

CONSTRUÇÃO DE UM REATOR A PLASMA PARA TRATAMENTO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS – APLICAÇÃO AO POLIESTIRENO (PS).

CONSTRUCTION OF A PLASMA REACTOR FOR TREATMENT OF POLYMER SURFACE - APPLICATION TO POLYSTYRENE (PS).

João Carlos Krause¹, Antonio Vanderlei dos Santos¹, Flavio Kieckov², Marcelo Paulo Stracke¹, Rubem Romero Panta²

¹DCET – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail: krause@urisan.tche.br

²DCET – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail:vandao@urisan.tche.br

³DECC – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail:fkieckov@urisan.tche.br

⁴DCET – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail: marcelo_stracke@yahoo.com.br

⁵ DECC – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail: rubenprom@yahoo.com.br

RESUMO

A modificação superficial polimérica demonstra-se extremamente útil em inúmeras áreas em que propriedades superficiais do material, tais como, molhabilidade, biocompatibilidade, adesividade, microestrutura, entre outros, conduzem seus usos e aplicações em setores como tecnologia de membranas, aplicações medicinais e biotecnológicas e a tecnologia de materiais e recobrimentos. Muitas técnicas de tratamento superficiais já conhecidas apresentaram bons resultados na literatura, onde superfícies de polímeros que inicialmente demonstravam conter uma superfície hidrofóbica foram modificadas tornando-se hidrofílicas. Uma das técnicas utilizadas para modificação de superfícies poliméricas é a técnica de tratamento por plasma, utilizada neste projeto, que tem por objetivo empregar a técnica de modificação superficial para tratamento de um polímero para torná-lo hidrofílico. Neste sentido, aplicou-se a técnica de tratamento por plasma para modificar as propriedades superficiais do poliestireno (ps). Após o tratamento realizou-se medidas de ângulo de contato em água (wca) e obtendo-se resultados satisfatórios para este material, apontando características hidrofílicas.

Palavras-chave: Modificação superficial, polímeros, plasma.

ABSTRACT

The polymeric superficial modification is demonstrated extremely useful in innumerable areas where superficial properties of the material, such as, wettability, biocompatibility, adhesiveness, microstructure, among others, lead its uses and applications in sectors as medicinal and biotechnological technology of membranes, applications and the technology of materials and coverings. Many known superficial techniques of treatment already had presented good resulted in literature, where polymer surfaces that initially demonstrated to contain a hydrophobic surface had been modified becoming hydrophilic. One of the techniques used for modification of polymeric surfaces is the technique of treatment for plasma, used in this project that has objective to use the technique of superficial modification for treatment of a polymer to become it hydrophilic. In this sense, applied to plasma treatment technique to modify the surface properties of polystyrene (PS). After treatment took place measures of Water Contact Angle (WCA) and obtaining satisfactory results for this material, indicating hydrophilic characteristics.

Keywords: Surface modification, polymer, plasma.

1 INTRODUÇÃO

Considerando-se que a superfície de um material é de suma importância para definir suas propriedades e aplicações, sendo este o primeiro ponto de contato com o meio e suas características definem as possibilidades de aplicações e interações com outros sistemas.

O uso de biomateriais em aplicações na medicina e áreas afins é um campo onde os polímeros estão sendo cada vez mais sendo utilizados como substituintes de outros materiais. Tudo indica que para os próximos anos muitos dos materiais permanentes utilizados na medicina, principalmente para aplicações terapêuticas temporais, serão substituídos por peças biodegradáveis ajudando o corpo a reparar e regenerar os tecidos danificados. A principal tendência que leva à substituição, por exemplo, de implantes permanentes bioestáveis por biodegradáveis é a biocompatibilidade em longo prazo, problema não resolvido com materiais utilizados até então.

Assim a possibilidade de modificar a superfície de um material sem alterar as suas demais propriedades internas tem sido alvo de estudos, pois seria possível oferecer grandes vantagens na adequação de materiais para as características que determinado produto, processo ou uso necessite. Uma das vantagens seria que apenas a superfície seria alterada, deixando-se a matriz do material intacta, e assim mantendo as propriedades originais do material. Outra vantagem seria descartar a necessidade de se projetar inteiramente um novo sistema/material que atenda as características exigidas, optando-se então pela imensa quantidade de materiais já existentes e extensivamente estudados.

Tendo em vista que as pesquisas em “plásticos” biodegradáveis não estão evoluindo na mesma velocidade que as necessidades que envolvem o uso de polímeros em diversas áreas e observando o problema ambiental gerado pelo descarte indevido destes polímeros, este trabalho tem como foco a construção de um reator a plasma para tratamento superficial de polímeros (aplicação ao poliestireno) de forma a aumentar a sua hidrofiliabilidade, e em consequência disso, aumentar a sua degradabilidade.

