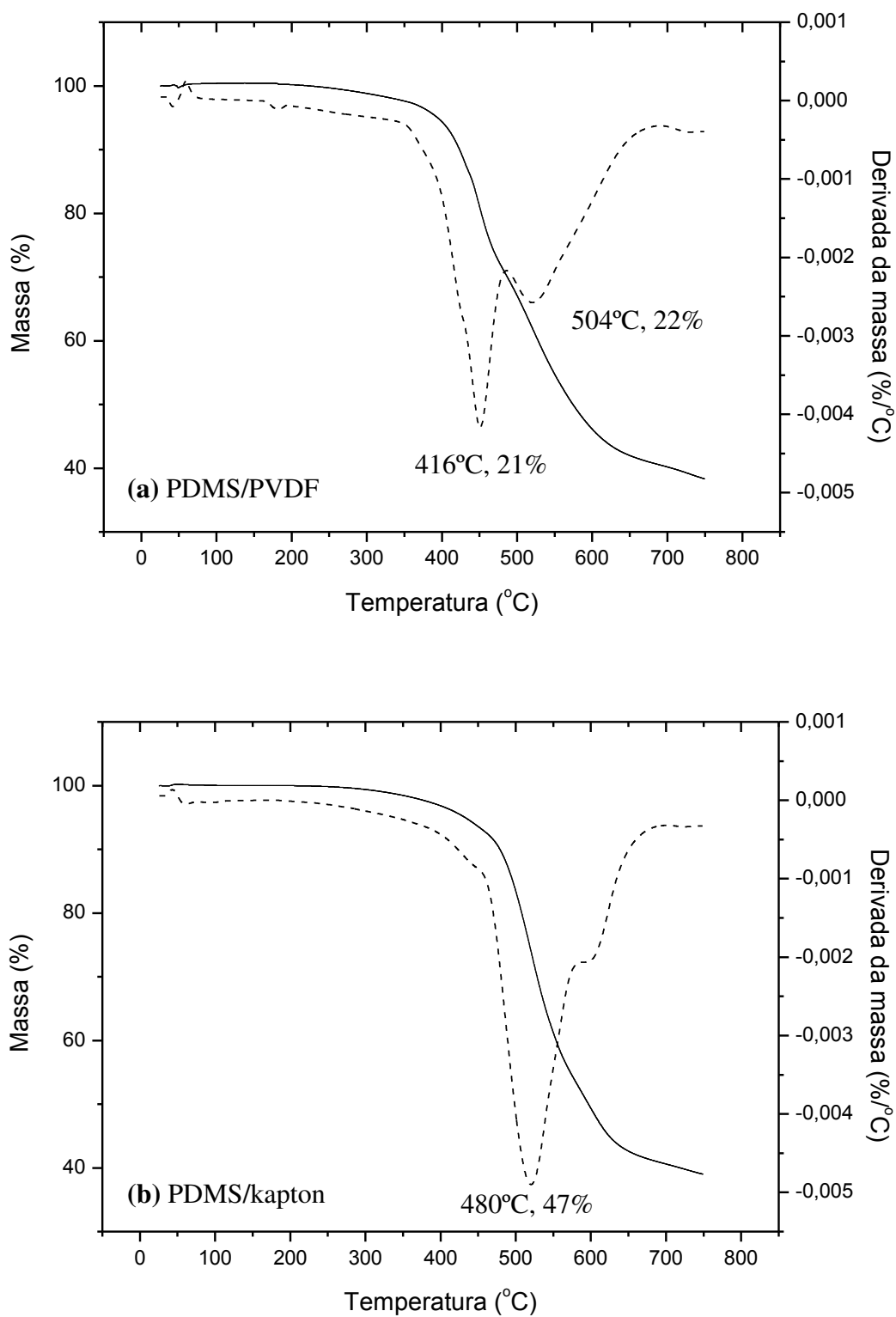


Figura 4.17. Termogramas obtidos por TGA (linha contínua) e derivadas (linha pontilhada) dos polímeros tratados por *spin-coating*: (a) PDMS/PVDF e (b) PDMS/kapton.

4.8 Teste de adesão por descolamento

A superfície das amostras sem tratamento, de PVDF, kapton e PDMS higienizadas e após receberem os tratamentos superficiais, foram submetidas à adesão, as quais foram produzidas amostras com superfície tratada de PVDF aderida a superfície tratada do PDMS (PVDF/PDMS). A superfície tratada do kapton foi aderida a superfície tratada do PDMS (kapton/PDMS). A superfície de cada amostra sem tratamento foi tratada individualmente, pelas técnicas de descarga corona por tempo de 10 minutos e distância de 4 mm entre os eletrodos. Em condições controladas de temperatura ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) e umidade relativa (50% a 70%), estes valores foram estabilizados com o ar condicionado do laboratório ligado. Através da técnica de *spin-coating*, as superfícies das amostras foram tratadas de acordo com o protocolo proposto por RICCHI (2013).

Na Tabela 4.18 são mostrados os resultados obtidos no teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*), observa-se que houve adesão entre as superfícies poliméricas após os devidos tratamentos quando comparados com as amostras sem tratamento. No entanto, os valores de força de adesão estão próximos, para as amostras de PDMS/PVDF tratadas em ambos os tratamentos com valor em torno de 12 g/N e para as amostras de PDMS/kapton em torno de 15 g/N em ambos os tratamentos. A força de descolamento aumenta à medida que o valor de θ diminui (maior molhabilidade), com isso o valor de energia livre de superfície aumenta, sendo necessária maior força de descolamento entre as superfícies poliméricas.

Tabela 4.18. Teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*).

Amostra	Sem tratamento	Descarga corona (g/N)	<i>Spin-coating</i> (g/N)
PDMS/PVDF	0	12,23 \pm 1	12,50 \pm 1
PDMS/kapton	0	14,68 \pm 2	15,02 \pm 3

Os tratamentos promoveram a incorporação de grupos polares na superfície polimérica, proporcionando adesão entre as superfícies tratadas das amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton, observados pela técnica de FTIR/ATR. O aumento na propriedade de molhabilidade ocasionou um maior contato entre as superfícies das amostras a serem aderidas, contribuindo para o aumento da força de adesão.

Segundo SELLIN (2002), a força de descolamento inicial foi de 2,7N para filmes de polipropileno (PP) sem tratamento, e após o tratamento pela técnica de descarga corona por tempo de 30s foi para 4,7N. Estes resultados mostraram que a propriedade de adesão da superfície do PP aumentou após o tratamento de superfície, devido aos grupos polares contendo oxigênio, principalmente na forma de carbonilas, serem capazes de promover a adesão.

De acordo com MORENT (2007) filmes de PDMS tratados por 5 s, proporciona a substituição dos grupos hidrofóbicos (CH₃) por grupos hidrofílicos (OH), promovendo a adesão de superfície.

4.9 Morfologia de superfície e seção transversal

As amostras poliméricas foram cortadas nas dimensões de 2 cm x 1 cm, e mantidas em ambiente com sílica-gel ativada por 24h. As amostras de PVDF, kapton e PDMS foram fraturadas com nitrogênio líquido, fixadas em um suporte adequado e metalizadas (mini Sputter coater, SC 7620), através da deposição na superfície, de uma fina camada de ouro de espessura de 92 Å.

Nas amostras sem e com tratamento por descarga corona e *spin-coating*, após o teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*), as superfícies poliméricas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ampliação das imagens de 1000 x e 3000 x. Esta análise foi realizada para identificar mudanças topográficas com possíveis formações de micro rugosidades, bolhas, ou seja, imperfeições na superfície polimérica.

Na Figura 4.18 observam-se as micrografias das superfícies das amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) sem tratamento. Na Figura 4.19 no grupo (A), para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) tratadas por descarga corona e no grupo (B) para as amostras tratadas por *spin-coating*.

