



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE FILMES
PLANOS DE POLIETILENO VERDE DE ALTA DENSIDADE COM ARGILA
VERMICULITA EXPANDIDA

Mestrando: Isaías Damasceno da Conceição

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Barbosa

Teresina - Piauí

2019

ISAÍAS DAMASCENO DA CONCEIÇÃO

**AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE FILMES
PLANOS DE POLIETILENO VERDE DE ALTA DENSIDADE COM ARGILA
VERMICULITA EXPANDIDA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

CO-ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Renata Barbosa

Teresina-Piauí

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

C744a Conceição, Isaías Damasceno da.
Avaliação da modificação superficial por plasma de filmes planos de polietileno verde de alta densidade com argila vermiculita expandida / Isaías Damasceno da Conceição. – 2019.

81 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.

“Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa”.

“Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Renata Barbosa”.

1. Polimérica de Polietileno. 2. PE Verde. 3. Filmes Planos.
4. Plasma. I. Título.

CDD 620.192

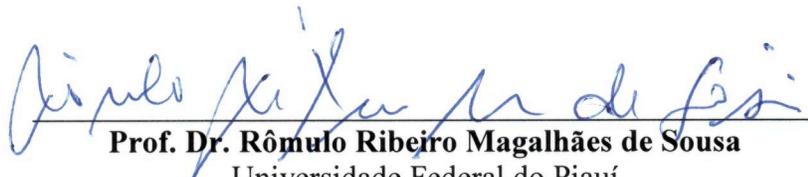
ISAÍAS DAMASCENO DA CONCEIÇÃO

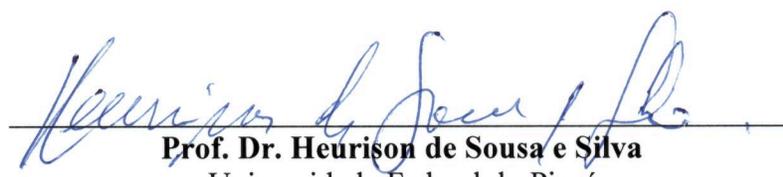
**“AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE FILMES
PLANOS DE POLIETILENO VERDE DE ALTA DENSIDADE COM ARGILA
VERMICULITA EXPANDIDA”**

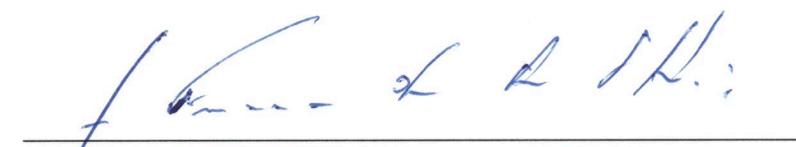
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 31/01/2019

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Presidente


Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva
Universidade Federal do Piauí
Examinador Interno


Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho
Instituto Federal de Piauí
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

*“Dedico a Deus por me dar saúde e paz.
Aos meus pais Manoel Messias e
Raimunda Nonata, pelo apoio em toda a
minha formação e à minha namorada
Maria Márcia que me deu suporte para a
realização deste trabalho”.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que têm me dado nestes anos, paz e saúde para toda a minha família.

Aos meus pais Messias e Raimunda pelo apoio incondicional que proporcionaram tranquilidade para continuar na minha formação. Aos meus irmãos Adriana e Erinaldo.

À minha namorada Maria Márcia pelo suporte que me deu durante o mestrado.

À minha Co-orientadora, Profa. Dra. Renata Barbosa pelo apoio, incentivo e paciência durante quase 6 anos de LAPCON. Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo de Sousa pela liberdade e suporte em realizar os trabalhos no LABPLASMA-UFPI. E também à Profa. Dra. Tatianny Soares Alves pela colaboração nos trabalhos.

Ao meu amigo e colega de laboratório Lucas Rafael no auxílio dos trabalhos. E meu amigo Marcos Senna pela colaboração nos estudos.

Ao meu amigo Kelson Silva pela atenção e ajuda nos assuntos administrativos.

Ao prof. Dr. Heurison de Sousa pela ajuda na caracterização por ângulo de contato e por participar da minha banca de defesa do mestrado, assim como o Prof. Dr. Reis Sobrinho por também participar da minha banca de defesa do mestrado. Ao Prof. Dr. Thércio Henrique pelo auxílio na caracterização AFM. Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG pela realização dos ensaios de tração e ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI.

Agradeço também aos amigos e colegas de laboratório.

Também agradeço a Capes pelo auxílio financeiro, à UFPI e ao programa de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPI.

*“O que as suas mãos tiverem que
fazer, que o façam com toda a sua
força [...]”.*
Eclesiastes 9:10

RESUMO

Com o intuito de obter boas propriedades de adesão de filmes poliméricos, frequentemente, aplica-se tratamentos com plasma, com a ampla utilização de gás oxigênio (O_2) para a modificação superficial. O presente estudo teve como objetivo desenvolver biocompósitos por extrusão de filmes planos, utilizando a matriz polimérica de Polietileno (PE) Verde de Alta Densidade com carga de Argila Vermiculita Expandida (VMT), nos teores de 1%, 3% e 6%. As amostras de cada composição foram submetidas a duas condições de plasma, para a condição 1, foi aplicado tratamento superficial a plasma com atmosfera de O_2 e para a condição 2, foi realizado a aplicação de um pré-tratamento com atmosfera de argônio (Ar) e hidrogênio (H_2), com posterior aplicação de O_2 . Após as análises dos resultados obtidos, foi possível observar que o ângulo de contato do polímero puro não tratado exibiu as características de superfície hidrofóbica e com a incorporação de argila vermiculita ocorreu uma diminuição do ângulo de contato, tornando-a uma superfície hidrofílica e, conseqüentemente apresentando maior molhabilidade, além disto, o ângulo de contato foi reduzido com a aplicação de plasma de O_2 , devido a inserção de espécies oxigenadas. Com a aplicação da condição 2 e devido a variação de tempo de exposição do ensaio, o ângulo de contato diminuiu de forma mais expressiva já com o a aplicação do tratamento por 10 minutos do que por 20 minutos, neste último havendo pouca alteração quando comparado ao tratamento por 10 minutos, este comportamento deve estar relacionado ao maior tempo de exposição ao plasma que possivelmente saturou a superfície do polímero já por 10 minutos de tratamento. Por meio dos difratogramas, foram observadas poucas alterações significativas com a aplicação do plasma, no entanto, ocorreram pequenos deslocamentos dos picos para as composições com 6% de VMT para as duas condições, o que pode indicar que as alterações ocorreram apenas na superfície do material. O comportamento mecânico, por meio dos resultados de resistência à tração, indicou que a exposição ao plasma provocou um aumento

na resistência a tração máxima no material e a adição de argila vermiculita diminui a tensão máxima suportada, principalmente para a composição com 3% de argila. Além disto, ocorreram pequenas alterações no alongamento dos filmes do polímero puro e com 1% de argila após os tratamentos, enquanto o alongamento do PE puro aumentou com a aplicação da condição 1 e se tornou mais significativo o aumento para a condição 2. A análise morfológica das amostras indicou que a rugosidade da superfície dos filmes tratado apresentou um grande aumento em comparação com os filmes não tratados, com maior destaque para a composição de PE puro e PE + 6VMT. Por fim, estes resultados indicam melhoria nas propriedades adesivas do polímero.

Palavras-Chaves: PE Verde, Filmes Planos e Plasma.

ABSTRACT

With the intuition of improving the adhesion properties of polymeric films, plasma treatments are often applied, with the wide use of oxygen gas (O_2) for surface modification. The present study had the objective of developing biocomposites by extrusion of flat films, using the Polymeric matrix (PE) of High Density Green with load of Expanded Vermiculite Clay, in the contents of 1, 3 and 6%. The films were subjected to two conditions of treatment, for condition 1, surface treatment was applied to plasma with O_2 atmosphere and for condition 2, a pre-treatment with argon atmosphere (Ar) and hydrogen (H_2), with subsequent application of O_2 . After the analysis of the obtained results, it was possible to observe that the contact angle of the untreated pure polymer exhibited the characteristics of the hydrophobic surface and with the incorporation of clay vermiculite a decrease of the contact angle occurred, making it a hydrophilic surface and, consequently showing greater wettability, besides the contact angle was reduced with the application of O_2 plasma due to the insertion of oxygenated species. With the application of condition 2 and under the variation of the exposure time of the test, the contact angle decreased more significantly already with the treatment with 10 minutes than with 20 minutes, in the latter with little change when compared to the treatment for 10 minutes, this behavior must be related to the longer time of exposure to the plasma that may have saturated the surface of the polymer already for 10 minutes of treatment. By means of the diffractograms, few significant changes were observed with the application of the plasma, however, small displacements of the peaks occurred for the compositions with 6% of vermiculite for both conditions, which may indicate that the changes occurred only on the surface of the material. The mechanical behavior, through the results of tensile strength, indicated that the exposure to plasma caused an increase in the maximum tensile strength in the material and the addition of clay vermiculite decreases the maximum supported tension, mainly for the composition with 3% of clay . In addition, small

changes occurred in the elongation of the films of pure polymer and 1% of clay after the treatments, while the elongation of pure PE increased with the application of condition 1 and the increase for condition 2 became more significant. The analysis morphological analysis of the samples indicated that the surface roughness of the treated films showed a large increase in comparison with the untreated films, with a greater emphasis on the composition of pure PE and PE + 6VMT. Finally, these results indicate improvement in the adhesive properties of the polymer.

Key-words: Green PE, Flat Films and Plasma.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das poliolefinas funcionais.	18
Figura 2. Cadeias numa configuração zigue-zague planar (cristalino) do PE.	20
Figura 3. Representação da microestrutura do PEAD.	21
Figura 4. Fluxo de produção de PE verde.	23
Figura 5. Esquema da camada estrutural básica de uma argila 1:1 (a) e 2:1 (b).	25
Figura 6. MEV de VMT a 1.000 °C durante 1 min.	27
Figura 7. Modelo da estrutura da vermiculita brasileira.	28
Figura 8. Esquema da introdução de grupos funcionais na superfície polimérica mediante o tratamento por plasma.	31
Figura 9. Ilustração do θ para uma gota molhante sobre uma superfície sólida.	33
Figura 10. Ângulo de contato dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3 VMT e PE + 6 VMT nas condições de não tratados e tratados por plasma na condição 1.	42
Figura 11. Ângulo de contato dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3 VMT e PE + 6 VMT nas condições de não tratados e tratados por plasma na condição 2.	46
Figura 12. Difractogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1 VMT, PE + 3 VMT e PE + 6 VMT não tratados (a), tratados com 10 minutos (b) e com 20 minutos (c) sob a condição 1.	49
Figura 13. Difractogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1 VMT, PE + 3 VMT e PE + 6 VMT não tratados (a), tratados com 10 minutos (b) e com 20 minutos (c), sob a condição 2.	51
Figura 14. Valores médios das propriedades de tensão máxima (MPa).	52
Figura 15. Valores médios das propriedades de alongamento (%). * resultados de alongamento que não foram capturados pela máquina de ensaio.	53
Figura 16. Imagem AFM do (1) PE PURO, (2) PE + 1VMT, (3) PE + 3VMT e (4) PE + 6VMT, (a) não tratados, (b) tratados na condição 1 e (c) na condição 2 por 10 minutos.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Simbologia utilizada para cada composição dos filmes produzidos.	37
Tabela 2. Condições de operação dos acessórios da extrusora.....	38
Tabela 3. Parâmetros dos tratamentos realizados com plasma.....	39
Tabela 4. Valores de rugosidade média (Ra) e o desvio quadrático médio (Rq) referente aos resultados de AFM para cada uma das amostras da Figura 16.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

t - toneladas

μm – micrometros

SiO_4 – óxido de silício

VMT – Argila Vermiculita

UV – Ultra Violeta

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

ρ – densidade

g – gramas

ASTM - American Society for Testing and Materials

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 POLÍMEROS	17
2.1.1 POLIETILENO (PE).....	19
2.1.2 POLIETILENO VERDE (PE VERDE).....	22
2.2 ARGILAS.....	24
2.2.1 VERMICULITA EXPANDIDA	26
2.3 EFEITO DO PLASMA SOBRE POLÍMEROS	29
2.3.1 ÂNGULO DE CONTATO.....	32
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 MATERIAIS	37
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES PLANOS	37
3.2.1 ETAPA DE PRÉ-MISTURA DOS BIOCOMPÓSITOS	37
3.2.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES PLANOS	38
3.3 TRATAMENTO DOS FILMES POR PLASMA.....	38
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	39
3.4.1 ÂNGULO DE CONTATO (AC).....	39
3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	39
3.4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	40
3.4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1. ÂNGULO DE CONTATO	42
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	49
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	52
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	55
5 CONCLUSÃO.....	61

REFERÊNCIAS.....63

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Como alternativa para minimizar os impactos ambientais causados pela produção de polímeros obtidos a partir de matéria-prima fóssil, novos materiais estão sendo produzidos por matérias-primas obtidas de fontes renováveis. Um exemplo de biopolímero, é o polietileno verde (PE Verde), que é produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar. No Brasil, foi desenvolvido e produzido pela Braskem S.A. (Braskem, 2018). Estes materiais possuem as mesmas características que os polímeros obtidos por fontes fósseis, porém, ocorre uma mudança durante sua síntese, processamento ou degradação, resultando em um modelo mais sustentável (Brito, *et al.* 2011). Ao longo da última década, numerosos biopolímeros receberam mais atenção em aplicações médicas por causa de sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e facilidade de processamento (Park, *et al.* 2017).