Neste sentido o trabalho aqui apresentado buscou a construção de um reator a plasma para tratamento superficial de materiais e desta forma realizar o tratamento superficial do polímero poliestireno de modo a alterar suas características hidrofóbicas, tornando-o mais hidrofílico.

2 TRATAMENTO COM PLASMA E PROJETO DO REATOR

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e pode ser definido como um gás contendo muitas espécies carregadas ou não, tais como elétrons, íons positivos ou negativos, radicais, átomos e moléculas.

O plasma é produzido pela aceleração de elétrons contra espécies gasosas, cujos elétrons poderão colidir elasticamente ou inelasticamente com tais espécies gasosas (ALVEZ, 2001).

Neste processo as colisões inelásticas são consideradas de maior importância, pois são elas que promovem a transferência de energia para a molécula do gás de modo que haja a ejeção de um elétron (ionização), a excitação da molécula e, em seguida, a geração de um radical ou a emissão de radiação (UV-Vis). Estas espécies geradas em primeira instância colidirão com novas espécies resultando em uma cascata de reações contínuas que compõe a nuvem de plasma e esta nuvem reativa é que reagirá com a superfície do material em tratamento. (REZNICKOVÁ, A. et al., 2011)

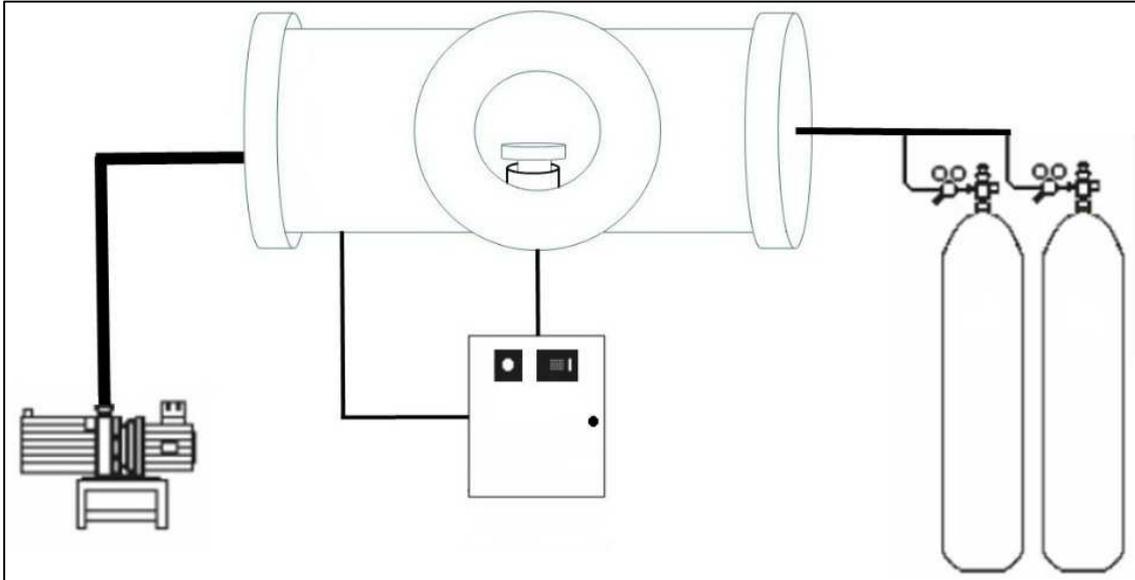


Figura 1: Projeto ilustrativo do reator construído.

A Figura 1 ilustra, de maneira simples, o projeto de reator que nos propomos a construir, que consiste basicamente em uma câmara de vácuo, na qual, sistemas de controle de vácuo e pressão são acoplados. Dentro desta câmara, há um eletrodo que serve como catodo e a carcaça da câmara como anodo. O isolamento entre o catodo e o anodo é feito através de uma bucha de teflon que pode ser visualizada no detalhe na Figura 3. O projeto da fonte de potência pode ser observado na figura 2. O reator finalizado em sua configuração atual pode ser observado na Figura 3.