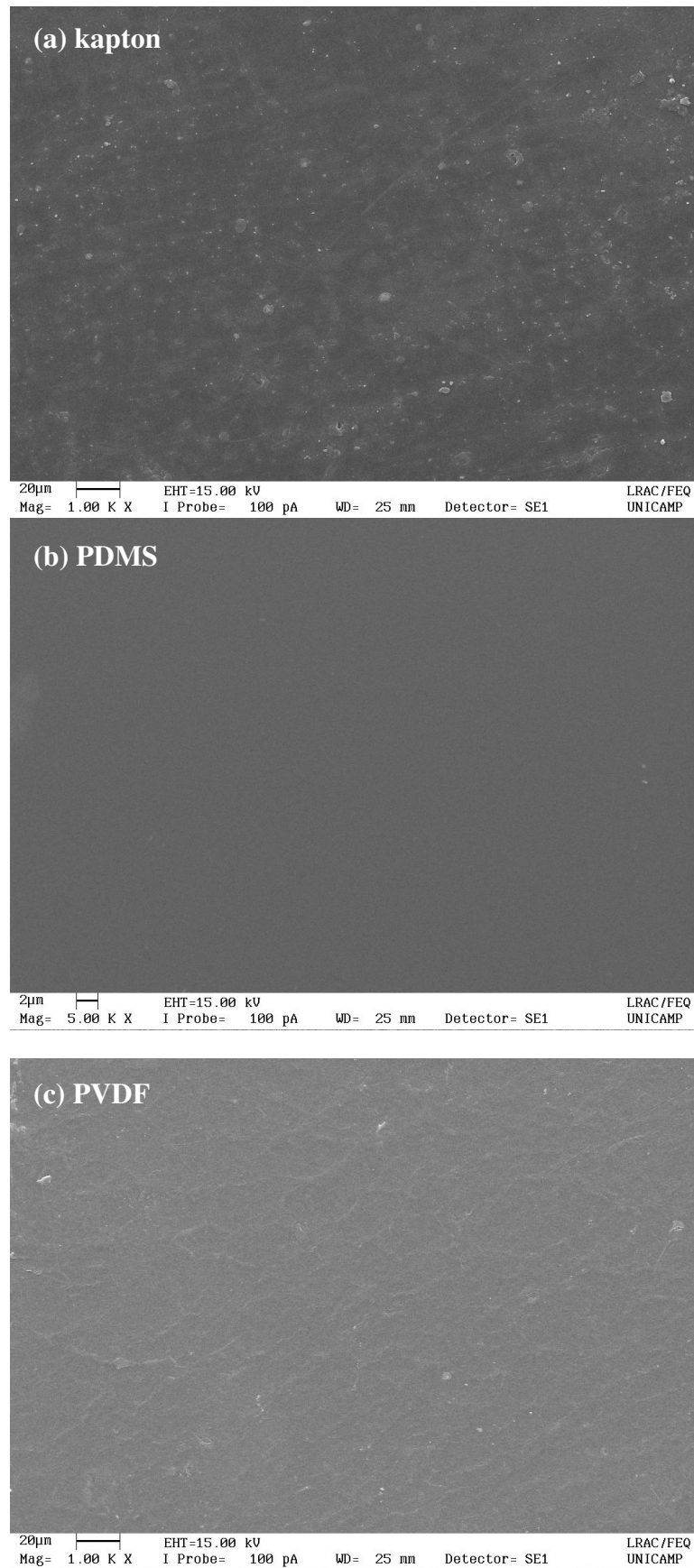


Figura 4.18. Micrografia das superfícies poliméricas sem tratamento, para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c). Ampliação de 1000 x das imagens.

Na Figura 4.18 observa-se para as amostras sem tratamento (a, b, c), superfícies íntegras e sem imperfeições. No entanto, para as superfícies aderidas entre o PDMS e PVDF, e para o PDMS e kapton, após o tratamento por descarga corona na Figura 19 grupo (A) e por *spin-coating* no grupo (B), observam-se um aumento de micro rugosidades, bolhas e fragmentos aderidos nas amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c), quando comparadas as amostras da Figura 4.18 (a, b, c) sem tratamento. Estes fragmentos aderidos na superfície do PVDF, kapton e PDMS são provenientes do teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*). As micro rugosidades são decorrentes dos tratamentos de superfície das amostras poliméricas e os tratamentos intensificaram as deformações na superfície dos polímeros, contribuindo com a melhora na propriedade de molhabilidade, aumento da energia livre de superfície e conseqüentemente a adesão das superfícies poliméricas.

Segundo LEROUX (2008), a alta energia gerada durante a descarga corona proporciona a criação de regiões danificadas, ou seja, as micro rugosidades. O aumento da micro rugosidade após o tratamento de superfície, promove aumento na propriedade hidrofílica (molhabilidade) e energia livre de superfície dos polímeros, confirmando os resultados de ângulo de contato e FTIR/ATR (SELLIN, 2002; SENA, 2011; LOPES, 2012; LOUZI, 2015).

Na análise de ângulo de contato e energia livre de superfície, observa-se que os melhores resultados obtidos foram para as amostras tratadas por descarga corona como já mencionado. Esta técnica é um sistema aberto de fácil construção, manutenção, manuseio e utiliza ar atmosférico, enquanto que a técnica por *spin-coating* necessita do agente de cura e o PDMS para a produção do filme, vácuo, placa aquecedora e o equipamento spinner. Ao contemplar tais requisitos, a técnica por descarga corona torna-se o melhor processo utilizado no tratamento de superfície quando comparado à técnica por *spin-coating*, que possui um custo elevado na manutenção e na funcionalização de superfícies poliméricas.