O polietileno verde (PE Verde) que é um polímero semicristalino e com uma estrutura química relativamente simples. Além disso, o empacotamento da fase cristalina é compacta e impermeável ao oxigênio. Ele é produzido por intermédio da fermentação e destilação do caldo da cana-de-açúcar que gera o etanol, que passa por um processo de desidratação transformando-se em eteno. A estrutura e propriedades do PE verde são equivalentes ao PE proveniente de rota petroquímica e representa uma nova tecnologia, pois ele absorve o dióxido de carbono (CO₂) da atmosfera no ciclo produtivo (Castro, *et al.* 2013; Øiseth, *et al.* 2002; Schlemmer, Andreani e Valadares, 2014; Stark e Matuana, 2004).

O PE é um dos polímeros mais utilizados para aplicações industriais e médicas devido às suas propriedades favoráveis, como baixa densidade, alta flexibilidade, altas resistência à tração e química, além disso, possui facilidade de processamento, é reciclável e de baixo custo. Em consequência, este material tem um grande potencial para ser usado em biomedicina, microeletrônica, indústria automobilística, agricultura e na produção de biocompósitos. No entanto, a baixa energia superficial do polímero, em particular uma baixa

proporção de regiões polares, bem como a falta de grupos funcionais na sua superfície, conduz a uma adesão incompleta e a uma fraca reatividade química (Drnovská, *et al.* 2003; Hana, *et al.* 2015). Contudo, um biomaterial ideal para aplicações médicas deve ser não tóxico, biocompatível e promover interações celulares para o desenvolvimento de tecidos, com propriedades mecânicas e físicas adequadas (Park, *et al.* 2017). Para numerosas aplicações, onde é essencial uma elevada energia superficial, torna-se necessário modificar a superfície dos polímeros. Desta forma, o aumento da energia superficial pode ser realizado por tratamento químico, revestimento com partículas inorgânicas, tratamento com plasma, entre outros. Além disso, a incorporação de cargas particuladas em matrizes poliméricas melhoram algumas propriedades dos polímeros puros (Hana, *et al.* 2015; Swain e Isayev, 2007).

Os biocompósitos são materiais compostos de uma matriz polimérica e um enchimento de partículas minerais naturais ou sintéticas (Célini, Bergaya e Poncin-Epaillard, 2007). A preparação de biocompósitos polímero-argila pode ser realizada de várias maneiras, tais como: polimerização *in situ*, solução e intercalação de fusão. Esta última é a tecnologia alternativa mais viável, no qual utiliza extrusoras que já estão disponíveis nas linhas de produção industrial (Barbosa, *et al.* 2014). Neste trabalho, utilizado-se o método de extrusão de filmes planos para a obtenção dos biocompósitos.

Nos últimos anos, os biocompósitos poliméricos à base de silicatos têm atraído considerável interesse tecnológico e científico, pois, do ponto de vista do reforço, as fibras e cargas com partículas laminadas são mais eficazes (Swain e Isayev, 2007). Além disso, exibem notável melhora nas propriedades mecânicas, condutividade iônica e/ou permeabilidade (Célini, Bergaya e Poncin-Epaillard, 2007). Os silicatos em camadas mais usados nos biocompósitos pertencem à família dos filossilicatos 2:1. Cada camada individual é composta por uma folha octaédrica de alumina-oxigênio-hidrogênio entre duas folhas

tetraédricas idênticas de sílica-oxigênio. A espessura da camada é de cerca de 1 nm e a sua dimensão lateral pode variar de 30 nm a alguns micrômetros, dependendo do tipo de silicato (Célini, Bergaya e Poncin-Epaillard, 2007).

Os minerais argilosos têm muitas aplicações na indústria devido à sua alta área superficial, porosidade, estabilidade térmica, locais ativos específicos e propriedades adsorventes atrativas (Şahin, Kaya e Saka, 2015). Neste trabalho, a carga utilizada foi a argila vermiculita.

A argila vermiculita $(\text{Mg,Ca})_{0.3-0.45} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \{ (\text{Mg,Fe,Al})_3 (\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \}$ é um mineral argiloso barato, amplamente utilizado como enchimento em materiais à prova de fogo, plásticos, tintas e concreto leve. Este mineral filossilicato tem uma estrutura de camada 2:1 e possui cátions para manter a neutralidade elétrica. Os cátions intercadas podem ser substituídos por outros cátions em soluções eletrolíticas concentradas, levando a mudanças na estrutura química da argila vermiculita que a tornam útil na fabricação de diferentes produtos (Drelich, *et al.* 2011). Segundo Drelich (2011), a vermiculita é um material de suporte ideal para carregar metais, como cobre e prata, e preparar materiais antimicrobianos. As regiões de intercadas da vermiculita são carregadas negativamente e preenchidas principalmente com íons de magnésio trocáveis.

A maioria das modificações utilizadas afim de ampliar a adsorção de argilas é preparada em condições que empregam alta temperatura e produtos químicos que aumentam os custos de operação e possui baixa eficiência (Şahin, Kaya e Saka, 2015). Em geral, a argila vermiculita é modificada com sal de alquilamônio, que é hidrofílico e isso facilita sua interação com o polímero (Swain e Isayev, 2007). No entanto, dependendo da aplicação pretendida, podem ser aplicados alguns tratamentos como: tratamentos térmicos, de ataque ácido, funcionalização por moléculas orgânicas, entre outros (Djowe, *et al.* 2013).

Modificações de superfícies de polímeros e biocompósitos por tratamento com plasma são de importância crescente em vários campos tecnológicos, tais como: microeletrônica ou aplicações biomédicas. Isto ocorre devido ao fato de polímeros virgens apresentar baixa adesão, bem como sua baixa molhabilidade, o que provoca vários problemas para algumas aplicações práticas, por exemplo, fraca aderência de tintas de impressão, revestimentos, adesivos e metais à superfície do polímero (Drnovská, *et al.* 2003; Hana, *et al.* 2015).

Recentemente, técnicas de plasma a frio (temperatura inferior a 500 °C) têm recebido atenção especial devido às suas vantagens em comparação com as técnicas tradicionais de modificação, incluindo alta eficiência, operação simples, economia de fontes de energia e não poluição (Şahin, Kaya e Saka, 2015). O plasma é um gás ionizado gerado sob condições controladas de pressão, contendo espécies carregadas e neutras que incluem elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas (Yavuz e Saka, 2013). Desta forma, gases como: o argônio (Ar), o oxigênio (O₂), o hidrogênio (H₂), o nitrogênio (N₂) e o dióxido de carbono (CO₂) são aplicados às superfícies dos materiais (Kaya, *et al.* 2016). O tempo padrão de tratamento com plasma usando métodos de baixa pressão está na faixa de alguns minutos (Hana, *et al.* 2015). Com o tratamento, a hidrofiliabilidade e a molhabilidade dos materiais tratados podem ser aumentadas pela reação de oxidação (Jin, *et al.* 2017).

Dependendo do gás utilizado na geração de plasma e nas condições gerais de tratamento, é possível ativar uma superfície através da inserção de espécies ativas, como hidroxila, carbonila e ácido carboxílico. Durante o tratamento, espécies quimicamente ativas reagem na superfície adsorvente com funções químicas específicas que contribuem para a formação de grupos funcionais na superfície das amostras (Kaya, *et al.* 2016; Şahin, Kaya e Saka, 2015). Em todos esses processos, uma região específica da superfície do material recebe

novas propriedades desejáveis, sem afetar negativamente as propriedades dos materiais constituintes (Yavuz e Saka, 2013).

Segundo Hana *et al.* (2015); Kaya *et al.* (2016) e Şahin, Kaya e Saka (2015), as espécies ativas, como os elétrons de alta energia e os radicais reativos gerados no plasma, podem ativar as camadas moleculares superiores da interface. Além disso, modificações nas argilas aumentam a área de superfície, a capacidade de adsorção e a faixa de aplicabilidade. Em relação aos polímeros, permite o aumento da energia superficial, modificação da dureza, rugosidade e grau de reticulação da camada superficial dos polímeros. No entanto, a superfície submetida ao tratamento, vai diminuindo o efeito do plasma com o tempo, até estabilizar.

Com as pesquisas na literatura e prospecção de resultados, podemos apontar o ineditismo deste trabalho, levando em consideração a aplicação de plasma para o tratamento de superfície de um sistema montado com polietileno verde e argila vermiculita. Em geral, a aplicação desses procedimentos pode levar a melhoria da capacidade de pintura, molhabilidade e aderência dos sistemas. A qualidade das superfícies tratadas depende de alguns fatores, tais como a pressão dentro do reator, a taxa de fluxo dos gases e a potência de descarga (Fukuta, Kaneko e Takahashi, 1986).

Desta forma, neste trabalho foram desenvolvidos biocompósitos na forma de filmes planos de polietileno verde de alta densidade com argila vermiculita em diferentes composições. Os filmes foram tratados por plasma em atmosfera de argônio, hidrogênio e oxigênio, no qual o tempo de exposição aos gases foram variados com 10 minutos e 20 minutos, com ou sem pré-tratamento. Posteriormente, suas propriedades foram avaliadas por ângulo de contato, difração de Raios X, teste de resistência à tração e análise por força atômica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Na produção de um polímero a matéria-prima utilizada é denominada de "monômero", que é uma molécula com apenas um mero. As reações químicas intermoleculares que gera a combinação das moléculas do monômero para a formação de um polímero recebe o nome de "polimerização" (Machado, *et al.* 2007). A organização atômica dos polímeros geralmente é de um extenso número de cadeias moleculares (Lucas, Soares e Monteiro, 2001). Essas longas cadeias moleculares de polímeros estão ligadas entre si por fracas ligações covalentes secundárias, todavia, o entrelaçamento físico existente nas cadeias também colabora para a resistência do polímero (Smith e Hashemi, 2012).

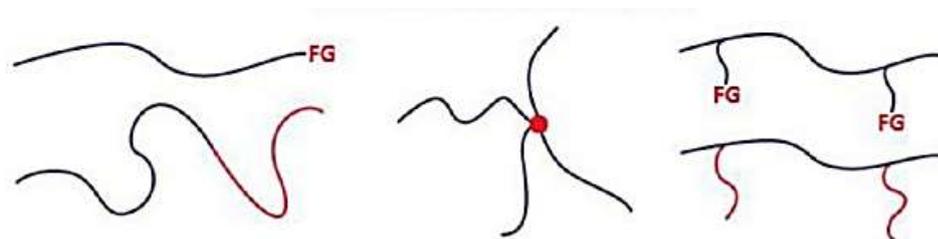
Com relação a origem, os polímeros são divididos em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais foram usados por pesquisadores como ponto de partida para a busca dos polímeros sintéticos (Ramos, 2007). De acordo com Padilha (2000), os polímeros naturais foram usados por milênios e os materiais naturais provenientes de animais ou vegetais, como fibras têxteis, madeira, entre outros são considerados polímeros. Os plásticos modernos, por outro lado, tiveram o seu progresso a partir de 1930.

Em função do seu comportamento térmico, os polímeros classificam-se em termoplásticos e termofixos. Nos termoplásticos, a temperatura influencia diretamente na estrutura dos polímeros, isto é, eles podem ser fundidos e solidificados inúmeras vezes e as suas propriedades fundamentais sofrem poucas variações. Os termofixos, depois de sofrerem o processo de cura, não é possível fundi-los (Manrich, 2005). São exemplos de termoplásticos o Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Politereftalato de Etileno (PET) e o Policloreto de Vinila (PVC) (Spinacé e de Paoli, 2005), como termofixos têm as Resinas Fenólicas, Resinas Epóxi, entre outros (Lodi, 2003).

É evidente a grande diversidade e versatilidade que os polímeros possuem, conseqüentemente, essas características propiciam avanços na tecnologia, economia de energia e outros benefícios para a sociedade através da elaboração de uma gama de produtos (Landim, *et al.* 2016). Os polímeros poliolefinicos, como o PE e o PP são de grande interesse comercial e representam uma importante divisão da família dos plásticos, sendo mais da metade dos polímeros comerciais manufaturados em todo o mundo (Faria, 1986; Chung, 2013).

As poliolefinas funcionais com alto peso molecular e estruturas moleculares bem controladas formam uma morfologia multifásica distinta com forma de separação de microfase hidrofóbica-hidrofílica e propriedades de superfície, algumas poliolefinas funcionais com grupos flexíveis polares (ou iônicos) oferecem excelente mobilidade para polarização, condutividade iônica, etc. Elas apresentam potenciais para poliolefinas em alto valor, aplicações especiais (Chung, 2013). A Figura 1 apresenta a estrutura dessas poliolefinas, como o PE e o PP. As estruturas moleculares possuem grupos funcionais (FG) localizado nas extremidades da corrente, nas cadeias laterais e nos segmentos de bloco / enxerto.

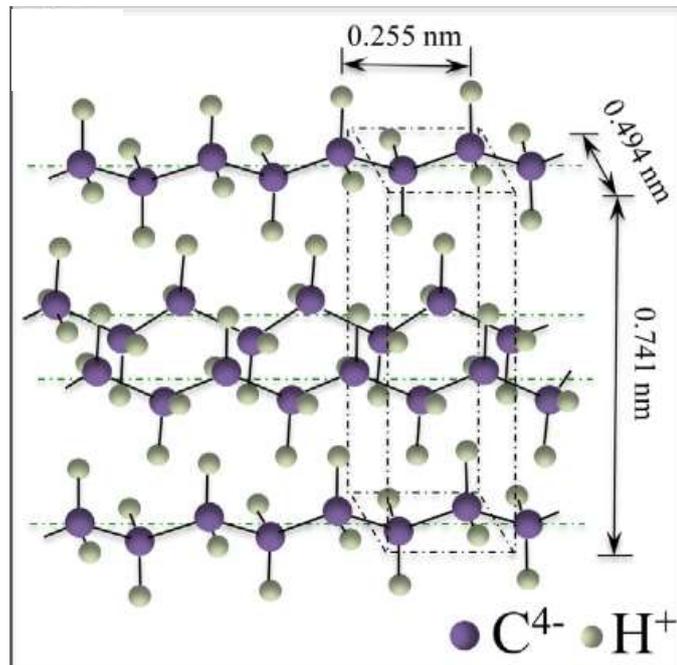
Figura 1. Estrutura das Poliolefinas funcionais.



