

Statistical analysis of the contact angle in a polypropylene film

Lucas Fiamenghi Antunes¹, Edson Francisquetti^{1*}
^{1*}Orientador

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS)
Campus Farroupilha. Farroupilha, RS, Brasil.

Resumo. Indústrias do ramo de embalagens utilizam polímeros como matéria prima, principalmente as poliolefinas, as quais necessitam de um tratamento superficial para que os efeitos decorativos permaneçam na superfície. Para avaliar a eficiência do tratamento superficial, muitas indústrias e pesquisadores utilizam os valores das medições de ângulo de contato. Neste trabalho foi avaliada a eficiência da medida do ângulo de contato em um filme de polipropileno que utiliza uma metodologia simples e de baixo custo, utilizando uma câmera fotográfica de alta resolução, um *software* livre, normalmente o *ImageJ*, para se obter os valores dos ângulos de contato, e a equação de *Young-laplace* para determinar a molhabilidade através da medida da tensão superficial. O processo de calandragem foi utilizado para se obter quatro filmes de polipropileno, com adição crescente de um aditivo com a finalidade de alterar os valores dos ângulos de contato e conseqüentemente da tensão superficial. Para determinar as medidas dos ângulos de contato, utilizou-se o método da gota séssil, o qual consiste em colocar uma gota de água destilada sobre o filme com o auxílio de uma seringa para se obter uma gota padrão. Os ângulos de contato foram obtidos através da média da medida dos lados direito e esquerdo de cada gota, sendo que para cada amostra foram realizadas quatro medições sobre o mesmo filme. Os valores obtidos dos ângulos de contato e da tensão superficial foram analisados estatisticamente, sendo que foi utilizado o método chamado ANOVA para realizar a interpretação dos resultados. Os resultados apresentaram valores variando de 103,41° à 87,30° para o ângulo de contato e valores de 0,047 N/m à 0,026 N/m para tensão superficial. Como esperado se observou a diminuição do ângulo de contato e da tensão superficial com a adição do aditivo. O estudo mostrou que é possível e confiável a utilização do aparato proposto para determinar a molhabilidade. As amostras que continham 1% e 3% de aditivo em massa foram as que apresentaram os melhores resultados para a alteração da capacidade hidrofóbica para hidrofílica.

Palavras-chave: Ângulo de contato. Polipropileno. Tensão superficial.

Abstract. Industries in the packaging industry use polymers as raw materials, mainly polyolefins, which require a surface treatment so that the decorative effects remain on the surface. To evaluate the efficiency of surface treatment,

many industries and researchers use the values of contact angle measurements. In this study the efficiency of the contact angle measurement was evaluated in a polypropylene film that uses a simple and low cost methodology, using a high resolution photographic camera, a free software, usually the ImageJ, to obtain the values of the contact angles, and the Young-Laplace equation to determine wettability by measuring surface tension. The calendaring process was used to obtain four films of polypropylene, with increasing addition of an additive in order to change the values of the contact angles and consequently of the surface tension. To determine the measurements of the contact angles, the sessile drop method was used, which consists in placing a drop of deionized water on the film with the aid of a syringe to obtain a standard drop. The contact angles were obtained through the mean of the left and right sides of each drop, and four measurements were taken for each sample on the same film. The values obtained from the contact angles and the surface tensions were analyzed statistically, using the method called ANOVA to perform the interpretation of the results. The results presented values ranging from $103,41^\circ$ to $87,30^\circ$ for the contact angle and values from $0,047$ N/m to $0,026$ N/m for surface tension. As expected the decrease of the contact angle and the surface tension with the addition of the additive was observed. The study showed that it is possible and reliable to use the proposed apparatus to determine wettability. The samples containing 1% and 3% of the bulk additive showed the best results for the alteration of hydrophobic to hydrophilic capacity.

Keywords: Contact angle. Polypropylene. Surface tension.