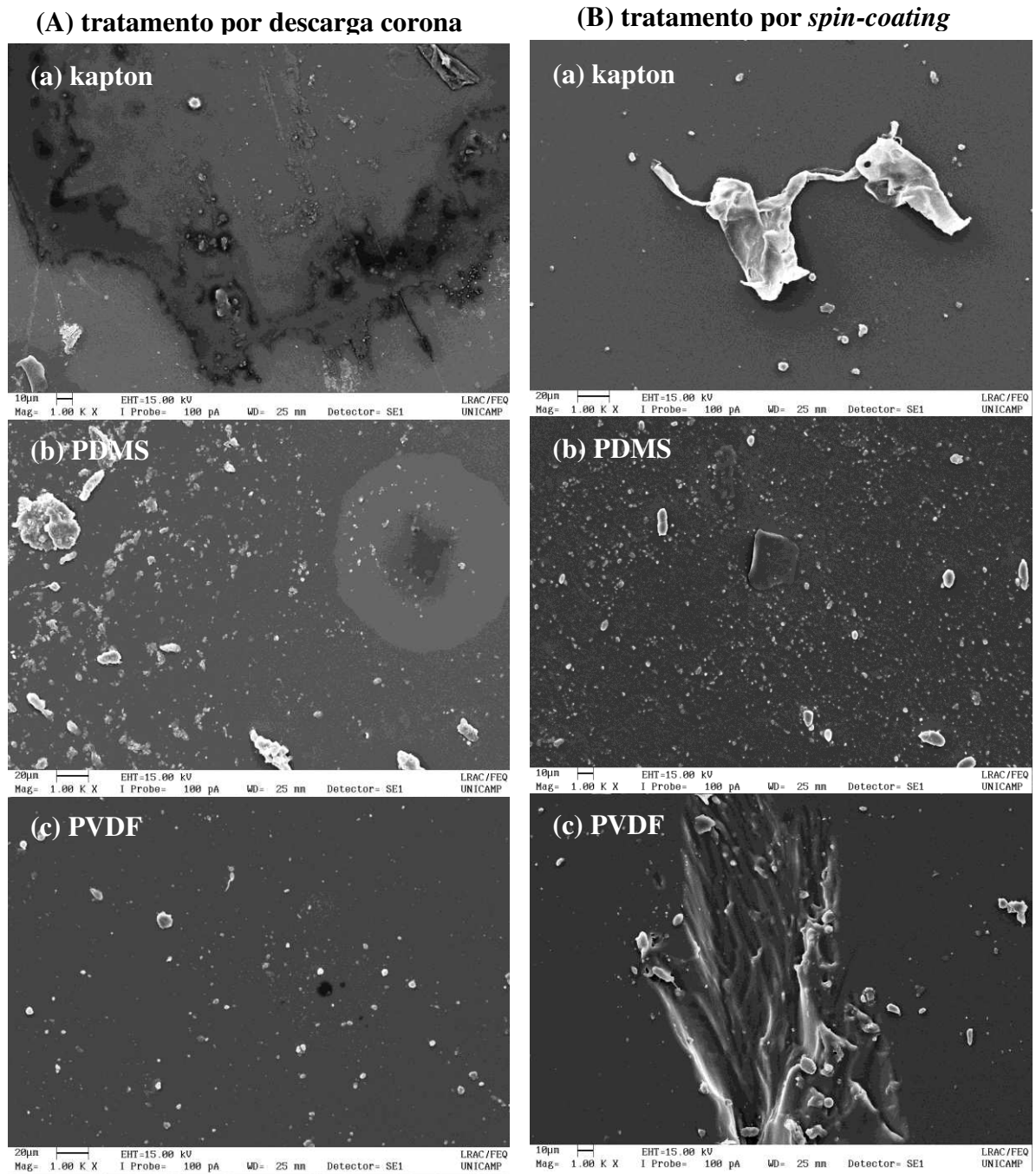


Figura 4.19. Micrografia das superfícies poliméricas, para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) tratadas por descarga corona no grupo (A) e tratadas por *spin-coating* no grupo (B). Ampliação de 1000 x das imagens.

Na Figura 4.20 observam-se as micrografias da seção transversal com ampliação das imagens de 3000 x, para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) sem tratamento. Para as amostras tratadas por descarga corona na Figura 21 no grupo (A) e tratadas por *spin-coating* no grupo (B) para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c).

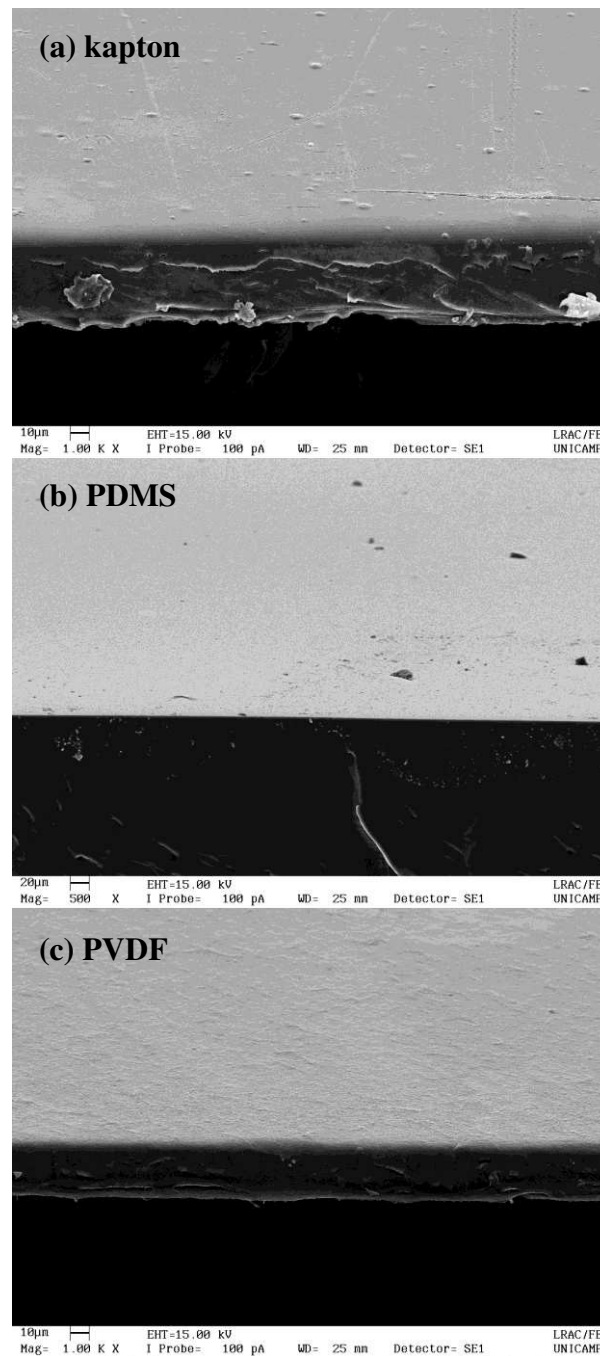


Figura 4.20. Micrografia da seção transversal das amostras poliméricas sem tratamento para as amostras de kapton (a) PDMS (b) e PVDF (c). Ampliação de 3000 x das imagens.

De acordo com a Figura 4.20, para as amostras sem tratamento de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c), observam-se superfícies íntegras, sem danos ao longo da superfície para todas as amostras poliméricas. Para as amostras após o tratamento por descarga corona relacionadas na Figura 21 no grupo (A) e por *spin-coating* no grupo (B), observam-se modificações topográficas ao longo das superfícies com a propagação de aberturas (furos), eriçamento e erosão na superfície das amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) após os tratamentos de superfície. As imperfeições são decorrentes de ambos os tratamentos de

superfície, pois os tratamentos intensificam as imperfeições na superfície polimérica, fazendo com que ocorram pequenas deformações na superfície e seção transversal das amostras. Os fragmentos observados são provenientes do teste de adesão por descolamento, devido à descolagem das superfícies de PDMS e kapton, PDMS e PVDF aderidas uma a outra.