Fonte: Chung (2013)

Devido à falta de um grupo funcional, as poliolefinas possuem uma baixa propriedade de adesão (Candian, 2007). De acordo com Ciftci *et al.* (2017) as poliolefinas são a base para diversas aplicações, como embalagens, agricultura, eletrônica etc. Embora tenha

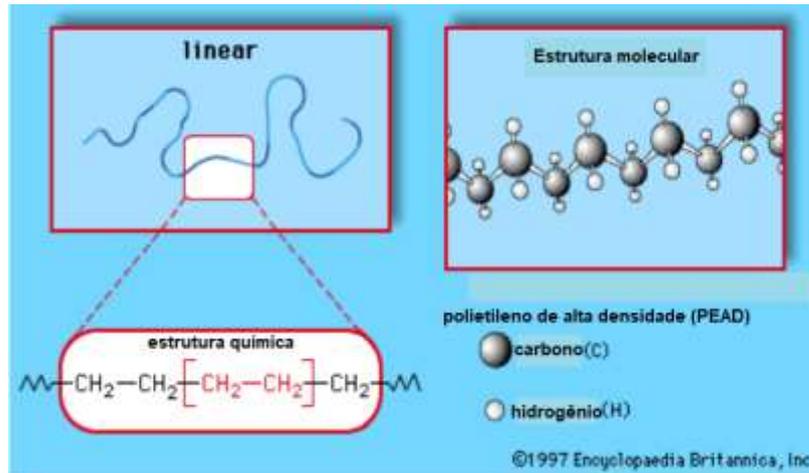
Figura 2. Cadeias numa configuração zig-zague planar (cristalino) do PE.



Fonte: Ancharova *et al.*, 2016; Pezzotti, 2017.

Podem ser produzidos cinco tipos distintos de PE em função das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, como o PE de Baixa Densidade (PEBD), PE de Alta Densidade (PEAD), PE de Baixa Densidade Linear (PELBD), PE de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) e PE de Ultra Baixa Densidade (PEUBD) (Coutinho, *et al.* 2003). A Figura 3 apresenta a microestrutura do HDPE ou PEAD, a capacidade de processamento e as propriedades do produto final dependem fortemente da ramificação do polímero (Shamiri, *et al.* 2014).

Figura 3. Representação da microestrutura do PEAD.



Fonte: Adaptado de Shamiri, *et al.* (2014).

O PE é um polímero muito difundido para aplicações industriais e médicas em razão de boas propriedades, como a baixa densidade, alta flexibilidade e elevada resistência química. Porém, apesar de boas propriedades o PE tem o seu uso limitado devido à sua baixa energia livre de superfície, levando a uma fraca molhabilidade e pouca adesão. Para que o PE tenha uma boa propriedade de adesão, a sua energia livre de superfície deve ser superior ao material em contato. Desta maneira, para um molhamento mais eficiente por um líquido, a energia livre de superfície deve exceder a tensão superficial do líquido (De Geyter, *et al.* 2008).

A diversidade para os produtos de PE está diretamente relacionada com as ramificações presentes nas cadeias, onde elas alteram as propriedades do polímero, como a cristalinidade, densidade, entre outras (Fisch, 2004). Por intermédio do craqueamento da Nafta, resultante do refino do petróleo, obtém-se o Etileno, porém, uma outra forma de alcançá-lo é através do gás natural ou gás de petróleo. Há pouco tempo, no Brasil, o etileno está sendo obtido por meio do etanol de cana-de-açúcar para a produção do PE de fonte 100% renovável, também chamado de PE Verde (Santos, *et al.* 2012).

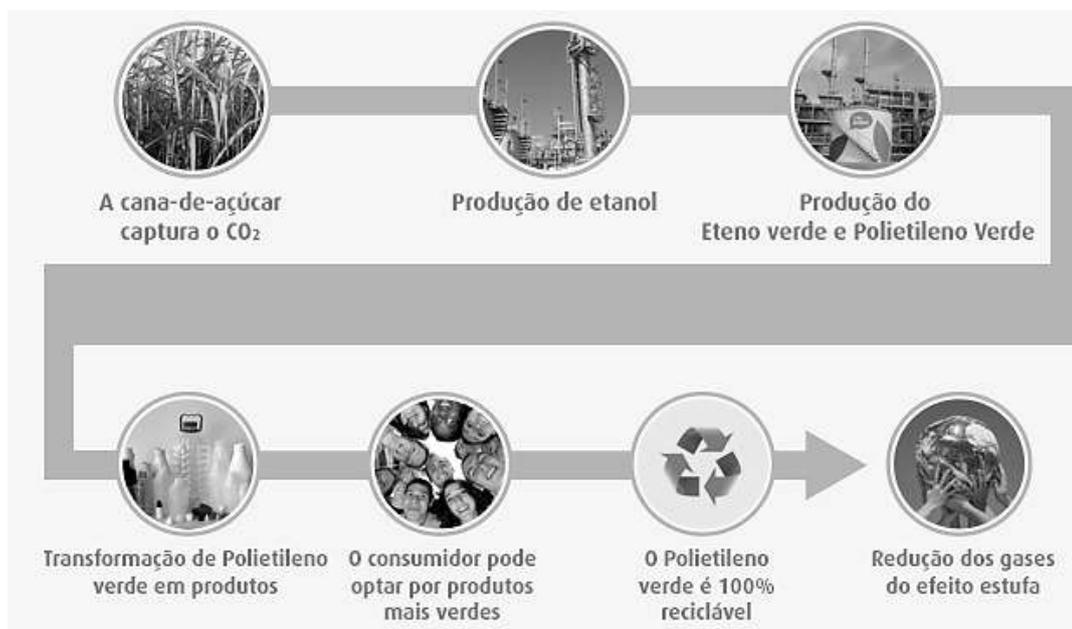
2.1.2 POLIETILENO VERDE (PE VERDE)

Preservar o equilíbrio ecológico tornou-se um grande desafio da indústria do século atual e na procura de uma maior vantagem competitiva, a solução que diversas empresas têm adotado é o desenvolvimento de produtos sustentáveis, que ao longo de todo o seu ciclo de vida, desde a fabricação ao descarte, não prejudicam o meio ambiente (Heinzen *et al.*, 2011).

Em 2007, a Braskem lançou no mercado um produto denominado de "Polímero Verde" sendo a pioneira nesse tipo de polímero (Scholl *et al.*, 2015). No ano de 2010 a Braskem inaugurou a primeira fábrica mundial para a produção de PE Verde, na cidade de Triunfo (RS, Brasil), tendo a capacidade de produção em 200 mil t/ano. Isso é um exemplo da Química Verde, que é uma área que visa empregar apenas as matérias-primas renováveis e cujos métodos de produção diminuam os impactos negativos sobre o meio ambiente, possuindo como um de seus princípios o uso da biomassa (Silva, *et al.* 2014).

O termo "Biopolietileno" também é empregado para referir-se ao PE Verde, que é produzido através da fermentação e destilação do caldo da cana-de-açúcar que gera, a princípio, o etanol. Logo após, o etanol passou por um processo de desidratação obtendo o eteno. A estrutura do PE Verde é similar ao polímero de fonte fóssil, com base no eteno oriundo de rota petroquímica e representa uma nova tecnologia, pois ele absorve o Dióxido de Carbono (CO₂) da atmosfera no ciclo produtivo, bem como diminui o uso de matérias-primas de origem fóssil para a produção dos plásticos (Castro *et al.*, 2013). Na Figura 4 é apresentado o fluxo de Produção de PE Verde do plantio da cana-de-açúcar até a obtenção em produtos (Braskem, 2018).

Figura 4. Fluxo de Produção de PE Verde.



Fonte: Braskem, 2018.

Zambanini *et al.* (2014) citaram alguns aspectos que caracterizam o ponto fraco do processo de produção de PE Verde, como o provável aumento de preços do açúcar e etanol combustível, visto que, o mercado de plásticos também disputará a cana-de-açúcar; a concorrência pelos espaços para plantação que a cana-de-açúcar exercerá nos alimentos, tal como, pela razão do PE Verde não ser biodegradável.

É retirado da atmosfera cerca de 2,5 t de CO₂ para cada t feita de PE Verde, contrariamente, o PE produzido da nafta, que é uma matéria-prima fóssil, libera essa quantidade de CO₂ para a atmosfera. À vista disso, procuram-se alternativas para a diminuição das emissões de CO₂ na atmosfera, e uma solução que está tendo muita notoriedade é a produção de plásticos oriundo de vegetal. Portanto, a produção de PE Verde colabora, consideravelmente, para a atenuação do Efeito Estufa (Brito, Agrawal e Mélo, 2011).

O PE Verde é de origem renovável e suas propriedades são semelhantes com a do PE de origem fóssil. No Brasil a produção de polímeros renováveis ou ainda é baixa, mesmo

com diversas pesquisas existentes com foco no progresso desses polímeros, ou seja, são 200 mil t que diz respeito a 3% do total de plásticos produzidos no país ou 0,06% do total de plásticos produzidos no mundo (Schlemmer, Andreani e Valadares, 2014).

De acordo com Souza, Pessan & Rodolfo (2006) a incorporação de cargas inorgânicas (argilas) em matrizes poliméricas acarreta no material que está sendo estudado uma melhora significativa das propriedades físicas e mecânicas, da resistência térmica e a agentes químicos, assim como, pode viabilizar um material de bom desempenho a um custo inferior. Logo, a adição de diferentes teores de uma argila na matriz de PE Verde contribuirá para a otimização de custos e das propriedades finais dos filmes.

2.2 ARGILAS

As argilas são aplicadas em várias aplicações, sobretudo, na produção de tijolos e telhas (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). As argilas não retratam um tipo de composto químico individual, pois elas admitem um largo conjunto de compostos de granulometria muito fina ($\emptyset < 2 \mu\text{m}$) (Rocha, Suarez e Guimarães, 2014).

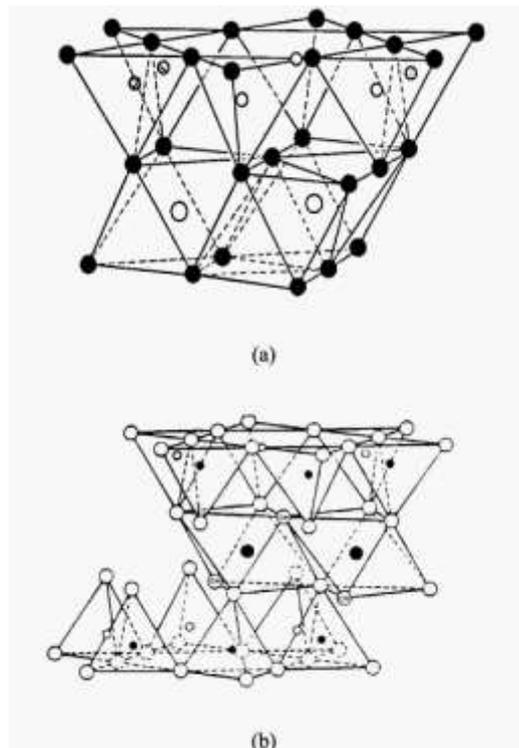
A argila é comumente definida como sendo um material de origem natural, de textura terrosa e possuindo uma granulação fina que quando na presença de H_2O exibe plasticidade (Santos, 1992). São constituídas por minerais chamados de "Argilominerais", que são compostos de Silicatos de Alumínio (Al), Magnésio (Mg) e Ferro (Fe) hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, chamada também de filossilicatos, composto por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais bi e trivalentes (Menezes, Neves & Ferreira, 2014).

As propriedades das argilas fazem com que elas sejam utilizadas em uma extensa série de produtos acabados e o enorme emprego desses materiais também é graças a sua abundância na natureza e por seu manuseamento ser fácil. As argilas exibem como

características a capacidade de adsorção, a aptidão de ser aplicadas para a confecção de peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, suportes catalíticos etc. (Santos *et al.*, 2002).

Existem vários tipos de argilominerais agrupados com base na composição química e na estrutura cristalina, sendo que com relação as estruturas cristalinas as argilas classificam-se em estrutura do tipo 1:1 ou 2:1. Nas estruturas do tipo 1:1 estão os grupos da Caulinita, Serpentinhas e dos argilominerais Ferríferos, já nas estruturas do tipo 2:1 estão os grupos do Talco-Pirofilita, da Paligorsquita (Atapulgota)-Sepiolita, das Micas, Esmectitas e Vermiculitas (Coelho e Santos, 2007). A estrutura de um argilomineral 1:1 e 2:1 é exibida na Figura 5 (Aguiar e Novaes, 2002).

Figura 5. Esquema da camada estrutural básica de uma argila 1:1 (a) e 2:1 (b).



Fonte: Aguiar e Novaes, 2002.

As camadas são nomeadas baseadas na disposição das folhas tetraédricas e octaédricas, onde, um argilomineral do tipo 1:1 possui uma folha tetraédrica e uma folha

octaédrica, e em um argilomineral do tipo 2:1 há duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas (Coelho e Santos, 2007). O uso de algumas técnicas de caracterização, como o DRX e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), propiciam a análise da estrutura atômica das argilas, identificando e classificando-as conforme o seu arranjo no espaço (Tireli, 2011).