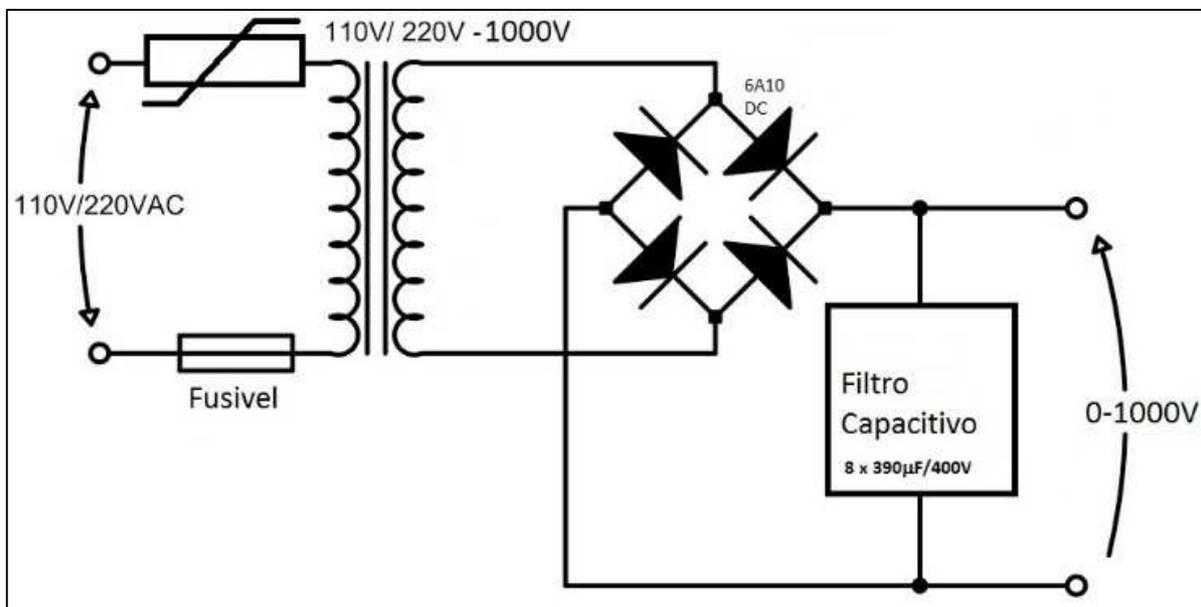


Figura 2: Esquema de fonte de potência utilizada para gerar o plasma.



Figura 3: Reator finalizado. No detalhe a base onde é gerado o plasma com o isolamento de teflon.

3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

O principal objetivo do tratamento superficial de polímeros é modificar a superfície do material, sem que necessariamente se desconfigure as características térmicas, físicas e mecânicas da matriz. Para isso, existem alguns fatores que devem ser considerados em relação às limitações oferecidas pela técnica de modificação: Espessura da superfície modificada; Estabilidade da nova superfície; Transparência; Homogeneidade, reprodutibilidade, estabilidade, velocidade e custos razoáveis; (LÓPEZ-SANTOS, C., et al., 2011)

Com relação aos resíduos que possam ser gerados com o tratamento por plasma, a modificação superficial é muito pequena perante todo o material ou toda a matriz, e mesmo que houvesse algum subproduto, isto seria da ordem de ppm ou ppb, sendo que os polímeros são usados para atuarem como implantes corporais, devido a melhora da compatibilidade, então a nocividade dos mesmos é praticamente nula, pensando-se neste tipo de aplicação.

Com relação aos grupos enxertados por esta técnica, encontram-se hidroxilas, carbonilas e carboxilas (grupos álcoois, ésteres, éteres e ácidos carboxílicos) e estes grupos são muito encontrados na própria natureza e em compostos naturais. Da mesma forma, a oxigenação da superfície torna-a bioativa, pois permite a ancoragem de compostos polares, mas a modificação alcançada é da escala de nanômetros frente a milímetros de superfície.

Assim, quando se aumenta a interação da água com o polímero, aumenta-se a interface do material com agentes degradantes (bactérias e fungos), que necessitam de meios relativamente aquosos. Um polímero, quando hidrofóbico, repele a água e outros líquidos polares, evitando o contato dos mesmos agentes.

Quando o contato entre a superfície e agentes degradantes é estabelecido, o processo de metabolização começa e há o crescimento microbiano na superfície do polímero, o processo de metabolização irá gerar outras substâncias que penetrarão no polímero por inchamento e até mesmo a própria água, que como parte do processo vai quebrando pouco a pouco as cadeias do polímero, e assim dando continuidade ao processo.

Outro ponto é que, a modificação superficial em fase gasosa evita um dos principais problemas que há na ciência de superfícies em polímeros, que é a contaminação da superfície.

Quando se utilizam métodos de modificação do tipo sólido-líquido, pode se observar o inchamento do polímero pela ação dos solventes ou compostos líquidos. Este inchamento muitas vezes necessita de um pós tratamento com lavagens com outros compostos químicos que gerarão resíduos (CANEVAROLO, 2005).

A técnica proposta neste trabalho utiliza apenas a fase gasosa, o que evita todo e qualquer outro tipo de contaminação. Além disso, a utilização de baixas pressões economiza reagentes e também evita outras contaminações.