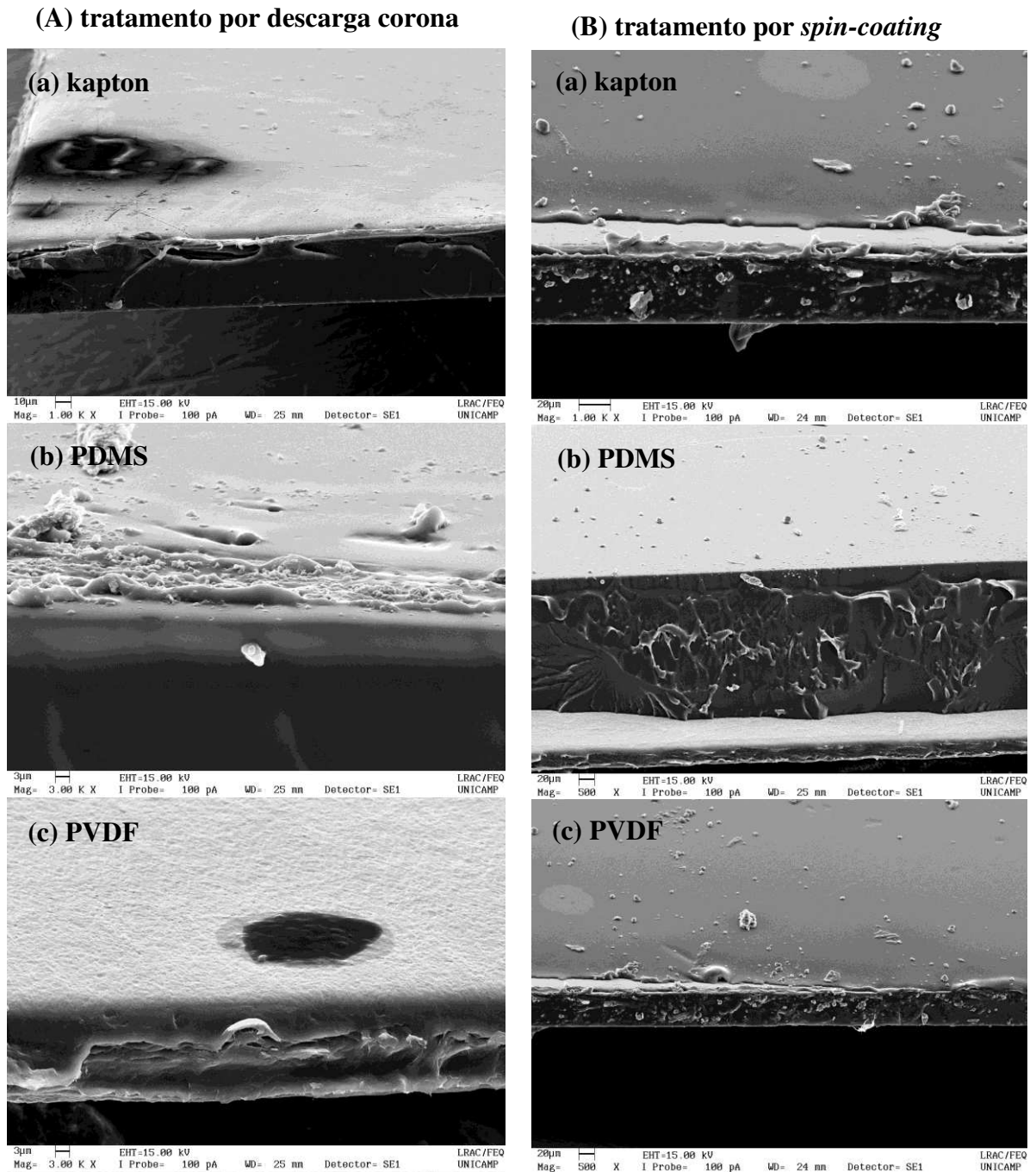


Figura 4.21. Micrografia da seção transversal para as amostras de kapton (a), PDMS (b) e PVDF (c) tratadas por descarga corona no grupo (A) e tratadas por *spin-coating* no grupo (B). Ampliação de 3000 x das imagens.

É possível que o aumento das imperfeições visualizadas através da formação de trincas, eriçamentos, protuberâncias e erupções na superfície das amostras tratadas melhoram o aumento na hidrofiliidade (molhabilidade) e energia de superfície dos polímeros (SELLIN, 2002; SENA, 2011; LOPES, 2012; LOUZI, 2015), confirmando os resultados obtidos pelas análises de ângulo de contato, energia livre de superfície e FTIR/ATR.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho para as modificações de superfície introduzidas por plasma de RF, descarga corona e *spin-coating*; nos polímeros polifluoreto de vinilideno (PVDF), poliimida (kapton) e polidimetilsiloxano (PDMS). Pode-se concluir que:

- Houve aumento dos valores do ângulo de contato após a higienização de 64°, 84° e 55° para 84°, 90° e 70°, para as amostras de PVDF, kapton e PDMS, respectivamente.
- Após o tratamento de superfície houve diminuição dos valores do ângulo de contato, de 84° (PVDF), 70° (kapton) e 90° (PDMS), para 59° (PVDF e kapton) e 72° (PDMS), após 10 min de tratamento por descarga corona. Para o tratamento por plasma de RF por 20 s, independente da atmosfera utilizada, o ângulo de contato obtido foi de 41° (PVDF) e 0° para kapton e PDMS. Para as amostras poliméricas após o tratamento por *spin-coating*, o ângulo de contato foi de 72° (PVDF), 62° (kapton) e 84° (PDMS).
- Os valores da energia livre de superfície foram 83 mN/m (PVDF), 73 mN/m (kapton) e 77 mN/m (PDMS), para as amostras tratadas por descarga corona. Para o tratamento por plasma de RF, nas atmosferas utilizadas, a energia livre de superfície foi 82 mN/m (PVDF), 72 mN/m (kapton) e 92 mN/m (PDMS). Para as amostras tratadas por *spin-coating*, os valores encontrados foram 67 mN/m (PVDF), 72 mN/m (kapton) e 42 mN/m (PDMS). Os valores obtidos para a energia livre de superfície foram superiores aos relatados na literatura (25 mN/m para o PVDF e 20,4 mN/m para o PDMS). Os materiais poliméricos necessitam ter um valor adequado de energia livre de superfície, os quais em média são da ordem de 32 mN/m, para aplicações industriais como, propriedades adesivas necessárias para a impressão, laminação, metalização e auto-adesão.
- A diminuição do valor do ângulo de contato em função do tempo de tratamento proporcionou melhora na propriedade de molhabilidade e conseqüentemente aumento da energia livre de superfície, obtido pelo método

de Wu (média harmônica), devido à introdução de grupos polares na superfície polimérica, visualizados pela análise de FTIR/ATR.

- A estabilidade do tratamento por plasma de RF, nas atmosferas de O₂, N₂ e Ar, foi em torno de 1 min após serem tratadas por 20 s. Para as amostras tratadas por tempo de 10 min, a estabilidade foi em torno de 10 min, no entanto, os valores do ângulo de contato aumentaram, quando comparados aos valores do ângulo de contato para as amostras tratadas por 20 s.
- Para as amostras tratadas por descarga corona, a estabilidade foi de 5 min e para as amostras tratadas por *spin-coating*, após 2 dias de tratamento, a superfície polimérica se encontrava estável, indicando melhoria das propriedades adesivas dos materiais.
- No teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*), para as superfícies PDMS/PVDF, o valor encontrado foi 12 g/N e para a superfície PDMS/kapton foi 15 g/N. Estes resultados mostraram que houve uma adesão química entre as superfícies poliméricas, devido a introdução de grupos polares na superfície polimérica após os tratamentos.
- Na análise da morfologia da superfície e seção transversal das amostras de PDMS/PVDF e PDMS/kapton, foram observadas a presença de micro rugosidades e fragmentos, resultante do teste de adesão por descolamento (*peel adhesion test*), provenientes do descolamento das superfícies entre o PDMS e kapton, PDMS e PVDF aderidas uma a outra.
- Nas análises de TGA e DSC não foram observadas alterações de propriedades de volume do material, independente do tratamento de superfície.
- Do presente trabalho, conclui-se que as técnicas de tratamento de superfície analisadas, enquadram-se como ferramentas capazes de aumentar as propriedades hidrofílicas e de adesão química das superfícies poliméricas, sem alterar as propriedades de volume destes polímeros, tornando-os aptos para aplicações que requerem melhores propriedades adesivas. No entanto, de acordo com resultados obtidos através de ângulo de contato, energia livre de superfície e estabilidade do tratamento, observa-se que os melhores resultados

obtidos foram para as amostras tratadas por descarga corona. Esta técnica é um sistema aberto de fácil construção, manutenção, manuseio e utiliza ar atmosférico, enquanto que a técnica por *spin-coating* necessita de vácuo, placa aquecedora, equipamento *spinner*, agente de cura e PDMS para a produção do filme e por plasma de RF é um sistema fechado que necessita vácuo, gases e controladores de vazão e pressão.

- Ao contemplar tais requisitos, a técnica por descarga corona torna-se o melhor processo utilizado no tratamento de superfície quando comparado com as técnicas por *spin-coating* e plasma de RF que possuem um custo elevado na manutenção e na funcionalização de superfícies poliméricas.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a durabilidade a intempéries das ligações adesivas entre as superfícies poliméricas;
- Testar a adesão do PVDF com outros polímeros de engenharia;
- Avaliar a rugosidade por perfilometria ou Microscopia de Força Atômica (AFM);
- Quantificar o Índice de Carbonila das amostras, por FTIR/ATR;
- Aumentar o tempo de tratamento por plasma de rádio frequência (RF);
- Aplicações em dispositivos produzidos pela microfluídica como: sensores degustativos, microssensores de fluxo, microbombas e microválvulas, utilizados na área da química, biológica e na medicina;
- Aplicações em células fotovoltaicas;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, M.J.M. High performance polymers- polyimides based from chemistry to applications. Editora: Intechopen-Croatia. p. 256, 2012.