Conforme Tjong, Meng & Hay (2002) as argilas são frequentemente empregadas como aditivos para polímeros porque esses materiais são compostos de silicatos em camadas que podem intercalar com as moléculas orgânicas. Os autores explanaram que os silicatos são usados como cargas de reforço para polímeros devido à sua alta razão de aspecto. Baseado nesse conceito, a VMT se enquadra na classe dos silicatos e dispõe de altos valores de área superficial específica (Silva *et al.*, 2010; França *et al.*, 2016), tornando-a uma boa opção para ser usada como carga na matriz de PE Verde com o intuito de reduzir custos de produção e otimizar propriedades mecânicas.

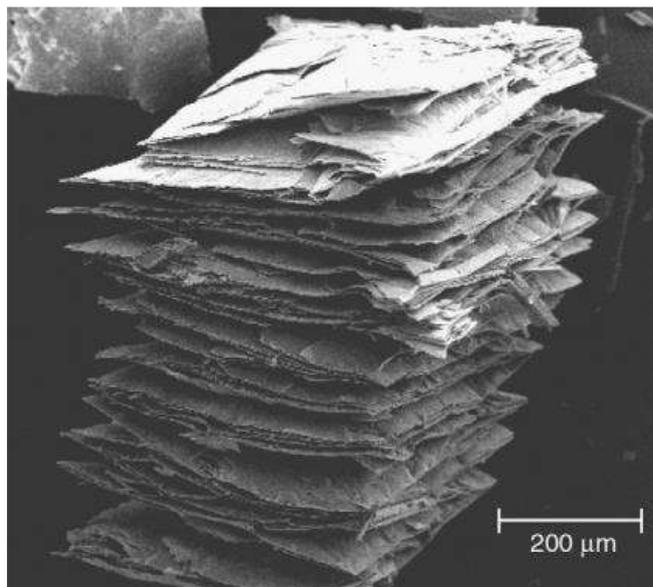
2.2.1 VERMICULITA EXPANDIDA

A argila VMT possui a fórmula molecular $(Mg, Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Ugarte, Sampaio e França, 2008) e a sua estrutura é constituída pela intercalação de folhas tetraédricas e octaédricas (tipo 2:1) (Fernandes e Da Silva, 2014). Assim, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura lamelar e clivagem basal. É comercializada na forma expandida, apresentando baixa massa específica e baixa condutividade térmica, o que a torna atrativa para fabricação de diversos produtos (Bergaya e Lagaly, 2001).

Na estrutura química da VMT existe a presença de camadas de H_2O , que em condições de temperatura entre 650 e 1.000 °C passará a exibir uma propriedade de "Expansão" em virtude da abrupta transformação da H_2O para vapor, isto é, o vapor d'água

realiza pressão nas lamelas causando o seu afastamento. Esse fato é também conhecido como esfoliação e o volume do mineral bruto aumenta em torno de 25 vezes com relação ao volume inicial (França e Luz, 2002). Na Figura 6 é mostrado o MEV de uma amostra de VMT (Marcos, Arango, Rodriguez, 2009).

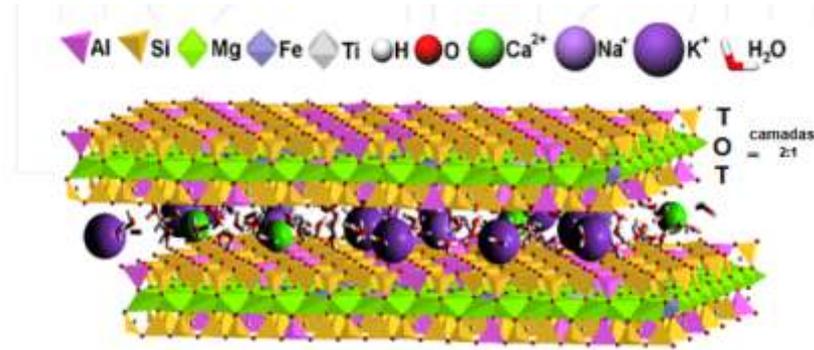
Figura 6. MEV de VMT a 1.000 °C durante 1 min.



Fonte: Marcos, Arango & Rodriguez (2009).

No Brasil os depósitos de VMT de maior relevância estão localizados nos estados da Bahia (BA), Minas Gerais (MG), São Paulo (SP), Piauí (PI) e Paraíba (PB). A composição química da VMT constitui-se de SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , H_2O e FeO . Existem jazidas de VMT em vários países ao redor do mundo, todavia, apenas seis países são responsáveis por aproximadamente 97,5% da produção mundial, a saber: África do Sul, Estados Unidos, Brasil, Zimbábue, Bulgária e Índia (Ugarte, *et al.* 2004; Rashad, 2016). A Figura 7 apresenta a estrutura da vermiculita brasileira, no qual podemos observar a folha octaédrica entre duas tetraédricas (2:1).

Figura 7. Modelo da estrutura da vermiculita brasileira.



Fonte: Valášková & Martynkova (2012).

Os argilominerais podem ser usados para melhorar as propriedades de diferentes materiais poliméricos (Ray e Bousmina, 2005). Segundo Tunney e Detellier (1996) os polímeros podem interagir com a superfície externa dos minerais argilosos, o que torna a adição de VMT na matriz de PE Verde uma alternativa viável, no qual o processamento por extrusão dos sistemas PE Verde/VMT seria favorável por possuir um baixo custo de produção e por permitir a utilização em uma grande variedade de polímeros (Bragança, *et al.* 2007).

As utilizações de minerais de argila são baseadas nas suas características de composição química, carga elétrica, estrutura em camadas, tamanho, inchamento, adsorção, propriedades reológicas, coloidais e plasticidade, podem ser usadas para melhorar as propriedades de materiais poliméricos, tais como a rigidez, tenacidade, estabilidade térmica, barreira e dureza (Paiva, Morales e Díaz, 2008).

As argilas são aplicadas na indústria em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários e adsorventes, agentes descorantes, clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, entre outras (Paiva, Morales e Díaz, 2008).

2.3 EFEITO DO PLASMA SOBRE POLÍMEROS

As propriedades de superfície dos polímeros são determinantes em muitas aplicações industriais, biomédicas e tecnológicas. A superfície polimérica exerce um papel significativo nas propriedades químicas de hidrofobicidade, adesão, resistência à abrasão e biocompatibilidade, por exemplo. É de fundamental interesse empregar um tratamento de modificação superficial de polímero que não comprometa propriedades dependentes do volume (Everhart e Reilley, 1981).

A propriedade de adesão de poliolefinas, como o PE, podem ser elevadas por tratamentos que as alteram quimicamente, como Oxidação por Ácido Crômico; Flambagem; Foto-Oxidação com Luz Visível ou UV; Exposição a Descargas Corona; Enxertia com Monômeros Polares e Exposição a Plasmas, sendo esse último o método de relevância para este estudo, e em todos os métodos acontecem reações que modificam a superfície do PE (Galembeck, 1991).

Uma definição comumente empregada diz que o plasma é um gás ionizado que possui em quantidades iguais pares íons-elétrons, que é possível de ser gerado pelo fornecimento de energia, nas formas térmica ou elétrica, a um sistema contendo gás. A superfície do polímero é modificada por plasma mediante o emprego de uma descarga formada por gases não polimerizáveis (inorgânicos), como o O₂, H₂, Nitrogênio (N₂) entre outros (Santana, 2014).

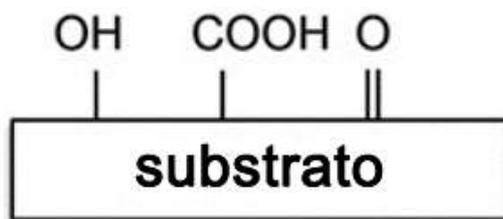
Para que a superfície polimérica seja alterada pelo plasma, isto é, melhorar a sua capacidade de adesão em outros substratos, a superfície pode ser tratada em curtos espaços de tempo. O uso do método por plasma provoca a formação de grupos funcionais contendo o oxigênio, como as hidroxilas, causando na superfície o aumento da propriedade de molhabilidade e adesão de polímeros através da inserção de uma ligação carbonila, ou seja, C=O (Medeiros, 2017).

Espécies ativas constituem, de forma química, o plasma, sendo retratadas por uma variedade de componentes, como partículas excitadas e ionizadas (na forma atômica e molecular), fótons e radicais. Pelo motivo do polímero está contido em um ambiente reativo, na sua superfície ocorrem reações Físico-Químicas que quebram as ligações gerando, desta forma, sítios ativos, grupos polares e produtos resultantes da quebra da cadeia na superfície (Santos, *et al.* 2014).

Quando o Ar é o gás a ser usado para o tratamento superficial (neste estudo utilizado no pré-tratamento) a energia elétrica aplicada pelo reator de plasma faz com que o Ar se dissocie em elétrons, radicais livres, íons, fótons e espécies metaestáveis (excitadas). As ligações covalentes do polímero são quebradas mediante a colisão da superfície do material estudado com os radicais livres e os elétrons criados no plasma. Neste estágio, os radicais livres criados na superfície polimérica podem combinar com o oxigênio para produzir grupos funcionais termodinamicamente estáveis na superfície (Kwon, *et al.* 2006).

Segundo Assis (2010) a comunidade científica tem obtido bons resultados em decorrência do tratamento por plasma sobre as superfícies poliméricas, em que, a maior parte das pesquisas usando esse tratamento é voltada para a funcionalização e no aumento da molhabilidade de superfícies hidrofóbicas. Portanto, o tratamento por plasma é de grande eficiência, pois é capaz de formar grupos funcionais, tais como as carbonilas, hidroxilas e aminas que causam a relação entre a H₂O e o material por meio das ligações de hidrogênio aumentando a capacidade de absorção (Freitas, *et al.* 2006). Os grupos polares tornam as superfícies poliméricas tratadas por plasma mais hidrofílicas em comparação com a superfície não tratada, como demonstrado na Figura 8 (Yang, *et al.* 2009; Yoshida, *et al.* 2013).

Figura 8. Esquema da introdução de grupos funcionais na superfície polimérica mediante o tratamento por plasma.



Fonte: Adaptado de Yoshida *et al.* (2013).

Os diversos grupos polares alcançados logo após o tratamento superficial por plasma são possíveis de serem identificados. Na primeira fase, os hidroperóxidos são criados na superfície do PE, provocando o aumento da energia da superfície polimérica. A decomposição dos hidroperóxidos, na segunda fase, proporciona a formação de radicais hidroxila e alquila especificados por uma elevada reatividade. Por fim, alguns grupos polares são criados na superfície do PE graças a remoção de átomos de hidrogênio de sua cadeia (Sanchis, *et al.* 2006).

Junkar *et al.* (2010) explanaram que a decorrência do envelhecimento da superfície do polímero é a principal desvantagem do tratamento por plasma, visto que, a superfície tende a recuperar para o estado não tratado. Sendo assim, os parâmetros de descarga de plasma devem ser otimizados para conseguir a modificação superficial mais satisfatória. De acordo com Safinia *et al.* (2005) essa desvantagem ocorre por conta que as superfícies que foram modificadas sofrem reestruturação da superfície com o tempo, por efeito da mobilidade da cadeia polimérica nas regiões amorfas, que é impulsionada pela necessidade termodinâmica em reduzir a energia interfacial geral do sistema. Os autores afirmaram que a alta cristalinidade reduz o rearranjo superficial da cadeia polimérica após o tratamento por plasma porque os movimentos de rotação e translação nas moléculas do polímero perto da superfície são restritos diminuindo, deste modo, a taxa de envelhecimento das superfícies tratadas.

Segundo Kostov *et al.* (2010) o uso industrial do tratamento por plasma da superfície do polímero tem se tornado grande e crescente devido a sua capacidade de modificar uniformemente a superfície das amostras tratadas. Vale ressaltar que os mecanismos de ação do plasma são muito complexos, entretanto, os principais efeitos conseguidos da interação plasma-superfície são a limpeza da superfície, ativação e reticulação, bem como, em muitos casos, a combinação desses efeitos. Švorčík *et al.* (2006) relataram que o grau de modificação e a natureza das alterações induzidas dependem da composição da atmosfera ambiente, da energia dos íons plasmáticos, da temperatura ao longo do tratamento e também, da potência de descarga de gás.

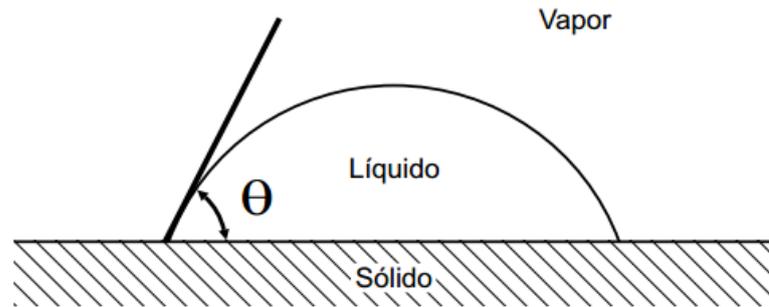
A Literatura retrata que o tratamento por plasma faz a limpeza da superfície do polímero, acarretando na melhora da adesão superficial por intermédio da remoção de contaminantes e camadas moleculares fracas (Gomathi e Neogi, 2009). É muito importante compreender os parâmetros empregados no tratamento por plasma e o seu efeito sobre a modificação da superfície do polímero, para que se possa entender a complexa interação plasma-superfície, e tem crescido o interesse em compreender as correlações das condições operacionais de descarga e a densidade superficial dos grupos formados (Guruvenket, *et al.* 2004; Morent, *et al.* 2011).