1. Introdução

Filmes de polipropileno são muito utilizados para produção de embalagens, normalmente possuem características hidrofóbicas em virtude de sua estrutura molecular, e muitas vezes é necessário modificar esta característica, tornando a superfície do polipropileno mais hidrofílica. Uma maneira de determinar a hidrofilicidade ou hidrofobicidade de um material é analisar sua molhabilidade, que pode ser também considerada como um fenômeno cinético, uma vez que a molhabilidade de um polímero é também necessária para um bom mecanismo de adsorção[1].

O ângulo de contato entre a borda de uma gota de água e uma superfície de um filme reflete a molhabilidade da superfície do filme através da água. As medições de ângulo de contato são um método simples para determinar a capacidade hidrofóbica ou natureza hidrofílica do produto químico ligado na superfície do substrato[2].

Para determinar o ângulo de contato entre um líquido e um sólido, basta que uma gota de líquido puro seja derramada em uma superfície sólida plana, onde as forças adesivas que atuam entre o líquido e a superfície sólida favoreçam a propagação da gota, enquanto que as forças de coesão dentro do líquido neutralizam o espalhamento[3]. Quando se deseja determinação do ângulo de contato com alto nível de precisão, deve-se utilizar um goniômetro, o qual realiza várias medições automaticamente, reduzindo assim o erro.

Este trabalho objetivou a determinação do ângulo de contato através de um aparato simples que utiliza uma câmara fotográfica de alta resolução associada a um ambiente escuro onde a gota foi colocada, conforme o trabalho desenvolvido por Lamour Et al. Os valores obtidos do ângulo de contato, entre a superfície das amostras de PP e a água, foram utilizados para determinar a tensão superficial, utilizando o método de Young-laplace (1)[4], pois foi considerado que a gota de água está em equilíbrio.

$\gamma_s - \gamma_{sL} = \gamma_L \cos\theta$ (1), sendo que:

θ : ângulo de contato da gota;

γ_s : tensão superficial do sólido vapor;

γ_L : tensão superficial líquido vapor;

γ_{sL} : tensão superficial sólido líquido.

O valor de γ_L é tabelado e na temperatura de 20°C é 0,0728 N/m[5], bem como o valor de γ_s que é na ordem de 0,0307 N/m[6]. O valor de θ foi determinado através do software ImageJ e o valor que precisa ser calculado é o γ_{sL} .

2. Materiais e Métodos

Nessa pesquisa foram utilizados filmes polipropileno produzidos por calandragem.

2.1 Preparação das Amostras

Foi utilizado o Polipropileno de alta fluidez (Braskem H107) e o aditivo Tegopren 5840 (Evonik, a base de poliéter siloxano) para fazer as amostras dos filmes.

2.2 Processo de Calandragem

Para o processo de calandragem foi utilizada uma alíquota de 150 g de cada uma das amostras em um misturador intensivo *Disercom*, câmara de fusão de 150 g e uma calandra paralela com dois rolos aquecidos, com distância entre rolos de 2µm, o cilindro dianteiro foi aquecido a 100°C e o posterior com temperatura de 90°C da marca H3M. O tempo médio de processamento para cada amostra foi de 3 minutos.

2.3 Ângulo de Contato

O método utilizado para medir os ângulos de contato foi o de uma gota séssil estática depositada^[4] sobre uma superfície sólida, no caso o filme de PP. Nesse método, uma gota de um líquido devidamente purificado, no caso desse estudo foi utilizado água deionizada, é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma seringa.

No experimento foram inseridas 4 gotas de água deionizada para cada filme. Dessa maneira, foram analisadas 4 imagens para cada filme, sendo que para cada gota foi medido o ângulo do lado direito e esquerdo da imagem, conforme a imagem da Figura 1^[3]. Para cada gota foi obtida uma imagem para determinar o ângulo de contato que foi analisado utilizando o *software* livre *ImageJ*.