ABBASIAN, A., GHAFARIAN, S.R., MOHAMMADI, N., FALLAHI, D. Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. v.93, p.1972–1980, 2004.

ABRAHÃO, A.B.R.M., REIS, J.F., BREJÃO, S.D., RIBEIRO, V.G., COSTA, M., BOTELHO, E.C. Avaliação dos parâmetros tempo, corrente e pressão na soldagem por resistência elétrica de compósitos PEI/fibras contínuas: influência na resistência mecânica. *Revista Matéria*. v.20 (2), p. 530–543, 2015.

ABREU, F.G. *Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico*. Dissertação de Mestrado. 2012. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. p.139.

AHADIAN, S., MORADIAN, S., TEHRAN, M. A. Assessing the equation of state and comparing it with other relationships used for determining the surface tension of solids. *Applied Surface Science*. v.256, p.1983–1991, 2010.

AKISHEV, Y., GRUSHIN, M., KOCHETOV, I., KARALNIK, V., NAPARTOVICH, A., TRUSHKIN, N. Negative corona, glow and spark discharges in ambient air and transitions between them. *Plasma Sources Science and Technology*. v.14, p.S18–S25, 2005.

ANJOS, D.S.C. *Blendas de PDMS-PMMA preparação e compatibilização com organoxilano*. 2006. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências e Exatas da Terra, Universidade Federal de Pernambuco (PE). p.218.

ANTAO, D.S., STAACK, D.A., FRIDMAN, A., FAROUK, B. Atmospheric pressure dc corona discharges: operating regimes and potential applications. *Plasma Sources Science and Technology*. v.18, p.035016 (11p.), 2009.

AWAJA, F., GILBERT, M., KELLY, G., FOX, B., PIGRAM, P.J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*. v. 34, p. 948–968, 2009.

- BALDAN, A. Review: Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science*. v. 39, p. 1–49, 2004.
- BALDAN, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. v. 38, p. 95–116, 2012.
- BARBOSA, L.C.A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Editora UFV, 2007, 189p.
- BHATT, G., KUMAR, S., SUNDRIVAL, P., BHUSHAN, P., BASU, A., SINGH, J., BHATTACHARYA, S. Microfluidics Overview. Springer International Publishing Switzerland, 2016, C.K. Dixit, A. Kaushik (eds.), *Microfluidics for Biologists*, DOI 10.1007/978-3-319-40036-5_2. p.33-83.
- BEDOYA, A.P., DONOLATO, M., GOBBI, M., HUESO, L.E., VAVASSORI, P. Flexible spintronic devices on kapton. *Applied Physics Letters*. v.104, p.1-5, 2014.
- BERG, J. C. Wettability. 1993. *Surfactant Science Series*.v. 49, p.531. Ed. Marcel Dekker.
- BESSONOV, M.I., KOTON, M.M., KUDRYAVTSEV, V.V, LAIUS, L.A. *Polyimides: Thermally Stable Polymers*, Consultants Bureau, 1987.
- BIRESAW, G., CARRIERE, C.J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends. *Journal of Polymer Science*. v. 39, p. 920-930, 2001.
- BODO, P., SUNDGREN, J.E. Ion bombardment and titanium film growth on polyimide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. v.6, p.2396, 1988.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.T. 1999. *Polymer Handbook*. 4 ed. v. 48, p. 407-411. New York, J.Wiley.
- BRIGGS, D., KENDALL, C.R., BLYTHE, A.R, WOOTTON, A.B. Electrical discharge treatment of polypropylene film. *Polymer*. v.24, p.47-52, 1983.

BRIGGS, D., RANCE, D.G., KENDALL, C.R., BLYTHE, A.R. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment. *Polymer*. v.21 (8), p. 895-900, 1980.

BROADHURST, M.G., DAVIS, G.T. Physical basis for piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectrics*. v. 60, p. 3-13, 1984.

BUBICZ, E.N.; DA SILVA, B.R.; DARBELLO, S.M.; SANTANA, R.M.C. Modificação da energia de superfície do polipropileno. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol)*, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

CAMARA, C.G., ESCOBAR, J.V., HIRD, J.R., PUTTERMAN, S.J. Correlation between nanosecond X-Ray flashes and stick-slip friction in peeling tape. *Nature*.v.455, p. 1089-1092, 2008.

CAMPOS, J.S.C. *Novo triodo corona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF*. 1990. Tese de Doutorado em Física e Ciência dos Materiais. Universidade de São Carlos de São Paulo. USP - São Carlos, SP. p.102.

CAMPOS, J.S.C., CONCHA, V.O.C. Conversão de energia luminosa em elétrica utilizando o polifluoreto de vinilideno (PVDF). 6º Congresso Binacional de Metalurgia e Materiais (CONAMET/SAM). Santiago-Chile, 2006.

CANEVAROLO, S.V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. S.P. Artliber, 2003, 448 p.

CARNEIRO, M.P. *Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona*. Dissertação de Mestrado. 2001. Faculdade Engenharia Química/ Unicamp, Campinas, p.76.

CHIBOWSKI, E., TERPILOWSKI, K. Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces. *Applied Surface Science*. v. 256, p. 1573–1581, 2009.

COMYN, J. Adhesion Science. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2006, 149p.

CONCHA, V.O.C., CAMPOS, J.S.C. *Protótipo de conversão de energia elétrica utilizando o polímero PVDF-β*. CONGRESO CONAMET/SAM 2004.

-
- CONCHA, V.O.C. *Conversor de energia luminosa EME elétrica para dispositivos de baixa potência utilizando o efeito piroelétrico do polímero PVDF*. 2004. Dissertação de Mestrado. Faculdade Engenharia Química/ Unicamp, Campinas, p.83.
- COSTA, L. M. M., BRETAS, R. E. S., GREGORIO JUNIOR, R. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. São Carlos, v. 19 (3), p. 1-7, 2009.
- CRUZ, L.C.A. *Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de vinilideno (PVDF)*. Projeto de Graduação. 2013. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), p.56.
- CUCA, J. Espectroscopia de absorção de IV por transformada de Fourier. *Revista Química e Derivados*. Ed.. QD. Edição 496, 2010.
- CHANG, H., CHENG, S-H., CHIANG, H-C., CHEN, Y-H., CHANG, Y-Y. Simulation study of an integrated methanol micro fuel processor and fuel cell system. *Chemical Engineering Science*. v. 74, p. 27-37, 2012.
- DROBNY, J.G. Technology of fluoropolymers, 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group (2009), p.1.
- ESTERLY, D. *Manufacturing of poly(vinylidene fluoride) and evaluation of its mechanical properties*. 2002. Dissertação de Mestrado. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, p.75.
- FANG, Z., XIE, X., LI, J., YANG, H., QIU, Y., KUFFEL, E. Comparison of surface modification of polypropylene film by filamentary DBD at atmospheric pressure and homogeneous DBD at medium pressure in air. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v.42, p.085204 (9p.), 2009.
- FARAHAT, M., HIRAJIMA, T., SASAKI, K. Adhesion of Ferroplasma acidiphilumonto pyrite calculated from the extended DVLO theory using the van Oss-Good- Chaudhury approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.349, p.594–601, 2010.
- FERREIRA, F.A.S. *Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida*. 2014. Doutorado em Ciências. Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo (EESC), São Carlos, p. 149.

FREITAS, D., FERREIRA, T.R., COSTA, T.H.C., FEITOR, M.C., BEZERRA, C.M., ALVES, C. Tratamento em plasma de tecido 100% aramida para análise de molhabilidade. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.25 (4), 215-218, 2006.