2.3.1 ÂNGULO DE CONTATO

De acordo com Wolf *et al.* (2006) a molhabilidade pode ser compreendida como sendo a interação que acontece entre dois fluidos e um sólido. A molhabilidade é a consequência das interações moleculares existentes entre os dois fluidos, a título de exemplo, o líquido e o vapor juntamente com o substrato sólido. É observada uma linha quando o líquido, o vapor e a superfície sólida estão em contato entre si, onde, essa linha é comum para as três fases, sendo chamada de linha de contato. É a partir daí que é determinado a definição

do ângulo de contato (θ), que é o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido, como evidenciado na Figura 9.

Figura 9. Ilustração do θ para uma gota molhante sobre uma superfície sólida.



Fonte: Wolf *et al.* (2006).

O ângulo de contato formado pela interação da gota com a superfície entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação 1, conhecida como equação de Young (Thurston, Clay e Schulte, 2007):

Equação 1. Equação de Young.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

Sendo: γ_{sv} a tensão superficial na interface sólido-vapor; γ_{sl} a tensão superficial na interface sólido-líquido; γ_{lv} a tensão superficial na interface líquido-vapor; θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

Como já mencionado antes, a existência de grupos polares e não polares na superfície influencia diretamente a propriedade de molhabilidade, assim, pode-se indicar que se o líquido molha a superfície do material em ângulos entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ela é apontada como sendo hidrofílica, e hidrofóbica se o ângulo estiver entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (Assis, 2010). Portanto, quando uma gota de água entra em contato com uma superfície hidrofílica ela tende

a se espalhar, ocasionando num θ baixo ou igual a zero. De maneira oposta, a gota será repelida, pois haverá um mínimo contato possível com a superfície, resultando em um θ alto (Ghiggi, 2014). A técnica de determinação do θ é de custo relativamente baixo e, por essa razão, encontra-se facilmente disponível, onde, o método mais empregado é da gota sésil (Vandencasteele e Reniers, 2010; Luz, *et al.* 2012).

2.3.2 TRATAMENTO POR PLASMA DA SUPERFÍCIE DO PE

Lehocký *et al.* (2003) analisaram a modificação superficial do PEAD com Plasma, usando pressão de 0,1-1 Torr e com gases de Ar e O₂. Foi constatado a incorporação de grupos funcionais contendo o oxigênio na superfície do PEAD após o tratamento por plasma, validado através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) através das bandas de C-O (286,5 eV), C=O ou O-C-O (288 eV) e O=C-OH ou O=C-O-C (289,4 eV). Foi constatado um aumento significativo da rugosidade da superfície como resultado do sucesso do tratamento por plasma, da mesma maneira que, um aumento considerável na microdureza superficial após 20 min de tratamento.

Liu *et al.* (2010) utilizaram o tratamento por Ar na superfície do PE de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM). O tratamento por plasma de Ar ocasionou o aumento da molhabilidade superficial por causa da formação de grupos polares (principalmente os grupos carbonila, carboxila e hidroxila) como demonstrado pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A quebra das ligações do tipo C-H e C-C e a produção de radicais livres aconteceram graças ao bombardeio da superfície por elétrons ativos e aos íons no plasma.

Van Deynse *et al.* (2015) modificaram a superfície do PEBD usando um jato de plasma à pressão atmosférica sob atmosfera de Ar, e os autores analisaram a superfície tratada por ângulo de contato da água (molhabilidade) e XPS (composição química). A distância de

tratamento entre o filme (espessura de 0,1 mm) e o capilar do jato de plasma e, também, o tempo de tratamento aplicado, foram as variáveis do trabalho. Observou-se que nas distâncias de tratamento entre 5 e 15 mm, o ângulo de contato pode ser reduzido com mais de 70% dentro de um curto tempo de tratamento. Os resultados de XPS mostraram que essa redução se deve à incorporação de grupos contendo o oxigênio na superfície polimérica, como o grupo O–C–O. Nas distâncias acima de 15 mm, a molhabilidade diminui com o aumento da distância de tratamento.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A matriz polimérica utilizada foi o polietileno (PE) verde de alta densidade de *grade* SGM9450F, de fonte renovável e 100% reciclável, adquirido na Braskem S.A. O PE verde possui densidade (método D 792) de $\rho = 0,952 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez (método D 1238) de 0,33 (190/5) g/10 min. A carga utilizada foi a argila vermiculita (VMT) expandida, fornecida pela Mineração Pedra Lavrada Ltda (Paraíba).

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS FILMES PLANOS

3.2.1 ETAPA DE PRÉ-MISTURA DOS BIOCAMPÓSITOS

Para a preparação das misturas foi utilizada uma extrusora monorosca (L/D=26), modelo AX-16 da AX Plásticos, com perfil de temperatura variando entre 200, 205 e 210 °C para a primeira, segunda e terceira zonas, respectivamente, com velocidade de rosca de 60 rpm. Primeiramente, o PE verde puro foi extrusado sem a presença de vermiculita e depois, foram processados os sistemas incorporando os percentuais em peso de 1, 3 e 6% de VMT na matriz polimérica, formando assim os sistemas apresentados na Tabela 1. Posteriormente, o material obtido da extrusão de cada sistema passou por um micro granulador para ser transformado em *pellets*. A Tabela 1 apresenta a simbologia utilizada para cada composição dos filmes produzidos nesse trabalho.

Tabela 1. Simbologia utilizada para cada composição dos filmes produzidos.

Simbologia utilizada para cada composição		
Símbolo	Polietileno Verde	Argila Vermiculita
PE PURO	100%	0
PE + 1 VMT	99%	1%
PE + 3VMT	97%	3%
PE + 6VMT	94%	6%

3.2.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES PLANOS

Os *pellets* obtidos na etapa de pré-mistura foram secados em estufa a 60 °C durante 24 horas. Em seguida, foram empregados para a preparação dos filmes planos na mesma extrusora descrita anteriormente, porém acoplada com uma matriz plana e rolos cilíndricos de resfriamento. Foram empregadas as seguintes condições de temperaturas, variando entre 205, 210 e 180 °C para a primeira, segunda e terceira zonas, respectivamente, e velocidade de rosca 60 rpm. A Tabela 2 apresenta as condições de operação dos acessórios da extrusora usadas na produção dos filmes planos.

Tabela 2. Condições de operação dos acessórios da extrusora.

Acessórios da extrusora	Velocidade (rpm)
Rolo cilíndrico 1	0,20
Rolo cilíndrico 2	0,14
Puxador	0,28
Bobinador	1,61

3.3 TRATAMENTO DOS FILMES POR PLASMA

Os filmes planos foram recortados na dimensão 14 x 16 cm e, em seguida, para cada composição, foram colocados individualmente sobre uma tela dentro de um reator de fonte contínua marca SDS PLASMA, equipado com bomba de vácuo e fluxímetro para entrada controlada de gases. Foram aplicadas duas condições diferentes, na condição 1, os filmes foram tratados somente sob atmosfera de O₂, no qual foram aplicados dois tempos diferentes de tratamento, a saber: com 10 minutos, denominado tratamento 1 e outro com 20 minutos, tratamento 2, conforme os parâmetros apresentados na Tabela 3. Já para a condição 2, primeiramente, foi realizado o pré-tratamento (*sputtering*) por 20 minutos sob a atmosfera da mistura de Ar e H₂, em seguida, foi aplicado o tratamento em atmosfera de O₂, por 10

minutos e outro por 20 minutos. É importante ressaltar que os tratamentos foram aplicados em ambos os lados de cada filme utilizado.

Tabela 3. Parâmetros dos tratamentos realizados com plasma.

PARÂMETROS DOS TRATAMENTOS REALIZADOS COM PLASMA					
Parâmetros	Condição 1 (C1)		Condição 2 (C2)		
	Tratamento 1 (T1)	Tratamento 2 (T2)	Pré-Tratamento (PT)	Tratamento 1 (T1)	Tratamento 2 (T2)
Gases	O ₂	O ₂	Mistura: Ar e H ₂	O ₂	O ₂
Fluxo (cm ³ /min)	10	10	10	10	10
Pressão (mBar)	0,4	0,4	1,3	0,4	0,4
Temperatura (°C)	até 60	até 60	até 60	até 60	até 60
Tempo (minutos)	10	20	20	10	20

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.4.1 ÂNGULO DE CONTATO (AC)

Para a verificação do ângulo de contato foram cortadas amostras dos filmes nas dimensões de 3 x 1 cm. A molhabilidade da superfície dos filmes foi baseada no método da gota séssil, em que, uma gota de água ultrapura de 16 µL foi introduzida suavemente sobre a superfície. Desta maneira, o ângulo entre a gota e a superfície foi medido por análise de imagem via o *Software* CAM 2008 da KSV *Instruments*. O ângulo de contato foi reportado por meio da média de 20 medidas em cada filme. O ângulo de contato (θ) é o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido.

3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, modelo XRD-6000 da SHIMADZU, pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

(LIMAV/UFPI). O equipamento operou na faixa angular (2θ) entre 1,4 a 45°, utilizando K- α de Cobre como radiação incidente, a tensão empregada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Para o reporte dos resultados, considerou-se a região de 4 a 28°, pois apresenta uma faixa possível de identificar variações na estrutura dos filmes, tanto para o polietileno puro quanto para os filmes dos biocompósitos. Além disto, a faixa de 1,4 a 4° e 28 a 45° não apresentaram resultados relevantes para este trabalho.

3.4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O ensaio de resistência a tração foi realizado em uma Máquina Universal da Emic, modelo DL 1000, com uma célula de carga de 20 kgf, que pertence ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na Paraíba. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D882-02 que trata sobre o Método Padrão de Teste para Propriedades de Tração de Filmes Poliméricos, com resultados médios de 5 corpos de prova nas seguintes condições: amostras com dimensões de 10 cm de comprimento e 1 cm de largura; velocidade do travessão de 50 mm/min e separação das garras de 2,5 cm.

3.4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As análises por microscopia de força atômica e rugosidade foram realizadas através de um microscópio de força atômica da marca Shimadzu modelo SPM-9700, equipado com *software* de operação online. As medidas de rugosidade foram feitas utilizando uma imagem com área 5.00 x 5.00 μm^2 . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais-DEMat/UFRN.

CAPÍTULO 4

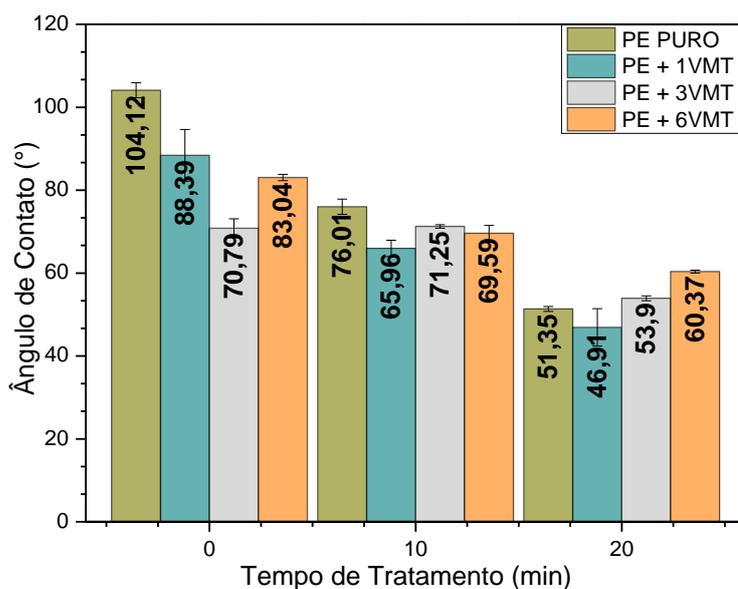
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ÂNGULO DE CONTATO

A molhabilidade é a consequência das interações moleculares existentes entre dois fluidos (Wolf, Santos e Philippi, 2006). Assim, a existência de grupos polares e não polares na superfície influencia diretamente a propriedade de molhabilidade, desta forma, pode-se indicar que se o líquido molha a superfície do material em ângulos entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, neste caso é apontada como sendo hidrofílica, e hidrofóbica se o ângulo estiver entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (Assis, 2010). A Figura 10 apresenta o comportamento da molhabilidade dos filmes de PE PURO e para os filmes com a incorporação de 1, 3 e 6% de vermiculita, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT, respectivamente. No gráfico, o tempo 0 (zero) refere-se aos filmes que não foram tratados com plasma. Já nos tempos de 10 e 20 minutos se referem aos filmes submetidos aos tratamentos 1 e 2, respectivamente, na condição 1.

Figura 10. Ângulo de Contato dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT nas condições de não tratados e tratados por plasma na condição 1.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, foi observado que a superfície do filme de PE PURO não tratado exibiu as características de superfície hidrofóbica, com o ângulo de contato no valor de 104,12°. Já em relação aos biocompósitos não tratados, observou-se que com a incorporação de argila vermiculita na matriz polimérica pura ocorreu uma diminuição do ângulo de contato, pois os filmes PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT apresentaram valores de ângulo de contato iguais a 88,39°, 70,79° e 83,04°, respectivamente. Assim, o filme com PE + 3VMT alcançou o menor valor para o ângulo de contato. Portanto, tornou-se evidente que a adição de argila vermiculita na matriz pura causou uma diminuição do ângulo de contato mesmo sem o emprego do tratamento por plasma de O₂. Essa redução do ângulo de contato foi devido a adição da argila vermiculita, mantendo seu caráter hidrofílico. Gomes, Visconte e Pacheco (2010) relataram sobre a hidrofiliabilidade dos silicatos naturais que tornam difícil a interação e a capacidade de mistura com polímeros apolares, como o PE, sendo necessário algum tipo de organofilização para facilitar essa compatibilização do polímero com o silicato. Schrader e Yariv (1990) indicaram que o verdadeiro ângulo de contato da água na argila vermiculita é zero, classificando-a como completamente hidrofílica, esta alta molhabilidade está relacionada às cargas negativas transportadas na vermiculita, como substituições nas redes tetraédricas e octaédricas. Ainda segundo os autores, pode-se esperar que a água seja atraída para tal superfície pelas capacidades de hidratação, envolvendo a atração íon-dipolo, dos íons envolvidos.