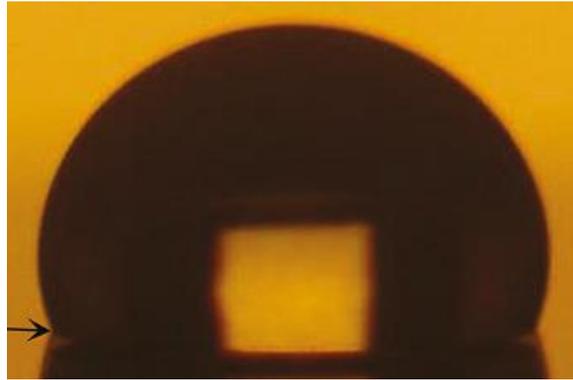


Figura 1: Imagem da gota com o aparato montado por Lamour Et al

2.4 Tensão Superficial

Nos tratamentos de tensão superficial podem-se utilizar reagentes químicos que são usados para converter superfícies poliméricas hidrofóbicas em superfícies hidrofílicas e rugosas^[7]. Nesse experimento foi utilizado o poliéter siloxano, pois de acordo com a literatura existente apresentou melhor eficiência^[8]. Através do método de *Young-laplace* foi calculado o valor da tensão superficial do sólido com o líquido (γ_{SL}).

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise Estatística do Ângulo de Contato

Na Figura 2 é apresentada a média dos ângulos de contato e o desvio padrão para cada amostra estudada, sendo assim é possível verificar que o aditivo possui influência no estudo, visto que o valor do ângulo de contato diminui com a adição do aditivo.

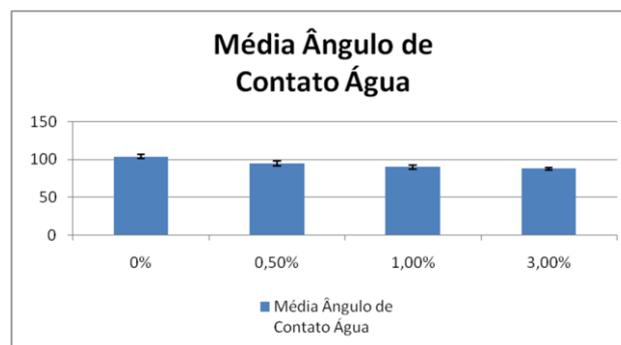


Figura 2: Média do ângulo de contato da água deionizada

Foi analisado o resultado dos ângulos de contato para cada amostra utilizando a ferramenta de análise estatística dos dados ANOVA^[9].

De acordo com o resultado da Figura 3 é possível observar que o experimento apresenta uma distribuição normal, pois a maioria dos pontos está próximo da linha de tendência. Os pontos mais afastados da linha de tendência podem ocorrer por alguns fatores, tais como: erros na observação do experimento e imprecisão do operador.

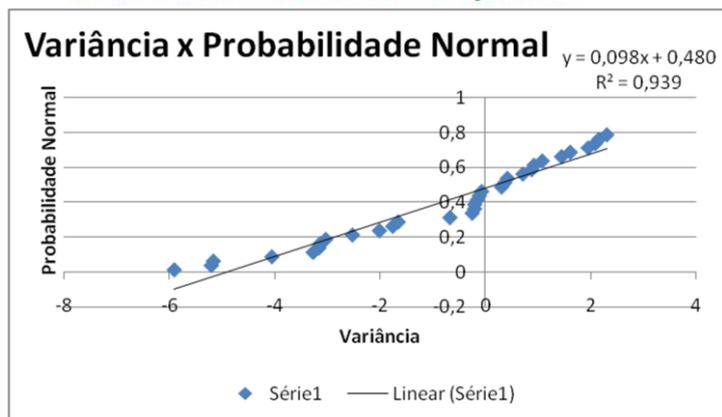


Figura 3: Gráfico Variância x Probabilidade Normal para o ângulo de contato

A Figura 4 auxilia na detecção de variância inconsistente, sendo que nesse caso é possível verificar que a variância das observações não são discrepantes, portanto a análise é confiável. A variância apresenta uma variação maior na amostra com PP puro sem adição de aditivo. A variância é pequena nas amostras onde houve o acréscimo de aditivo.