FOWKES, F.M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determinations of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *Journal Physics Chemistry*. v.67, p. 2534-2541, 1963.

FOWKES, F.M. *Contact angle, wettability and adhesion*. Washington: Ed. F.W. Fowkes, ACS Symposium series, v.43, 1964, 389 p.

FURUKOWA, M., SUZUKI, H., HARA T. Plasma Damage Induced on Silicon Surface in a Barrel Asher. *Journal Electrochemical Society*. v. 138 (2), p.542-544, 1991.

GALEMBECK, F., GANDUR, M.C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. *Química e Derivados*. v. 393, 2001.

GARCIA, J.L., RICCO, A.J. Lab-on-a-Chip (General Philosophy), in: Dongqing Li. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. New York: Springer, p. 962- 969, 2008.

GARN, L.E., SHARP, E.J. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. *Journal Applied Physics*., v. 53, p. 8974-87, 1984.

GASPARIN, A.L. *Adesão metal-polímero: dispositivos de medição e correlações físico-químicas*. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 84.

GEYTER, N., MORENT, R., LEYS, C. Surface characterization of plasmamodified polyethylene by contact angle experiments and ATR/FT-IR spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*. v.40, p.608–611, 2008.

GHOSH, A., SEN, S. K., BANERJEE, S., VOIT, B. Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering. *Royal Society of Chemistry*. v. 2 (14), p. 5900, 2012.

GIMENES, T.C. *Fabricação de membranas fibrosas de composto PVDF/TiO₂ pelo método de fiação por sopro em solução*. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Ilha Solteira. p. 84.

GINDL, M., SINN, G., GINDL, W., REITERER, A., TSCHEGG, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: physicochem engineering aspects*. v.181, p. 279-287, 2001.

GIORDANO, J.B. *Tratamento corona sobre superfícies têxteis*. 2007. Tese de Doutorado. Faculdade Engenharia Química /Unicamp – Campinas. p.138.

GOMES, A.L. *Síntese e caracterização de misturas poliméricas condutoras para aplicação em membranas biodegradáveis e dispositivos eletroluminescentes*. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.180.

GONZAGA, R.G. *Caracterização Piroelétrica do Polímero Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)*. 2014. Licenciatura em Física. Universidade Federal de Alfenas. UNIFAL-MG. p.37.

GREGÓRIO, R.F. *Condutividade induzida por radiação ionizante do mylar (PET) e kapton (poliimida)*. 1986. Doutorado em Física Aplicada. Instituto de Física e Química de São Carlos, São Paulo, p.172.

GREGORIO, R.JR., CAPITAO, R.C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). *Journal of Materials Science*. v.35, p. 299–306, 2000.

GHOSH, M.K., MITTAL, K.L., *Polyimides – Fundamentals and Applications*, Ed. Marcel Dekker Inc., 1996.

HAJI, K., ZHU, Y., OTSUBO, M., HONDA, C. Surface Modification of Silicone Rubber After Corona Exposure. *Plasma Processes Polymers*. v.4, p. 1075–1080, 2007.

HARRIS, G.R. Piezoelectric poly(vinylidene) fluoride (PVDF) in biomedical ultrasound exosimetry, in biomedical applications of electroactive polymer actuators. Editado por Federico Carpi e Elisabeth Smela, *John Wiley & Sons*. Capítulo 19, p. 369–383, 2009.

HASEGAWA, M., HORIE, K. Photophysics, photochemistry and optical properties of polyimides. *Progress in polymer science*. v. 26, p. 259-335, 2001.

HELLSTROM, S.L. Published course work for physics 210, Stanford University, Autumn 2007.

HERMANN, P.S.P., SILVA, M.A.P., FO, R.B., JOB, A.E., COLNAGO, L.A., FROMMER, J.E., MATTOSO, L.H.C. Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. p.51-61, 1997.

HERNANDEZ, C., BERNARD, Y., RAZEK, A. A Global assessment of piezoelectric actuated micro-pumps. *European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences.*, 51 (2), p. 1-10, 2010.

HIBBELER, R.C. *Resistência dos materiais*. São Paulo: Prentice Hall. 7ª edição, 2004, 251 p.

HILLBORG, H., GEDDE, U. W. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*. v.39 (10), p.1991–1998, 1998.

HOLLER, F.J., SKOOG, D.A., CROUCH, S.R. *Princípios de análise instrumental*. 6ª edição, 2009, 1055 p.

HÖNE, G.W.H., HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H.J. *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. New York: Springer, 1996.

International Standard ISO 11339. *Adhesives-T-peel Test for Flexible-to-Flexible Bonded Assemblies*, 2003.

IVANOV, A.J. *Aumento da resistência térmica da borracha SIS através da adição de poli(óxido fenileno)*. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.67.

IWAKIRI, S., CAPRARA, A.C., SAKS, D.C.O., GUI SANTES, F.P., FRANZONI, J.A., KRAMBECK, L.B.P., RIGATO, P.A. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. *Scientia Forestalis*.v. 68, p. 39-43, 2005.

KHALIL, M., SAEED, S., AHMAD, Z. Mechanical and thermal properties of polyimide/silica hybrids with imide-modified silica network structures. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 107, p.1257-1268, 2008.

KANERVA, M., SAARELA, O. The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: A review. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. v. 43, p.60–69, 2013.

KARMANOV, I. Wetting or non-wetting liquid. *Journal of physical education*. v.35, p. 435-438, 2000.

KEHRWALD, A.M. *Estudo da influência da energia livre superficial na molhabilidade e adesão de revestimentos á base de fluorsilanos*. 2009. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. p.91.

KIRBY, A.J. *Polyimides: materials processing and applications*. v. 5. Oxford: Pergamon Press; 1992. p. 158.

KIRK, R.E, OTHMER, D.F., GRULKE, E.A. Polyvinilidene Fluoride. In: Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Thecnology*, 5° ed., v. 11, p.64-74. 1980. New York, J.Wilwy.

KUPFER, H., WOLF, G.K. Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*. v.166-167, p. 722-731, 2000.

KWOK, D.Y., NEUMANN, A. W. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.v.161, p.31–48, 2000.

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

LEITE, F. L.; BUENO, C. C; DA RÓZ, A. L.; ZIEMATH, E. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy. *International Journal of Molecular Sciences*. v. 13, p.12773-12856, 2012.

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

LIAW, D.J., WANG, K.L., HUANG, Y.C., LEE, K.R., LAI, J.Y., HA, C.S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*. v. 37, p. 907– 974, 2012.

LOPES, S.A. *Estudos de Propriedades de Não Tecidos de Polipropileno Tratados por Descarga Corona e Plasma de Rádio Frequência*. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.135.

LOPES, A.C., MARTINS, P., MENDES, L.S. Polímeros piezoelétricos: características, aplicações, perspectivas. *Sociedade Portuguesa de Física*. v. 37 (3), p. 4-9, 2014.

LOUSTALOT, M.F.G., JOUBERT, F., GRENIER, P. Synthesis, mechanisms, kinetics and characterization of polyamic acid and polyetherimides. *Macromolecular Chemistry-Macromolecular Symposia*. v.42/43, p. 345-353, 1991.

LOUZI, V.C.A. *Estudodo efeito do tratamento corona aplicado a monofilamentos de polímeros sintéticos*. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.126.

LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO E.E.C. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, 366p.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. *Cerâmica*. v.54, p. 174-183, 2008.

MA, K.X., HO, C.H., ZHU, F., CHUNG, T.S. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. *Thin Solid Films*. v. 371, p.140, 2000.

MACEDO, D.G. *Compósitos de serragem de madeira e resíduos de recauchutagem de pneu*. 2008. Doutorado em Ciências Florestais. Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, p. 145.