Por outro lado, com a aplicação do tratamento 1 na superfície do filme de PE PURO ocorreu uma alteração na superfície característica de hidrofóbica para hidrofílica, já que houve uma redução acentuada no ângulo de contato de 104,12° para 76,01°. Quando aplicado o tratamento 2, o ângulo de contato do PE PURO diminuiu para 51,35°, redução

mais acentuada com o maior tempo de exposição ao plasma. De Geyter, Morent e Leys (2008) verificaram que a energia livre de superfície do PE aumenta em função do tempo de tratamento por plasma, de forma que o ângulo de contato diminuirá e essa redução está associada a superfícies sólidas com alta energia livre, pois a água que possui alta tensão superficial se espalha com baixo ângulo de contato nessas superfícies. Também, segundo Wang, Li e Wang (2012) o aumento das moléculas polares na superfície do PE pode provocar a redução do ângulo de contato. De forma semelhante, Macêdo *et al.* (2012) investigaram que a molhabilidade é alterada pela presença de grupos polares e não polares da superfície, deste modo, a diminuição do ângulo de contato é um indicativo do incremento de grupos hidrofílicos na superfície.

De forma equivalente, para a composição PE + 1VMT, verificou-se uma redução no ângulo de contato do filme sem tratamento de 88,39° para 65,96° após o tratamento 1, da mesma forma quando aplicado o tratamento 2, o ângulo de contato reduz para 46,91°. Já para a composição de PE + 6VMT, ocorreram reduções mais moderadas, pois com a aplicação de tratamento 1, o ângulo de contato reduziu de 83,04° para 69,59° e com aplicação de tratamento 2 reduziu para 60,37°. Entretanto, os filmes de PE + 3VMT a aplicação do tratamento 1 não apresentaram alteração significativa no ângulo de contato, porém, com a aplicação do tratamento 2, houve uma redução para 53,9° no ângulo de contato.

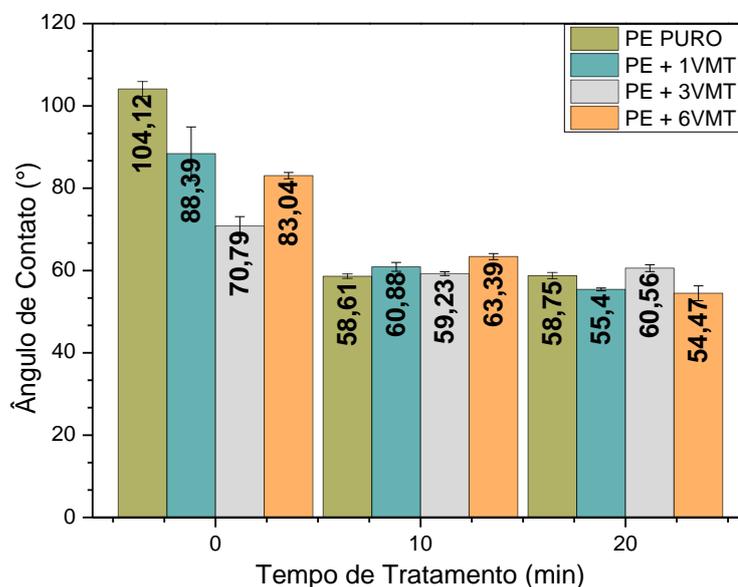
Em geral, o ângulo de contato foi reduzido com a aplicação de plasma de O₂, isto ocorreu devido a inserção de espécies oxigenadas após o tratamento por plasma de O₂ aumentando, desta forma, a molhabilidade da superfície dos filmes (Mao, *et al.* 2014). De forma complementar, Le e Hsu (2010) afirmaram que a duração do tratamento afeta claramente o ângulo de contato e/ou molhamento na superfície do material, de forma que o tratamento mais longo leva a um menor ângulo de contato. No entanto, os valores dos ângulos

de contato não são estáveis e variam com o tempo até estabilizarem. Em conformidade com os autores, os filmes de PE PURO e dos biocompósitos que foram tratados por plasma durante 20 minutos mostraram os menores valores do ângulo de contato.

O O_2 é provavelmente o gás de processo mais utilizado para a modificação superficial de polímeros tratados por plasma. Por consequência, ocorreu a incorporação de grupos polares na superfície do polímero melhorando, desta maneira, a molhabilidade (Øiseth, *et al.* 2002). De acordo com Ataefard *et al.* (2008) o tratamento por plasma é amplamente utilizado para melhorar a adesão de filmes poliméricos, embora os mecanismos de tais processos permaneçam não totalmente compreendidos.

A Figura 11 apresenta o comportamento da molhabilidade dos filmes de PE PURO e para os filmes com a incorporação de 1, 3 e 6% de vermiculita, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT, respectivamente. No gráfico, o tempo 0 refere-se aos filmes que não foram tratados com plasma. Já o tempo de 10 e 20 minutos se referem aos filmes submetidos aos tratamentos 1 e 2, respectivamente, na condição 2.

Figura 11. Ângulo de Contato dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT nas condições de não tratados e tratados por plasma na condição 2.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, observou-se que ocorreu uma redução progressiva dos valores do ângulo de contato em função do aumento do tempo de exposição ao plasma, esta diminuição está relacionada ao pré-tratamento aplicado. Assim, com 10 minutos de tratamento foi aferido que o tratamento apresentou grande eficiência nos resultados. No entanto, de forma geral, pode-se perceber com 20 minutos pouca alteração quando comparado ao tratamento com 10 minutos. Esta afirmação fica mais evidente quando apresentados os valores do ângulo de contato para o PE PURO, pois sem tratamento, apresentou um ângulo de contato de 104,12° e após o tratamento 1 reduziu para 58,61°, já quando aplicado o tratamento 2, o ângulo de contato ficou estável em 58,75°, valor muito próximo ao anterior, dentro do desvio padrão considerado. Uma possível explicação para estes valores equivalentes, pode estar relacionada ao maior tempo de exposição ao plasma, devido a aplicação do pré-tratamento. Este fator pode ter saturado a superfície dos filmes já com 10 minutos de tratamento somado aos 20

minutos de pré-tratamento (total exposto ao plasma com tratamento PT+T1, 30 minutos). Desta forma, quando aplicado 20 minutos de tratamento (PT+T2 = 40 minutos), possivelmente, a superfície já está totalmente ativada. Vale ressaltar que os tratamentos foram aplicados em ambos os lados das amostras.

Em relação aos biocompósitos, quando aplicado tratamento 1, o ângulo de contato do PE + 1VMT é reduzido de 88,39° para 60,88°, quando considerado a aplicação do tratamento 2, o ângulo de contato é reduzido para 55,4°. De forma semelhante, o PE + 6VMT foi reduzido de 83,04° para 63,39°, após o tratamento 1 e quando aplicado o tratamento 2, o ângulo de contato foi reduzido para 54,47°. No entanto, o PE + 3VMT apresentou comportamento diferente, pois com a aplicação do tratamento 1, o ângulo de contato reduziu de 70,79° para 59,23° e após a aplicação do tratamento 2, o ângulo de contato ficou praticamente inalterado dentro do desvio encontrado, tendência semelhante ao filme de PE PURO. Estes resultados, com reduções significativas quando utilizado a argila vermiculita, podem estar relacionados a modificação nas intercamadas da argila, pois segundo resultados obtidos por Valdre *et al.* (2007), após tratamento de argila vermiculita com plasma de argônio e hidrogênio em temperatura ambiente, os autores concluíram que os gases do plasma induzem várias modificações na camada da argila. Isto porque as análises químicas realizadas evidenciaram uma redução significativa no conteúdo de cátions na intercamada, especialmente para as amostras tratadas com hidrogênio.

No entanto, Pascu, Vasile e Gheorghiu (2003) afirmaram que o Ar é um gás inerte e, portanto, não há possibilidade de reações químicas entre este e a superfície orgânica. Desta maneira, a principal consequência do tratamento por plasma de Ar é a transferência de energia das espécies de plasma para a superfície polimérica, em contrapartida, Pelagade *et al.* (2012), relataram que a exposição do filme à descarga de Ar é suficiente para quebrar ligações

químicas C–C e C–H, deixando radicais livres na superfície ou perto dela. Já em relação a utilização do gás H₂, provavelmente ele tenha atuado também na formação de espécies reativas, como mencionado por Macedo *et al.* (2011) quando aplicaram plasma de H₂ em membranas de quitosana para fins biomédicos, no trabalho foi verificado a formação de sítios ativos na superfície modificando a rugosidade, textura e o grau de molhabilidade.

Em relação ao tratamento dos filmes na condição 2, o pré-tratamento juntamente com o tratamento 1, confere uma redução expressiva no ângulo de contato dos filmes. Se comparado com a condição 1, a redução do ângulo de contato é mais acentuada, principalmente para o PE PURO. A aplicação do pré-tratamento provoca uma forte reatividade da superfície das amostras e em consequência, ocorre forte redução do ângulo de contato. Este processo ocorre porque a mistura de gases faz com que os íons plasmáticos sejam acelerados em direção à superfície do polímero, proporcionando a maior reatividade da superfície exposta, ainda segundo Pascu, Vasile e Gheorghiu (2003) este fato é possível devido ao rompimento das diferentes ligações e posterior formação de radicais livres. Depois que as amostras são retiradas do reator de plasma, ocorre uma reação do oxigênio da atmosfera com os radicais livres da superfície das amostras, desta forma, a funcionalização da superfície é obtida.

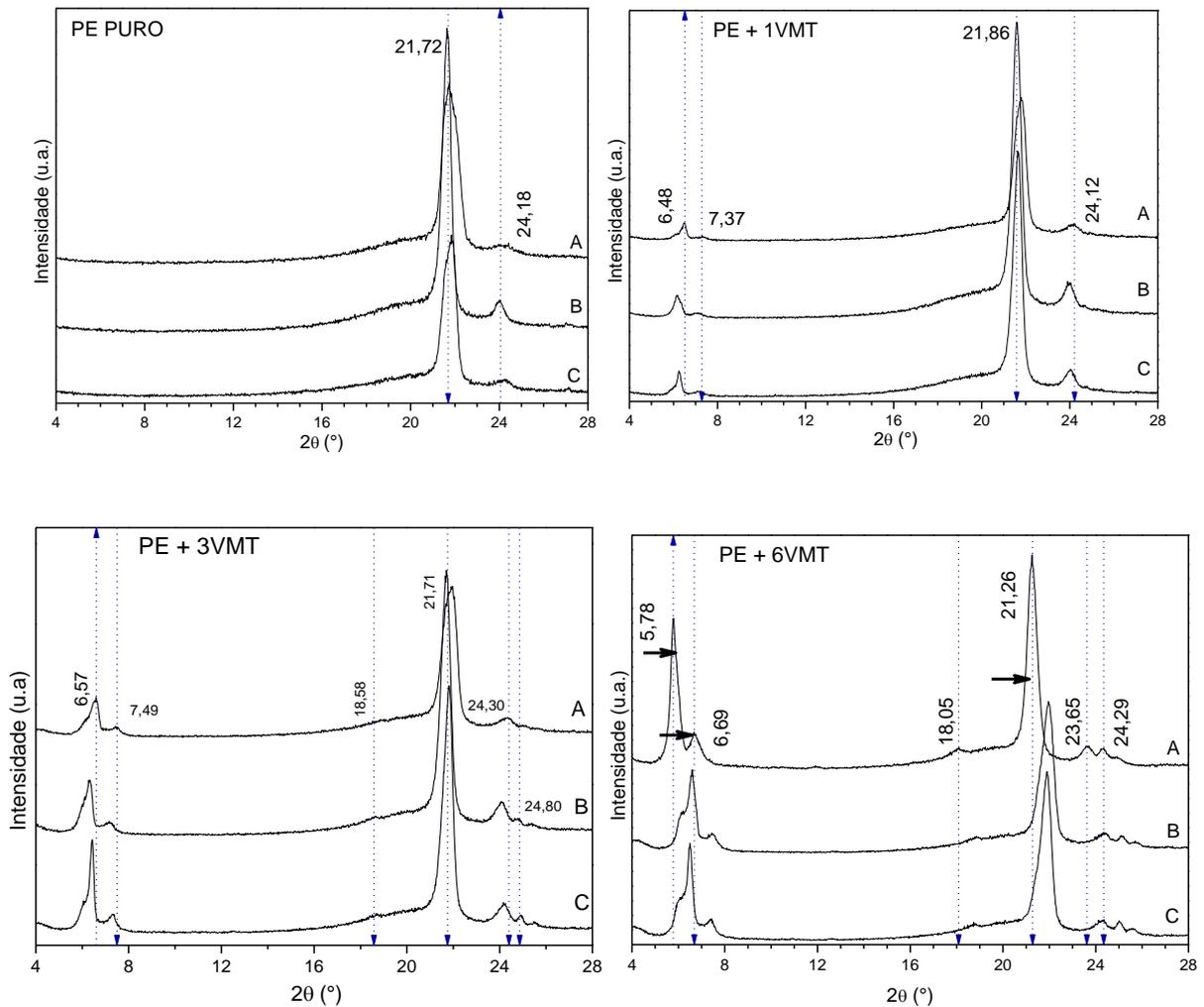
A partir dos resultados de molhabilidade apresentados, é possível atestar que a adição de argila e os tratamentos aplicados aumentaram a molhabilidade dos filmes. As amostras de PE PURO, PE + 1VMT e PE + 3VMT apresentaram as maiores reduções do ângulo de contato quando foram tratadas apenas com oxigênio durante 20 minutos, já a amostra com maior teor de argila, PE + 6VMT apresentou sua maior redução quando aplicado o pré-tratamento com argônio e hidrogênio e posterior tratamento com oxigênio por 20 minutos. Estes resultados evidenciaram a eficiência do maior tempo de exposição ao plasma

de oxigênio para as amostras, nos quais são obtidos melhores resultados. Por fim, a funcionalização da superfície dos filmes pela formação de radicais livres é muito importante para o PE, por não possui grupos contendo oxigênio na sua composição química (Prat, Shi e Clouet, 1997).