3.1. *Poliestireno (PS)*

O poliestireno (PS) é um plástico sólido incolor, rígido, com pouca flexibilidade, é vítreo no estado sólido à temperatura ambiente. Pertence a classe dos polímeros termoplásticos e pode ser fundido em moldes com detalhes finos. Por ser transparente pode ser fabricado em várias cores. Os produtos feitos a partir de PS são usados em materiais de embalagem, isolamento térmico, espumas, descartáveis (talheres, copos, pratos), CDs, DVDs, caixas de detectores de fumaça, etc. O poliestireno não é biodegradável, sendo assim uma das formas de poluição ambiental.

Em sua estrutura apresenta apenas átomos de carbono e hidrogênio, como se pode observar na Figura 4, o que realmente é muito útil na técnica de modificação superficial, pois se pode acompanhar qualquer mudança na superfície pelo monitoramento da inserção de grupos oxigenados. Além disso a modificação da superfície do PS traria novas perspectivas de uso deste polímero tão utilizado em nossa sociedade (KESSLER, 2010) (VORONIN, S. A. et al., 2006).

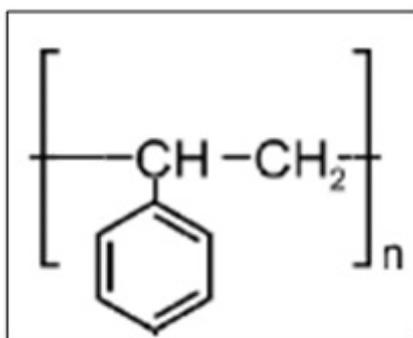


Figura 4: Estrutura do Poliestireno.

3.2. *Técnica de Análise - Ângulo de Contato em Água (WCA – Water Contact Angle)*

O WCA de uma superfície depende apenas das propriedades físico-químicas de três meios de contato: sólido, líquido e de vapor.

Como mostra a figura 5, o ângulo obtido (θ) é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais (γ) ao longo da linha de contato, pela equação de Young a seguir:

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \right]$$

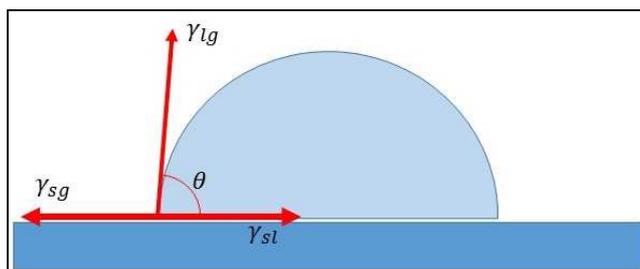


Figura 5: Representação do equilíbrio das forças que dão origem ao WCA.

O comportamento da gota sobre a superfície do polímero indicará diferentes situações de molhabilidade de uma superfície, sendo que para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ a superfície é hidrofóbica e para $0^\circ < \theta < 90^\circ$ a superfície é considerada hidrofílica (KESSLER, 2010).

O método da gota séssil consiste na medida do ângulo de contato de um líquido de energia de superfície conhecida, depositado sobre a superfície do sólido modificado. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente no ponto de contato da gota com o substrato.

4 METODOLOGIA

Conforme exposto anteriormente, esse trabalho teve como objetivo construir um reator a plasma e utiliza-lo para a modificação superficial polimérica através do plasma gerado para a obtenção de superfícies seletivamente funcionalizadas.

A metodologia proposta para a modificação superficial foi a utilização de tratamento com plasma simples em presença de vapores ácido acrílico carregado por N_2 . Os reagentes utilizados no tratamento com plasma foi o Ácido Acrílico da VETEC, poliestireno (PS) Sigma-Aldrich, gases da White Martins e demais solventes da Fmaia e Fluka.

4.1. Procedimento Experimental

O polímero utilizado foi PS Sigma-Aldrich (Mw: 192.000) e para produção da solução de PS utilizou-se Clorofórmio Fmaia (99,8%).

Por ser um trabalho na área de superfícies, todo e qualquer material de manuseio foi lavado com uma sequência de três solventes crescentes em ordem de polaridade em todas as etapas de trabalho. Todo o manuseio foi efetivado utilizando-se luvas de látex, para evitar qualquer tipo de contaminação. Para a lavagem das vidrarias utilizou-se Heptano Synth (99,0 %), Clorofórmio Fmaia (99,8%) e Alcool Isopropílico Synth (99,5%).

Preparou-se as amostras de polímeros pela técnica de *spin-coating*, cuja rotação foi de aproximadamente 3500 rpm. Colocou-se três gotas de uma solução 10^{-4} mol.L⁻¹ do polímero sobre um substrato de aço inoxidável com dimensões de 1x1 cm. Para simular a técnica de *spin-coating* utilizada na produção do filme polimérico utilizou-se um velho HD de computador, veja figura 6.