MACÊDO, M.O.C., MACÊDO, H.R.A., BARBOSA, J.C.P., NETO, C.L.B.G., PEREIRA, M.R., JÚNIOR, C.A. O uso do plasma de nitrogênio para modificação superficial em membranas de quitosana. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, 2011.

MAGALHÃES, R.M.S. *Desenvolvimento de poli(fluoreto de vinilideno) poroso na fase β para aplicações biomédicas*. 2009, 75p. Dissertação (Mestrado em Física). Escola de Ciências, Universidade do Minho.

MANO, E.B. *Introdução a polímeros*. E. Blucher, 2º edição. 1999, 191 p.

MATA, A., FLEISCHMAN, A.J., ROY, S. Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems. *Biomedical Microdevices*. v. 7(4), p. 281–293, 2005.

MARGAÇA, F.M.A., SALVADO, I.M.M., FERREIRA, L.M., GOMES, S.R., SILVA, D. F., FALCÃO, A.N. Compósitos de matriz PDMS preparados com TEOS por irradiação gama. Encontro Nacional de Materiais e Estruturas Compósitas ENMEC 2010.

MARTIN, Y., WILLIAMS, C.C., WICKRAMASINGHE, H.K. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100Å scale. *Journal of Applied Physics*. v. 61, p. 4723-4729, 1987.

MARK, H. C. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3ª ed., v. 4, Pensilvânia, Wiley-Interscience, 2007.

MATOS, J.R., MACHADO, L.D.B. Análise Térmica Diferencial e calorimetria exploratória Diferencial. In: CANEVAROLO JR., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. S.P. Ed. Artliber, p. 229-261, 2003.

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, 2010.

MELO, L. *Avaliação da fase extratora polidimetilsiloxano/polipirrol nas análises de antidepressivos em amostras de plasma, através das técnicas de extração sortiva em barra de agitação e cromatografia líquida*. 2007. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, p. 130.

MEYER, F.J. Adhesion and bonding. In: Kroschwitz, J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York. Interscience Publishers. v.1, p.476-546, 1985.

MEYER, G., AMER, N.M. Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*. v. 53, p. 2400-2402, 1988.

MOHAJIR, B.E., HEYMANS, N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. *Polymer* . v.42, p. 5661-5667, 2001.

MONTE, M.B.M., PERES, A.E.C. *Química de Superfície na Flotação*. Tratamento de Minérios 4ª Edição – CETEM, 2004, p.339 – 407.

MORENT, R., GEYTER, N.D., AXISA, F., SMET, N.D., GENGEMBRE, L., LEERSNYDER, E.D., LEYS, C., VANFLETEREN, J., RYMARCZYK-MACHAL, M.,

SCHACHT, E., PAYEN, E. Adhesion enhancement by a dielectric barrier discharge of PDMS used for flexible and stretchable electronics. *Journal of physics D: applied physics*. v. 40, p.7392–7401, 2007.

MORRA, M., OCCHIELLO, E., GARBASSI, F. Contact angle hysteresis on oxygen plasma treated polypropylene surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.132 (2), p .504-508, 1989.

MORTON, C. The Adhesion of Solid Particles to Solid Surfaces, Review. *Journal of the Air Pollution Control Association*. v. 11(1), p. 523-528, 2012.

MOREIRA, N. R. P. Estudo de várias propriedades mecânicas do polidimetilsiloxano (PDMS) usado em dispositivos biomédicos. 2013. Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança – Escola Superior de Tecnologia e Gestão. p.96.

NETO, J.A.B.P. *Estudo paramétrico de juntas adesivas em material compósito*. 2011. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. p.97.

NIFUKU, M., ZHOU, Y., KISIEL, A., KOBAYASHI, T., KATOH, H. Charging characteristics for electret filter materials. *Journal of Electrostatics*. v. 51-52, p. 200-205, 2001.

NOHARA, L.B., KAWAMOTO, A.M., TAKAHASHI, M.F.K., WILLS, M., NOHARA, E.L., REZENDE, M.C. Síntese de um poli (ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 14 (2), p. 122-128, 2004.

NOHARA, L.B., COSTA, M.L., ALVES, M.A., TAKAHASHI, M.F.K., NOHARA, E.L., REZENDE, M.C. Processing of high performance composites based on peek by aqueous suspension pre-pregging. *Materials Research*.v. 13(2), p. 245-252, 2010.

OLIVEIRA, F.R., Tingimento da poliamida 6.6 com corantes reativos para lã e algodão após alteração superficial com descarga plasmática de dupla barreira dielétrica (dbd). *Revista Química Têxtil*. v.95, p. 20-34, 2009.

OLIVEIRA, D.N. *Polinaftalimidas: Síntese e propriedades*. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. p.94.

OWENS, D.K. Mechanism of corona induced self-adhesion of polyethylene film. *Journal of Applied Polymer Science*. v.19, p.265-271, 1975 (a).

OWENS, D.K. The mechanism of corona and ultraviolet light-induced self adhesion of poly (ethylene terephthalate) film. *Journal of Applied Polymer Science*. v.19, p.3315-3326, 1975 (b).

OWENS, D.K., WENDT, R.C., Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. v.13, p. 1741-1747, 1969.

PACKHAM, D. E. Handbook of Adhesion. Editora Wiley, edição 2nd, pg. 692, 2005.

PASCUAL, M., BALART , R., L. SANCHEZ , FENOLLAR , O., CALVO, O. Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface. *Journal Materials Science*. v.43, p. 4901–4909, 2008.

PEIXOTO, M.G.S. Atrito na mecânica do deslizamento em ortodontia. 2009. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de São Paulo – UNESP. pg.137.

PEEL TEST and LAP SHEAR (180 degree Instron universal and pneumatic grips and Lap Shear test sample mounted in a Instron Universal testing machine).

PERALTA, I.R.A., FALCÃO, E. Síntese e caracterização das propriedades térmicas e ópticas do PVDF com complexo de európio. *Encontro de ensino, pesquisa e extensão universitária (ENEPEX)*, 2014.

PIHAN, S.A., TSUKRUK, T., FORCH, R. Plasma polymerized hexamethyl disiloxane in adhesion applications. *Surface and Coatings Technology*. v.2003, p.1856-1862, 2009.

PINHO, J.T., GALDINO, M.A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL)/ Centro de referência para energia eólica Sérgio de Salvo Brito (CRESESB), 2014.

RAHAL, F.A.S. *Desenvolvimento de sistemas de bombeamento microfluídicos de fluxo bidirecional: prova de conceitos*. 2011. Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Pará. p.130.

RÁHEL, J., SIMOR, M., CERNÁK, M., STEFECKA, M., IMAHORI, T., KANDO, M. Hydrophilization of polypropylene nonwoven fabric using surface barrier discharge. *Surface and Coatings Technology*. v.169-170, p. 604-608, 2003.

RANGEL, E.C., GADIOLI, G.Z., CRUZ, N.C. Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. *Plasmas and Polymers*. v. 9 (1), p. 35-48, 2004.

RIBEIRO, A. A. *Preparação e caracterização de compósitos de PVDF/CaCO₃*. 2003. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.74.

RICCHI, R.A. J. *Micropilares de PVDF, microrreatores de PDMS e aceleração de reações sonoquímicas como o transdutor ultrassônico do polímero fluoreto de polivilideno*. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. p.171.

V, A.J., DANTAS, C.A. R., MIYAZAKI, C.M., OLIVEIRA, O.N.J. Recent advances in electronic tongues. *Analyst*. v. 135 (10), p. 2481- 2495, 2010.

SAHU, N, PARIJA, B., PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*. v. 83 (4), p. 493-502, 2009.

SHAW, D.J. *Introduction to colloid and surface chemistry*, São Paulo: Blücher: Editora da Universidade de São Paulo, 1975, 185 p.