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 12 apresenta os difratogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT não tratados e tratados aplicando tratamentos 1 e 2, para a condição 1.

Figura 12. Difratogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT não tratados (A), tratados com 10 minutos (B) e com 20 minutos (C) sob a condição 1.



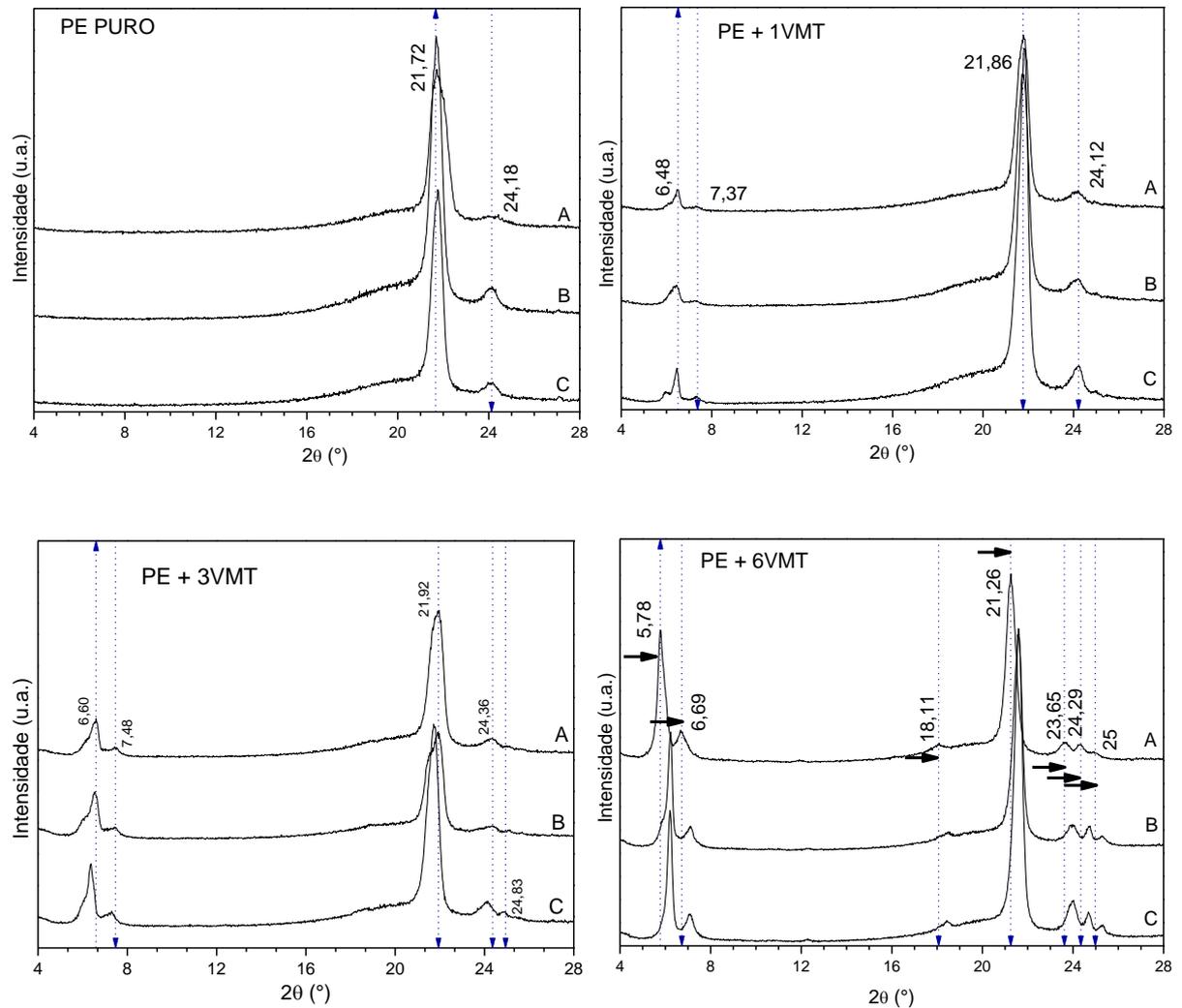
Fonte: Próprio autor.

A partir dos espectros obtidos para o PE PURO foi possível observar alguns picos característicos do polímero em 2θ próximo a $21,72^\circ$ e $24,18^\circ$. Estes picos de difração são característicos da estrutura ortorrômbica do PE, que representam os planos de reflexão (110) e (200), respectivamente (Mahmoud, *et al.* 2018; Wei e Bai, 2015). Ao aplicar os tratamentos com plasma de O_2 não foi possível observar alterações significativas na estrutura do material. Desta forma, considerando os resultados de molhabilidade que identificou a hidrofobicidade do PE com a aplicação de plasma, pode-se afirmar que as alterações para o PE PURO ocorreram apenas na superfície do material, assim, a estrutura dos filmes foram conservadas.

Com a inserção da argila vermiculita, surgiram novos picos característicos da mesma em 2θ iguais ou próximos a $6,48^\circ$ e $7,37^\circ$, $18,05^\circ$ e $24,29^\circ$ (Fernandes e Da Silva, 2014; Ugarte, *et al.* 2004). De forma que, com o maior teor de vermiculita aplicado, aumentou a intensidade desses picos, indicando a presença da carga na estrutura do material. Ao aplicar os tratamentos com plasma de O_2 , foi observado pequenos deslocamentos dos picos atribuídos à carga utilizada. Também foi verificado que os maiores deslocamentos ocorreram para as amostras que apresentaram maior teor de vermiculita, ou seja, mais significativo para a composição PE + 6VMT. Estes deslocamentos podem indicar que ocorreu alguma alteração na estrutura do plano cristalográfico do biocompósito com 6% de argila vermiculita.

A Figura 13 apresenta os difratogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT não tratados e tratados aplicando tratamentos 1 e 2, sob a condição 2.

Figura 13. Difratogramas dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT não tratados (A), tratados com 10 minutos (B) e com 20 minutos (C), sob a condição 2.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas do PE PURO indicaram que, apesar do acréscimo do pré-tratamento, os tratamentos com a condição 2 não provocaram alterações significativas na estrutura do PE PURO, resultado semelhante a encontrada para a condição 1. Assim, é possível afirmar que as modificações ocorreram apenas na superfície do PE PURO.

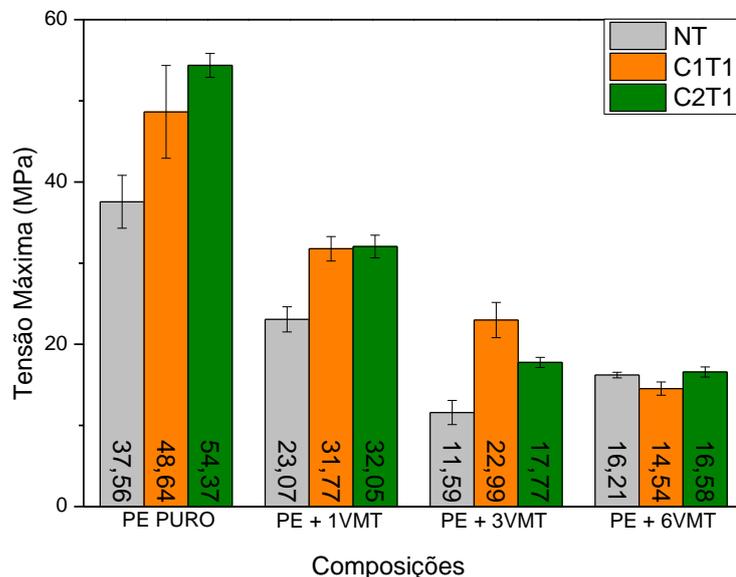
Já para os biocompósitos, é possível observar picos característicos da argila vermiculita, em aproximadamente $6,48^\circ$, $7,37^\circ$ e os que surgiram ou se intensificaram devido

ao maior teor de vermiculita em 18,11°, 24,83° e 25°. Assim, com a aplicação dos tratamentos na condição 2, ocorreram pequenos deslocamentos desses picos, em comparação à condição 1, pode-se afirmar que foi de forma mais discreta. Porém, de forma similar aos tratamentos anteriores, os deslocamentos são maiores quando o teor de vermiculita aumenta.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

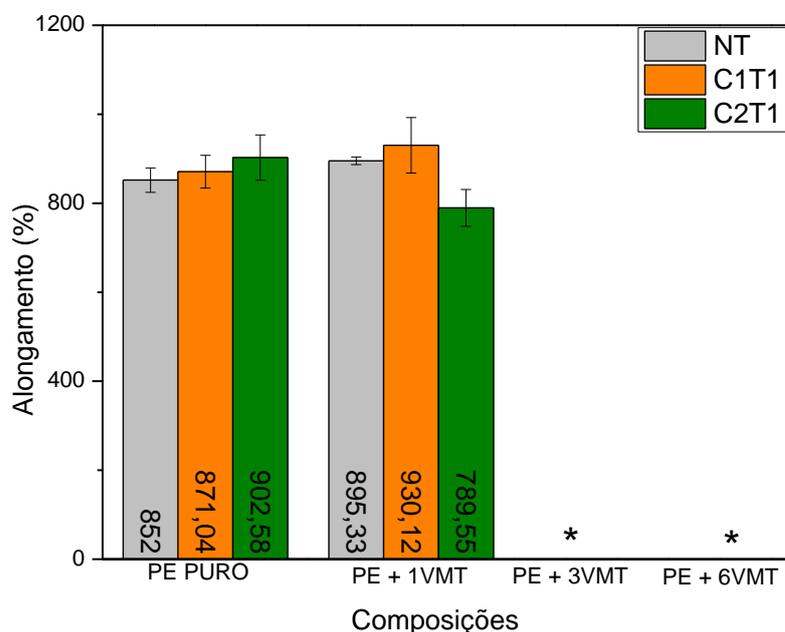
As Figuras 14 e 15 apresentam os valores das propriedades de tensão máxima (MPa) e alongamento (%) para as propriedades mecânicas dos filmes de PE PURO, PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT não tratados (NT) e os tratados aplicando a condição 1 (C1) e a condição 2 (C2) durante 10 minutos (T1), correspondem no gráfico a C1T1 e C2T1, respectivamente.

Figura 14. Valores médios das propriedades de tensão máxima (MPa).



Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Valores médios das propriedades de alongamento (%). * Resultados de alongamento que não foram capturados pela máquina de ensaio.



Fonte: Próprio autor.

Em relação a propriedade de tensão máxima, foi possível observar que o PE PURO sem tratamento apresentou o valor de 37,56 MPa, porém os sistemas utilizando a argila vermiculita exibiu uma redução significativa para essa propriedade, com destaque para a composição de PE + 3VMT que apresentou tensão máxima de 11,59 MPa. Esses resultados podem estar relacionados a redução da ductilidade e ao comportamento frágil do material quando adicionada a carga inorgânica. Almansoori, Majewski e Rodenburg (2017) relataram que a incorporação da argila rígida fortalece o polímero da matriz, mas também leva a uma redução da ductilidade e possível modo de fratura frágil. Acrescentaram ainda que, a fraca interação entre a argila inorgânica e o polímero orgânico não é suficiente para resistir a uma força axial. Desta forma, a diminuição da tensão máxima nas amostras está relacionada à fraca interação do polímero com a carga utilizada.

Com a aplicação dos tratamentos, houve um acréscimo nos valores de resistência mecânica. O PE PURO apresentou a tensão máxima de 54,37 MPa após aplicação do tratamento C2T1, este foi o maior valor entre todas as composições, independentemente do tratamento realizado. Entre os biocompósitos, o PE + 1VMT foi o que apresentou os maiores valores, 31,77 e 32,05 MPa para C1T1 e C2T1, respectivamente. Já a composição PE + 6 VMT apresentou o menor valor de tensão máxima, ou seja, com o maior teor de argila no PE sua resistência à tração foi reduzida. Outra característica destacada está relacionada a inserção do pré-tratamento, com posterior tratamento com oxigênio tornando o material com maior tempo de exposição ao plasma, este fator provocou um aumento na resistência a tração que o material pode suportar.

O comportamento de tensão máxima para o PE + 1VMT de forma semelhante ao PE PURO aumentou com os tratamentos aplicados, principalmente para a condição 2, e a diferença para o tratamento 1 é praticamente insignificante em relação a essa propriedade. Já para o PE + 3VMT apresentou maior valor de tensão máxima para o tratamento apenas com O₂, com a aplicação da condição 2 o aumento foi mais discreto. Quanto a composição de PE + 6VMT, foi averiguado que ocorreu uma tendência de diminuição da tensão máxima que o material suporta, principalmente com a aplicação da condição 2, essa tendência está relacionada ao maior teor de argila vermiculita aplicada que pode provocar uma maior quantidade de concentradores de tensão no biocompósito.

Quanto ao alongamento, foi possível verificar uma pequena alteração nas propriedades do PE PURO e do PE + 1VMT após os tratamentos. Desta forma, o alongamento do PE PURO aumenta quando aplicado a condição 1 e se tornou maior ainda com a aplicação da condição 2. No entanto, quando utilizado o PE + 1VMT, ocorreu o inverso, pois exibiu uma diminuição do alongamento com a condição 2. A redução desse

alongamento pode estar relacionada a maior restrição no movimento de cadeias poliméricas provocada pela presença de partículas da argila vermiculita no polietileno e também pelo surgimento de aglomerados devido ao processamento dos filmes (Chen, *et al.* 2015). Segundo Essabir *et al.* (2016) a incorporação de partículas de argila a uma matriz polimérica tende a aumentar a rigidez do sistema.