As placas de inox, contendo os filmes de PS foram levadas ao reator onde ocorreu a descarga do plasma e a amostra de PS foi tratada em diferentes tempos (de 15 a 120min) sob uma atmosfera de ácido acrílico carregado por um fluxo de N_2 . Na figura 9 tem-se a visão do plasma e de uma placa de inox durante um tratamento com plasma.

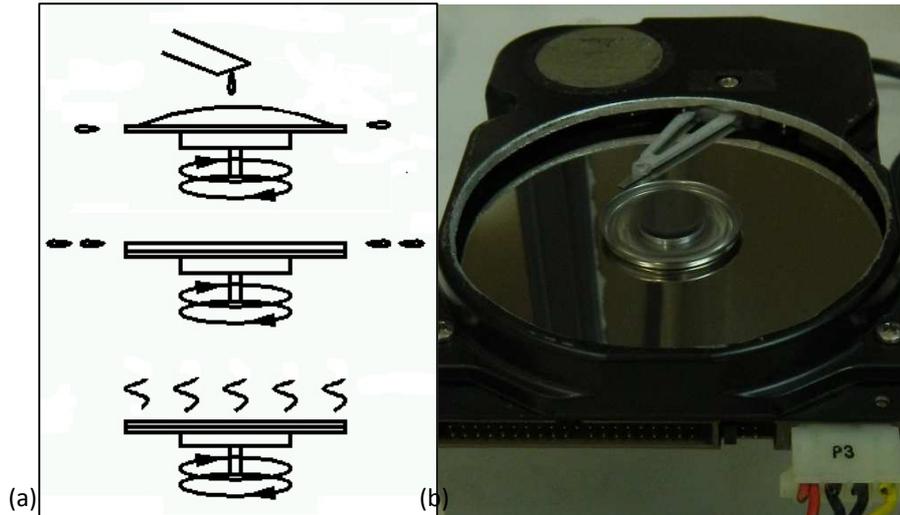


Figura 6: (a) Esquema da técnica de spin-coating. (b) Aparato adaptado para simular a técnica de *spin-coating*.

4.2. Método de Análise

Após tratamento adequado, a amostra de PS foi analisada pela técnica de Ângulo de Contato em Água (WCA), que consiste basicamente em marcar 5 pontos nas extremidades da gota que está sobre o polímero, fazendo assim com que o ângulo de contato com o polímero seja obtido. O aparato usado para estas medidas foi desenvolvido nos laboratórios da URI e é composto de um microscópio TAIMIN® adaptado de forma vertical, uma câmera e uma micro seringa (figuras 7 e 8). Para análise de WCA usou-se o software SURFTENS 3.0®.

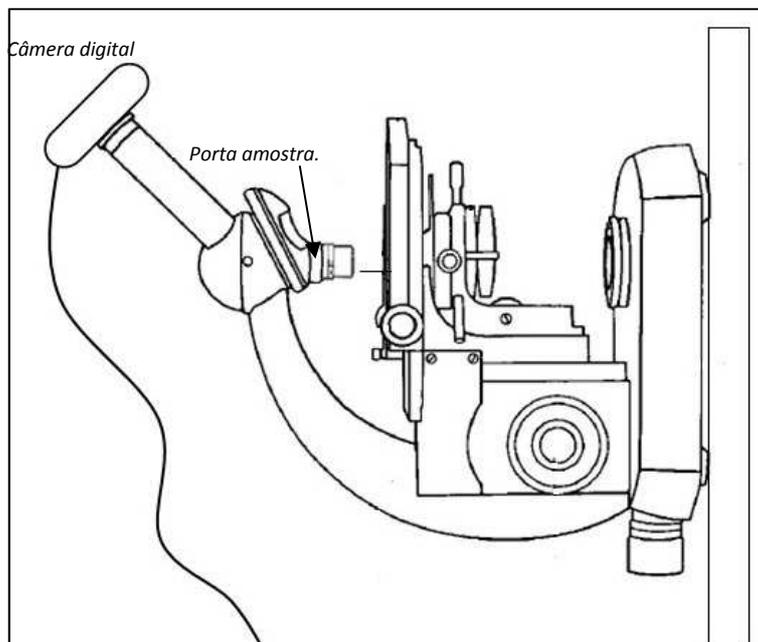


Figura 7: Esquema do aparato para registrar imagens das gotas nas superfícies tratadas.