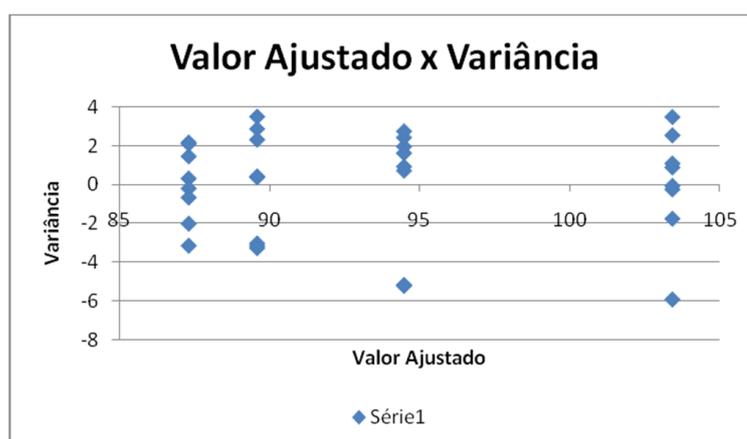


Figura 4: Gráfico Valor Ajustado x Variância para o ângulo de contato

Após conduzir o experimento foi realizada uma interpretação dos resultados, através do método de Tukey^[9], com o intuito de realizar a análise estatística e verificar a adequação do modelo de método estatístico utilizado. Nesse contexto foram utilizadas as amostras da seguinte maneira:

- y1: amostra com 1% de aditivo;
- y2: amostra com 3% de aditivo;
- y3: amostra com 0,5% de aditivo;
- y4: amostra com PP Puro sem aditivo.

Como foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, através desse método é possível concluir que $y_1 = y_2$ para o teste de Tukey. Dessa maneira, pode-se considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Ângulo de Contato

Médias	Diferença das Médias	Módulo	Comparando com Tukey
y1-y2	2,28	2,28	igual
y1-y3	-4,895	4,895	diferente
y1-y4	-13,8375	13,8375	diferente
y2-y3	-7,175	7,175	diferente
y2-y4	-16,1175	16,1175	diferente
y3-y4	-8,9425	8,9425	diferente

Tabela 1. Resultado do Método de Tukey para o ângulo de contato

3.2 Análise Estatística da Tensão Superficial

Na Figura 5 é apresentada a média da tensão superficial e o desvio padrão para cada amostra estudada, dessa maneira é possível verificar que o valor da tensão superficial diminui com a adição do aditivo.