SCHNEIDER, F., FELLNER, T., WILDE, J., WALLRABE, U. Mechanical properties of silicones for MEMS. *Journal of micromechanics and micro engineering*. v. 18, p.1-9, 2008.

SCHWARTZ, M. *Encyclopedia of Smart Materials* 1^a ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 2002.

SELLIN, N. *Síntese fotoquímica, caracterização elétrica e morfológica de compósitos PPy/PVDF*. 1998. Dissertação de Mestrado. Faculdade Engenharia Química/Unicamp, p.79.

SELLIN, N. *Análise da superfície de polímero pós-tratamento corona*. 2002. Tese de Doutorado. Faculdade Engenharia Química/Unicamp, p.112.

SENA, H.C. *Efeitos da descarga corona em superfície de polipropileno em temperatura ambiente e acima*. 2011. Dissertação de Mestrado. Faculdade Engenharia Química/Unicamp, p.110.

SENCADAS, V., Branciforti, M. C., Gregorio Jr. R., Lanceros-Méndez, S. Orientation and degree of crystallinity of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the β -phase. *Ferroelectrics*. v. 370, p. 29-35, 2010.

SILVEIRA, M.R.S. *Funcionalização do polietileno linear de baixa intensidade para promover a adesão*. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Faculdade de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, p.99.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X.. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª edição, New York. LTC, 2007, p.70–122.

SIMMONS, A., HYVARINEN, J., ODELL, R.A., MARTIN, D. J., GUNATILLAK, P. A., NOBLE, K.R., POOLE-WARREN, L.A. Long-term in vivo biostability of poly(dimethylsiloxane)/poly(hexamethyleneoxide) mixed macrodiol based polyurethane elastomers. *Biomaterials*. v. 25, p.4887–4900, 2004.

SINÉZIO, J.C.C. *Novo triodo corona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF*. Tese de Doutorado. 1990. Instituto de Física – USP, São Carlos, p. 115.

STEFFENS, C. *Desenvolvimento de microcantilever funcionalizado com polímero condutor para a detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa*. Tese de Doutorado. 2012. Universidade Federal de São Carlos - UFICar , São Carlos, p. 171.

SUN, C., ZHANG, D., WADSWORTH, L. Corona treatment of polyolefin films – A Review. In: *Advances in polymer Technology*. v. 18 (2), p. 171-180, 1999.

TAPASWI, P.K., CHOI, M.C., JUNG, Y.S. CHO, H.J., SEO, D.J., HA, C.S. Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant. *Journal of polymer science, part A: polymer chemistry*. v (1), p. 1–13, 2014.

TAWADE, B.V., KULKARNI, A.D., WADGAONKAR, P. Synthesis and characterization of polyetherimides containing multiple ether linkages and pendent pentadecyl chains. *Polymer International*. DOI: 10.1002/pi.4978, 2015.

-
- TENG, H. Overview of the development of the fluoropolymer industry. *Applied Sciences*. v.2, p. 496-512, 2012.
- TYONA, M.D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*. V. 2 (4), p. 195-208, 2013.
- TORRES, G.B., SINÉZIO, J.C.C. Tratamento corona e medidas de ângulo de contato em embalagens poliméricas pós-consumo. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. p. 1 - 6, 2005.
- TOMPKINS, H.G., SELLERS, J.A. Oxidation of TiN in an oxygen plasma asher. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. v.12(4), p. 2446-2450, 1994.
- TURI, E.A. *Thermal characterization of polymeric materials*. San Diego: Academic Press, 2^oed., 1981, 962 p.
- URAYAMA, K. Network topology mechanical properties relationships of model elastomers. *The Society of Polymer Science, Japan*. v. 40 (8), p. 669–678, 2008.
- URAYAMA, K., YOHOYAMA, K., KOHJIVA, S. Low-temperature behavior of deswollen poly(dimethylsiloxane) networks. *Polymer*. v.41, p. 3273–3278, 2000.
- VANHERCK, K., KOECKELBERGHS, G., VANKELECOM, I.F.J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review. *Progress in Polymer Science*. v. 38, p. 874– 896, 2013.
- VAN KREVELEN, D.W., NIJENHUIS, K. *Properties of polymers*. 4^oedição. Amsterdam. Elsevier Science, 2009, 1030 p.
- VERMA, S.K., TIWARI, A.K. Progress of nanofluid application in solar collectors: a review. *Energy Conversion and Management*. v. 100, p. 324–346, 2015.
- VIEIRA, E.R. *Propriedades adesivas de IPNS a base de poliuretana de óleo de mamona associada a diferentes poliacrilatos*. Dissertação de Mestrado. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 84.
- XU, W., LIU, X. Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation. *European Polymer Journal*. v. 39, p. 199-202, 2003.

YAGER, P., EDWARDS, T., FU, E., HELTON, K., NELSON, K., TAM, M.R., WEIGL, B.H. Microfluidic diagnostic technologies for global public health. *Nature*. v. 442 (7101), p. 412-418, 2006.

YAMAN, N., OZDOGAN, E., SEVENTEKIN, N. Atmospheric plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with insoluble textile dyestuff. *Fibers and Polymers*. v.12 (1), p. 35-41, 2011.

YUAN, X.-Z., SONG, C., WANG, H., ZHANG, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications. 1 ed. London, UK: Springer, 2010. 420 p. ISBN 978-1-84882-845-2.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. v.95, p.65, 87, 1805.

WANG, C. Y., ZHAO, X. Y., LI, G., JIANG, J. M. Novel fluorinated polyimides derived from 9,9-bis(4-amino-3,5-difluorophenyl)fluorene and aromatic dianhydrides. *Polymer Degradation Stability*. v. 94, p. 1746-1753, 2009.

WANG, K., WANG, W., YANG, D., HUO, Y., WANG, D., Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma. *Applied Surface Science*. v. 256, p. 6859-6864, 2010.

WENDLANDT, W. W. *Thermal analysis*. NY: Chichester J. Wiley, 3^o ed., 1986, 814 p.

WENGUO, N., HENG, L., CHUNSHENG, Z., LE, L., DONG, C., ZHENZHEN, D. The effects of cure temperature history on the stability of polyimide films. *Journal of Semiconductors*. v. 34 (6), p.63003-1 – 63003-5, 2013.

WOOTTON, R.C. R., DEMELLO, A.J. Microfluidics analog-to-digital drug screening. *Nature*. v. 483 (7387), p. 43-44, 2012.

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science: Part C*. v.34, p. 19-30, 1971.

WU, Y.F., BENSON, J.D., ALMASRI, M. Micromachined coulter counter for dynamic impedance study of time sensitive cells. *Biomedical Microdevices*. v. 14 (4), p. 739-750, 2012.

WU, X.F., ZHAO, Y. Stress-function variational method for interfacial stress analysis of adhesively bonded joints. *International Journal of Solids and Structures*. v.50, p. 4305–4319, 2013.

ZHAO, G., HUSSAINOVA, I., ANTONOV, M., WANG, Q., WANG, T., YUNG, D.L. Effect of temperature on sliding and erosive wear of fiber reinforced polyimide hybrids. *Tribology International*. v. 82, p. 525–533, 2015.

ZIMAN, J.M. Eletrons in metals - A short guide to the fermi surfaces. Taylor and Francis, London, 1963.

ZISMAN, W.A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in Chemistry Series*. v. 43, p. 1-51, 1964.

ZHOU, Q., LAU, S., WU, D., SHUNG, K.K. Piezoelectric films for high frequency ultrasonic transducers in biomedical applications. *Progress in Materials Science*. v. 56, p. 139 – 174, 2011.

ZURKINDEN, A.S., CAMPANILE, F., MARTINELLI, L. Wave energy converter through piezoelectric polymers. Excerpt from the proceedings of the COMSOL, Users Conference 2007 Grenoble.

<http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/membranes-films/assets/DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf>. Acesso em 30.06.15.