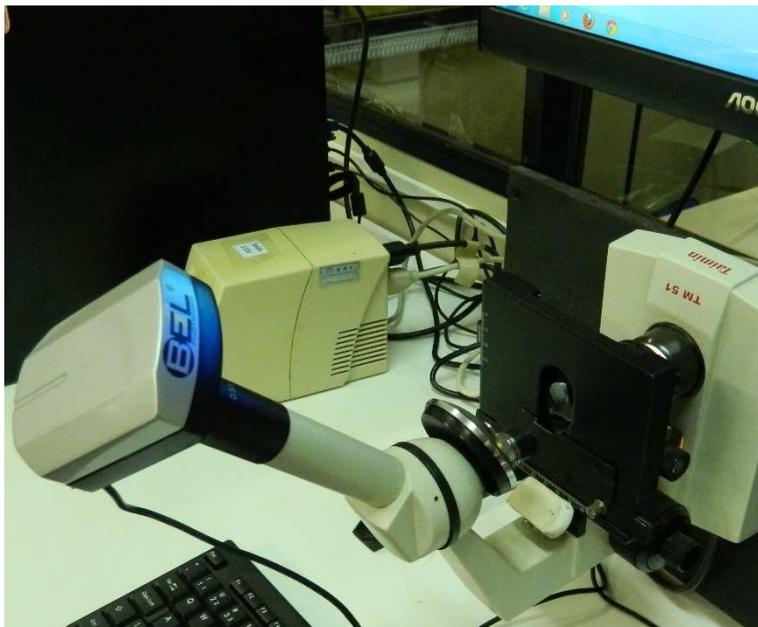


Figura 8: Aparato desenvolvido para registrar imagens das gotas nas superfícies tratadas para posterior medida de WCA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de PS foram tratadas por plasma na presença de vapores reativos de Ácido Acrílico carregados por N₂. Na figura 9 temos o plasma gerado no reator e uma amostra durante o seu tratamento. Após os tratamentos as amostras foram analisadas com relação a sua mudança de hidrofobicidade através de medidas de WCA.

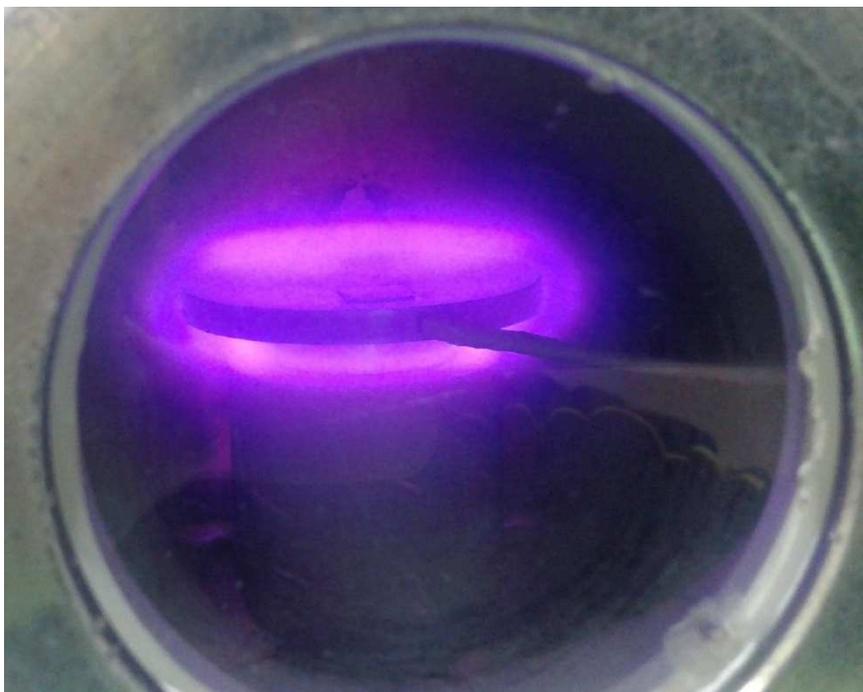


Figura 9: Plasma gerado no reator durante o tratamento das amostras.

Após a coleta das fotografias das gotas sobre as películas de PS (figura 10), estas foram analisadas através do software SURFTENS® 3.0. Este software nos permite a obtenção do ângulo de contato como pode ser visualizado na figura 11, para isto são indicados 5 pontos sobre a gota de modo a se obter o respectivo ângulo de contato.