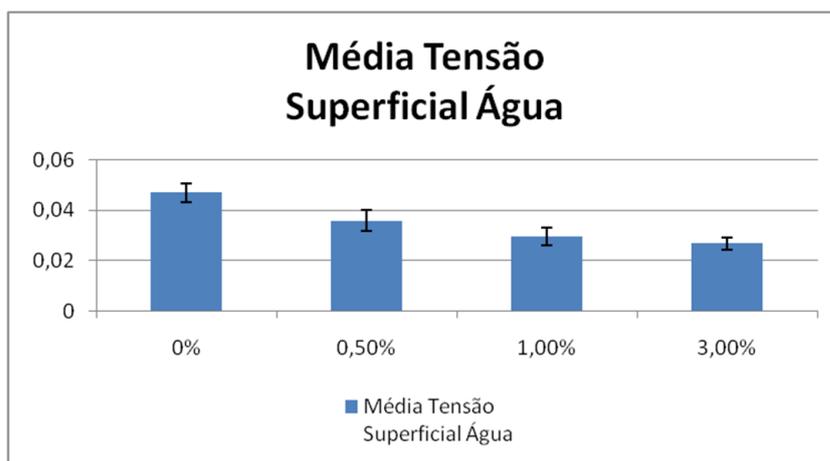


Figura 5: Média da tensão superficial da água deionizada

Quando o valor da tensão superficial é inferior ao do filme, no caso PP Puro cuja tensão superficial é na ordem de 0,0307 N/m, significa que o aditivo funciona como plastificante, pois ocorre a separação das cadeias de PP e a incorporação de grupos polares na superfície^[10], em função da utilização do aditivo poliéter siloxano que tem característica polar. Dessa maneira, analisando o valor da tensão superficial médias para os testes realizados, identificamos que as amostras com 1% e 3% de aditivo melhoram a molhabilidade do filme por apresentar tensão superficial inferior ao do PP puro.

Também foi utilizado a ferramenta de análise estatística dos dados ANOVA^[9] para analisar a tensão superficial.

De acordo com o resultado da Figura 6 é possível observar o mesmo resultado encontrado para o ângulo de contato, visto que o experimento apresenta uma distribuição normal, pois a maioria dos pontos está próximo da linha de tendência.

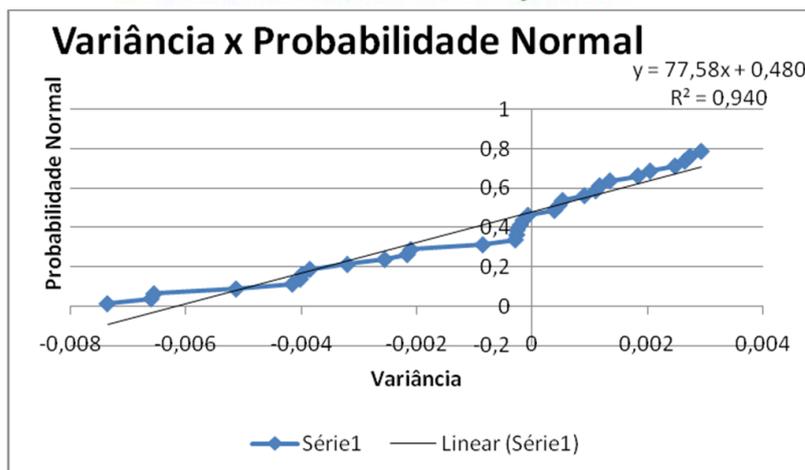


Figura 6: Gráfico Variância x Probabilidade Normal para a tensão superficial

De acordo com o resultado da Figura 7 é possível observar um resultado muito similar ao encontrado para o ângulo de contato, visto que é possível verificar que a variância das observações não são discrepantes, portanto a análise é confiável, sendo que a amostra com PP puro sem adição de aditivo apresenta uma variação maior e a variância é pequena nas amostras onde houve o acréscimo de aditivo.

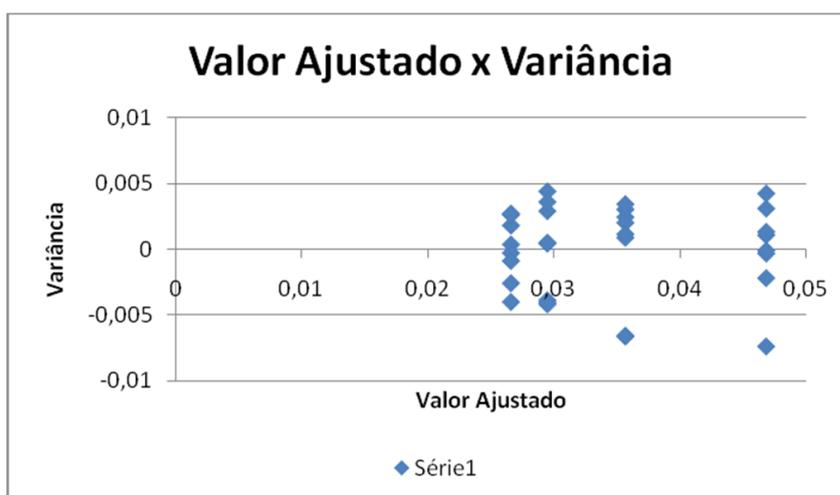


Figura 7: Gráfico Valor Ajustado x Variância para a tensão superficial

Como foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, através desse método é possível concluir que $y_1 = y_2$ para o teste de Tukey. Dessa maneira, pode-se considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Da mesma forma que ocorreu com a análise do ângulo de contato, após conduzir o experimento foi realizada uma interpretação dos resultados, através do método de Tukey^[9], sendo que:

- y1: amostra com 1% de aditivo;
- y2: amostra com 3% de aditivo;
- y3: amostra com 0,5% de aditivo;
- y4: amostra com PP Puro sem aditivo.

Também foi utilizado nos cálculos um índice de confiança de 95% para o experimento, e essa análise possibilita verificar que $y_1 = y_2$ para o teste de Tukey. Sendo assim, pode-se também considerar que as médias das amostras dos aditivos com 1% e 3% são iguais.

Tensão Superficial			
Médias	Diferença das Médias	Módulo	Comparando com Tukey
y1-y2	0,002894587	0,002894587	igual
y1-y3	-0,006206876	0,006206876	diferente
y1-y4	-0,017408263	0,017408263	diferente
y2-y3	-0,009101463	0,009101463	diferente
y2-y4	-0,02030285	0,02030285	diferente
y3-y4	-0,011201387	0,011201387	diferente

Tabela 2. Resultado do Método de Tukey para a tensão superficial

4. Considerações Finais

Através da análise estatística dos resultados é possível concluir que o método proposto por Lamour Et al foi possível determinar as medidas de ângulo de contato com confiabilidade. Também foi possível avaliar que a adição do aditivo utilizado possui interferência sobre o ângulo de contato e tensão superficial das amostras. As amostras com 1% e 3% de aditivo foram as que apresentaram melhores resultados para a mudança da capacidade hidrofóbica para hidrofílica, pois ficou evidenciado no método de Tukey que elas não apresentam diferenças significativas entre si.

Quando comparamos os resultados estatísticos do ângulo de contato com a tensão superficial, podemos observar que a análise dos resultados são muito parecidas. Dessa maneira, pode-se considerar que os resultados e os experimentos realizados são confiáveis.

5. Referências

[1] Costa, T.H.C.; FEITOR, M.C.; Alves Junior, C.; Bezerra, C.M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Revista matéria**, v. 13, n. 1, p. 65-76, 2008.

[2] WADE JR, William L.; MAMMONE, Robert J.; BINDER, Michael. Surface properties of commercial polymer films following various gas plasma treatments. **Journal of applied polymer science**, v. 43, n. 9, p. 1589-1591, 1991.

[3] LAMOUR, Guillaume; HAMRAOUI, Ahmed; BUVAILO, Andrii; XING, Yangjun; KEULEYAN, Sean; PRAKASH, Vivek; BAFROOEI, Ali Eftekhari; BORGUET, Eric. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. **Journal of chemical education**, v. 87, n. 12, p. 1403-1407, 2010.

- [4] HEJDA, F.; SOLAR, P.; KOUSAL, J. Surface free energy determination by contact angle measurements—a comparison of various approaches. In: **WDS**, v. 10, p. 25-30, 2010.
- [5] GOOD, Robert J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. **Journal of adhesion science and technology**, v. 6, n. 12, p. 1269-1302, 1992.
- [6] RYNTZ, Rose A.; YANEF, Philip V. (Ed.). **Coatings of polymers and plastics**. CRC Press, 2003.
- [7] CHAN, Chi Ming. **Polymer surface modification and characterization**. 1993.
- [8] ZHANG, Dong; SUN, Christine; XIAO, Jihua. Effect of selected additives on surface energy of fibers and meltblown nonwovens. **Textile research journal**, v. 76, n. 3, p. 261-265, 2006.
- [9] MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & sons, 2017.
- [10] GOMATHI, N.; NEOGI, Sudarsan. Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 17, p. 7590-7600, 2009.