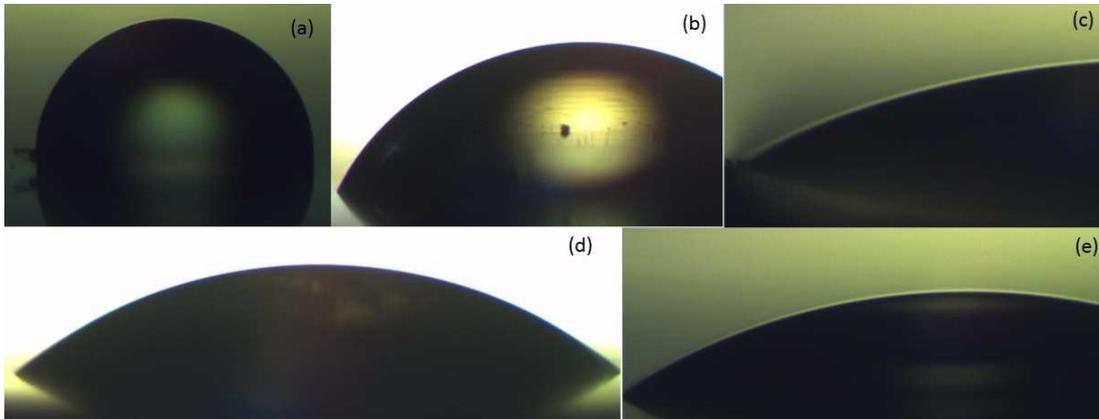


Figura 10: Fotografias de gota de água sobre o PS para análise do ângulo de contato (WCA). (a) Sem tratamento, (b) tratado 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min e (e) 90 min.

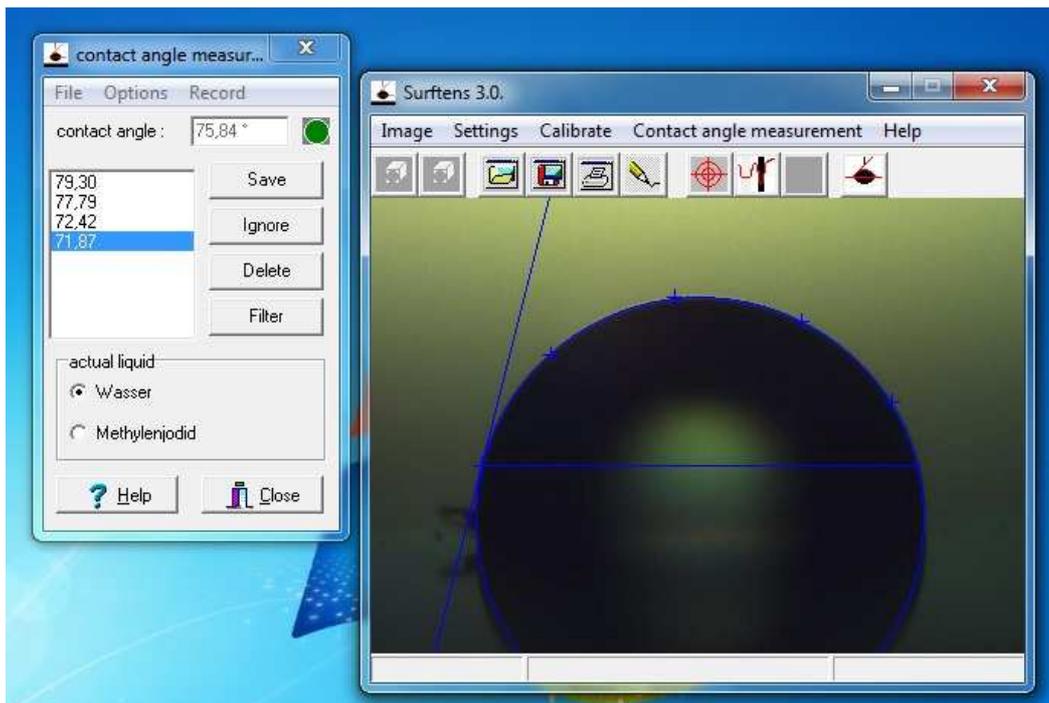


Figura 11: Tela software SURFTENS® para medidas WCA.

Os ângulos entre a gota e a superfície do PS, oriundos da análise de WCA, mostram que o ângulo ficou abaixo de 90° . O ângulo inicial para a amostra não tratada ficou em $86,8^\circ$, denotando o caráter um pouco hidrofílico para o PS, com o tratamento com plasma a hidroflicidade do PS teve um aumento considerável, chegando a $18,9^\circ$ em 30 minutos de tratamento. Para tempos maiores a hidroflicidade medida pra o PS teve uma oscilação, mas ainda manteve-se hidrofílico se comparada com a amostra não tratada. Os resultados podem ser visualizados na Figura 12 e na Tabela 1.

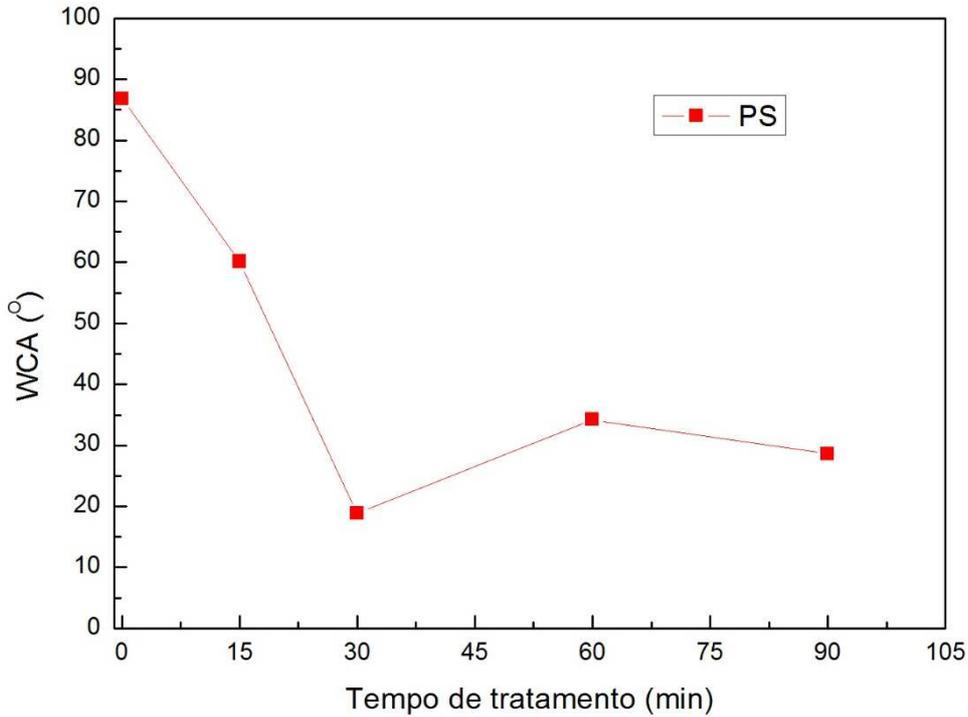


Figura 12: Resultados de análise de WCA para o PS.

Tabela 1: Resultado do Ângulo de contato em água para o PS tratado por plasma e tratado por UV da literatura.

Amostras Tratadas por Plasma					
	0 min	15min	30min	60min	90min
PS	86,8°	60,1°	18,9°	34,2°	28,6°
Amostras Tratadas por UV (Kessler 2010)					
PS	92°	43°	27°	24°	-

Na Tabela 1 também pode-se observar resultados de WCA obtidos para tratamentos de PS por ultra violeta (UV) realizados por Kessler e comparativamente os resultados são semelhantes mostrando que o tratamento por plasma também fornece bons resultados para a melhora da hidroflicidade do poliestireno.

Segundo Kessler, “A redução do WCA tanto nos tratamentos com AA como nos tratamentos com O₂ deve-se a inserção de grupos eletronegativos na superfície do PS”. (KESSLER, 2010)

6 CONCLUSÃO

Diante dos dados apresentados, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados, ou seja, conseguiu-se construir o reator e implementar uma metodologia de modificação de superfícies poliméricas induzida por plasma em presença de gases e vapores reativos. Os resultados alcançados resultaram na obtenção de superfícies poliméricas com diferentes graus de modificação e um bom controle de funcionalidades. Das medidas de WCA pode-se concluir que o tratamento por plasma melhora a hidrofiliabilidade do PS.

Neste sentido, o PS quando tratado com plasma mostrou diferentes graus de hidrofiliabilidade para diferentes tempos de tratamento, sendo que as funcionalidades introduzidas pelo uso de N₂ com AA atribuíram característica hidrofílica não influenciando muito longos tempos de tratamento, obtendo-se bons resultados para curtos tempos de tratamento, e assim mostrando-se mais eficiente se comparada com a técnica de tratamento por UV. Conforme já indicado no trabalho de Kessler (KESSLER 2010), embora a enxertia de grupos oxigenados não esteja implícita mesmo quando realizadas análises de XPS, as análises de WCA demonstraram a característica hidrofílica dos filmes tratados com AA, provavelmente pela introdução e aumento de grupos eletronegativos. Assim, estes resultados obtidos pela utilização da técnica de tratamento com plasma nos dão ideia da extensibilidade e aplicabilidade deste método, não só para tratamento de superfícies metálicas mas também para sua aplicabilidade em superfícies poliméricas.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia pelo aporte financeiro para a realização deste projeto através do programa RS TECNÓPOLE.

7 REFERÊNCIAS

ALVEZ, C. J., **Nitretação a Plasma - Fundamentos e Aplicações**, Editora UFRN, 2001.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: editora Artliber, 2005.

KESSLER, F.; Funcionalização superficial de materiais poliméricos induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado) - IQ-UFRGS, Porto Alegre.

LÓPEZ-SANTOS, C., et al., **Nitrogen plasma functionalization of low density polyethylene**, *Surface & Coatings Technology*, v. 205, p. 3356 – 3364, 2011.

REZNICKOVÁ, A., et al., Comparison of glow argon plasma-induced surface changes of thermoplastic polymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 269, p. 83–88, 2011.

VORONIN, S. A., et al, **Surface and Coatings Technology**, 2006