As modificações das propriedades mecânicas ocasionadas pelo tratamento por plasma através da aplicação do plasma nas condições 1 e 2, foram resultantes da exposição da superfície polimérica ao tratamento por plasma. Neste processo, os constituintes do plasma interagem com as cadeias poliméricas na superfície, e como resultado de processos complexos que ocorrem na superfície, nota-se uma quebra de ligações de carbono-hidrogênio na superfície polimérica, e conseqüentemente, provocam alterações nas propriedades mecânicas dos materiais (Chan, Ko e Hiraoka, 1996).

Os valores do alongamento para PE + 3VMT e PE + 6VMT não foram capturados pelo equipamento de ensaio.

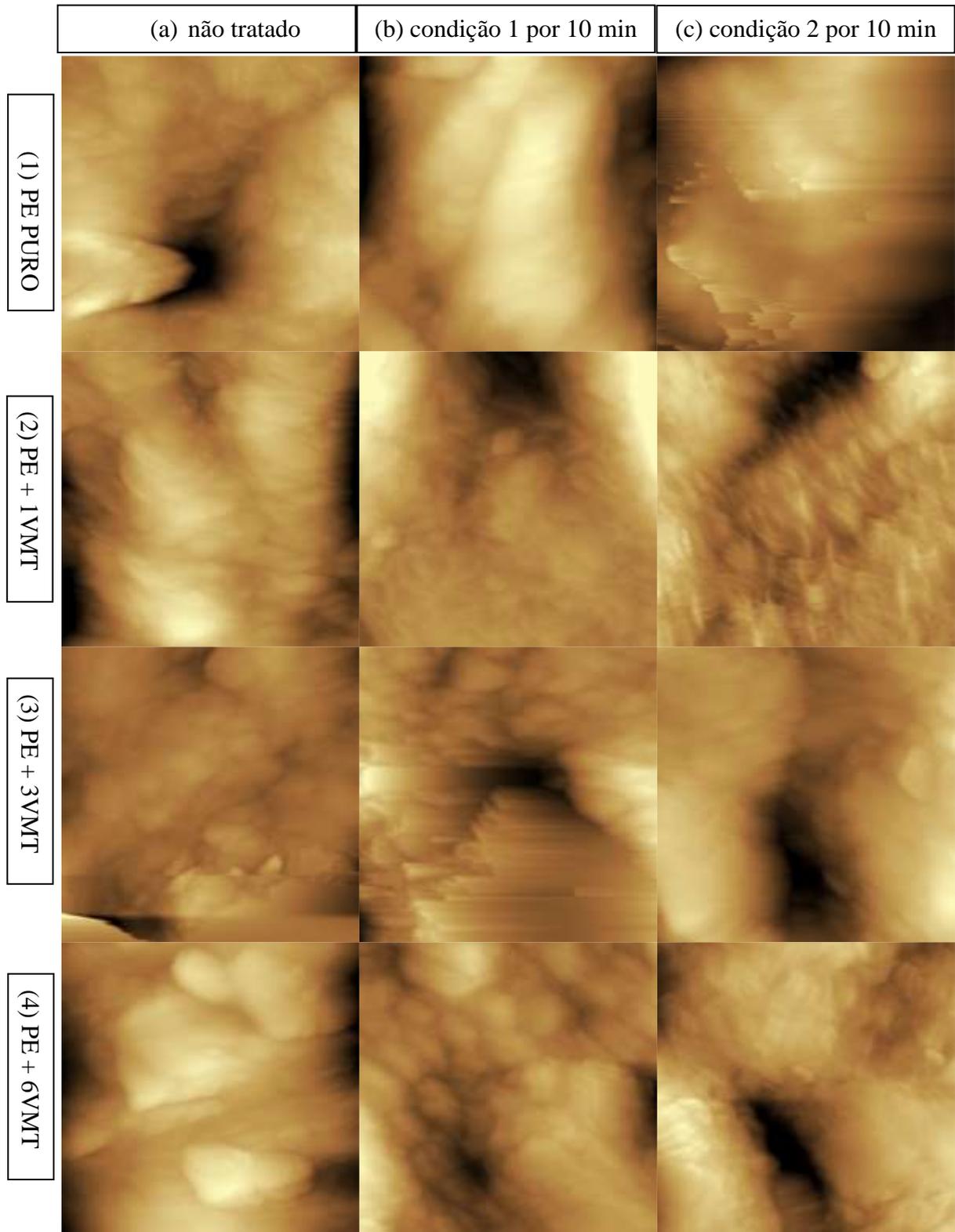
4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A morfologia superficial é um aspecto importante para explicar o comportamento de adesão das amostras, pois influencia na interação com líquidos em contato, ou então para a rugosidade superficial de filmes finos depositados sobre o mesmo. Em literaturas anteriores, numerosas evidências experimentais provaram que a morfologia da superfície dos filmes de poliolefinas se tornou mais rugosa após o tratamento com plasma (Lei, *et al.* 2014). Desta forma, as análises por força atômica indicaram essa mesma tendência de aumento da rugosidade. A Figura 16 apresenta as imagens AFM das amostras dos filmes de PE PURO,

PE + 1VMT, PE + 3VMT e PE + 6VMT indicando a morfologia da superfície bidimensional dos filmes antes e depois da modificação.

A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade média (Ra) e o respectivo desvio quadrático médio (Rq) para cada uma das amostras. O valor de Ra representa a média das irregularidades na direção perpendicular à superfície da amostra.

Figura 16. Imagem AFM do (1) PE PURO, (2) PE + 1VMT, (3) PE + 3VMT e (4) PE + 6VMT, (a) não tratados, (b) tratados na condição 1 e (c) na condição 2 por 10 minutos.



Fonte: próprio autor.

Tabela 4. Valores de rugosidade média (Ra) e o desvio quadrático médio (Rq) referente aos resultados de AFM para cada uma das amostras da Figura 16.

Amostras	Ra (nm)	Rq (nm)
1.a	82.703	97.227
1.b	96.600	125.634
1.c	112.128	137.913
2.a	52.257	68.844
2.b	63.451	80.317
2.c	90.007	132.489
3.a	36.311	49.732
3.b	46.166	61.699
3.c	104.906	129.231
4.a	61.947	78.759
4.b	75.460	93.901
4.c	139.879	168.693

Fonte: próprio autor.

Das imagens AFM e dos valores de rugosidades encontrados, podemos perceber que houve significativa alteração na morfologia da superfície causados pelos tratamentos aplicados. As imagens indicaram a presença de algumas cavidades escuras e depressões nas amostras, oriundas do processamento e também dos tratamentos, a parte mais clara indica superfícies mais elevadas. Em geral, em relação aos filmes não tratados, o PE PURO apresentou maior rugosidade que os filmes com argila. No entanto, com a aplicação do plasma, houve um aumento na rugosidade de todas as amostras.

Nos filmes contendo argila, é possível identificar alguns contornos referentes aos aglomerados de argila, porém não uniformes. O filme de PE + 6VMT tratado na condição 2 foi o que apresentou maior rugosidade, seguido do PE PURO tratado na mesma condição. Estruturas nodulares com vales e picos mais distintos apareceram na superfície dos filmes indicando maior rugosidade. Assim, o valor médio da rugosidade da superfície do filme tratado pelo plasma apresentou um grande aumento em comparação com os filmes não tratados.

Segundo Popelka *et al.* (2014) em seus estudos utilizando o PE de baixa densidade, verificou que o aumento da rugosidade nas amostras é resultado das mudanças na superfície dos processos de funcionalização e ablação. Assim, a modificação leva a um aumento no valor de Ra. No entanto, se o objetivo for aumentar a polaridade e biocompatibilidade da superfície, o tratamento com plasma leva à criação de diferentes grupos funcionais polares e radicais livres na superfície.

O processo de ablação é causado pelo bombardeamento contínuo de espécies de plasma na superfície do filme polimérico, resultando na remoção de ambas as camadas moleculares e resíduos orgânicos. O processo de gravação pode melhorar a rugosidade da superfície dos materiais que facilitam a melhoria da adesividade da superfície modificada, bem como auxilia no número de ligação química entre os revestimentos de superfície e substratos (Pandiyaraj, *et al.* 2016).

As mudanças na morfologia das amostras, com aumento da rugosidade influenciaram diretamente no ângulo de contato e na resistência do material, assim com a maior rugosidade ocorreu uma diminuição do ângulo de contato e aumentou a resistência mecânica dos filmes. Além disso, Segundo Pandiyaraj *et al.* (2016) é significativo para os processos de espalhamento, molhamento, penetração de líquidos e adesão, pois o molhamento é governado pela interação intermolecular entre a superfície dos materiais e o líquido. Desta forma, a hidrofobicidade do material depende da natureza química dos grupos funcionais energeticamente favorecidos na superfície dos materiais poliméricos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

- A partir do que foi apresentado neste trabalho, é possível concluir que os principais objetivos foram alcançados, pois os filmes de PE PURO e os biocompósitos com 1, 3 e 6% com argila vermiculita foram obtidos por extrusão plana e foram tratados com plasma em duas condições, a primeira apenas aplicando atmosfera de oxigênio e a segunda foi aplicado um pré-tratamento com atmosfera de argônio e hidrogênio, com posterior aplicação de oxigênio.
- Após as análises de ângulo de contato, foi observado que o PE PURO não tratado exibiu as características de superfície hidrofóbica, porém com a incorporação de argila vermiculita na matriz polimérica pura ocorreu uma diminuição do ângulo de contato, tornando-se uma superfície hidrofílica. De forma geral, o valor do ângulo de contato foi reduzido com a aplicação de plasma de O₂, devido a inserção de espécies oxigenadas após o tratamento por plasma de O₂. Em relação a aplicação da condição 2, percebeu-se que com 20 minutos houve pouca alteração quando comparado ao tratamento por 10 minutos, e isto pode estar relacionado ao maior tempo de exposição ao plasma que pode ter saturado a superfície do PE já com 10 minutos de tratamento.
- Por DRX, foi possível observar que os difratogramas não apresentaram alterações significativas com a aplicação do plasma, no entanto, ocorreram pequenos deslocamentos dos picos para as composições com 6% de vermiculita, tanto para a condição 1 quanto para a condição 2, o que pode indicar que as alterações ocorreram apenas na superfície do material.
- Em relação as propriedades mecânicas, foi observado que a exposição ao plasma provocou um aumento na resistência a tração máxima que o material pode suportar e com a adição de argila vermiculita, a tensão máxima suportada pelos biocompósitos se tornaram inferiores, principalmente para a composição de PE + 3VMT. Além disso,

ocorreram pequenas alterações no alongamento dos filmes de PE PURO e PE + 1VMT após os tratamentos, enquanto o alongamento do PE PURO aumentou com a aplicação da condição 1, ele se tornou mais significativo com a aplicação da condição 2.

- Os resultados de AFM indicaram que o valor médio da rugosidade da superfície do filme tratado pelo plasma apresentou um grande aumento em comparação com os filmes não tratados, com maior destaque para a composição de PE puro. Esta maior rugosidade pode melhorar as propriedades adesivas do polímero.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, M. R. M. P., & Novaes, A. C. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25, 1145-1154.
- Almansoori, A., Majewski, C., & Rodenburg, C. (2017). Nanoclay/Polymer Composite Powders for Use in Laser Sintering Applications: Effects of Nanoclay Plasma Treatment. *JOM*, 29, 2278-2285.
- Ancharova, U. V., Mikhailenko, M. A., Sharafutdinov, M. R., Tolochko, B. P., Nazmov, V. P., Korobeynikov, M. V., & Bryazgin, A. A. (2016). Structure Investigations of Radiation-modified Polymers Polyethylene and Polymethylmethacrylate. *Physics Procedia*, 84, 360-365.
- Ataeefard, M., Moradian, S., Mirabedini, M., Ebrahimi, M., & Asiaban, S. (2008). Surface properties of low density polyethylene upon low-temperature plasma treatment with various gases. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28, 377.
- Assis, O. B. G. (2010). Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. *Química Nova*, 33, 603-606.
- Barbosa, R., Alves, T., Araújo, E., Mélo, T., Camino G., Fina, A., & Ito, E. (2014). Flammability and morphology of HDPE/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 627-634.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2001) Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19, 1.
- Bragança, F. C., Valadares, L. C., Leite, C. A. P., & Galembeck. F. (2007) Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium. *Chem. Mater*, 19, 3334-3342.
- Braskem. Como é produzido o Polietileno Verde. Disponível em: <braskem1.tempsite.ws/site.aspx/Como-e-Produzido>. Acesso em: 15 de out. 2018.

- Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6, 127-139.
- Candian, L. M. (2007). Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Castro, D. O., Frollini, E., Marini, J., & Ruvolo Filho, A. (2013). Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23, 65-73.
- Célini, N., Bergaya, F., & Poncin-Epaillard, F. (2007). Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 48, 58-67.
- Chan, C. M., Ko, T. M., & Hiraoka, H. (1996). Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface science reports*, 24, 1-54.
- Chen, R. S., Ahmad, S., Gan, S., Ghani, M. H. A., & Salleh, M. N. (2015). Effects of compatibilizer, compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 1-9.
- Chung, T. C. M. (2013). Functional Polyolefins for Energy Applications. *Macromolecules*, 46, 6671-6698.
- Ciftci, M., Wang, D., Buchmeiser, M. & Yagci, Y. (2017). Modification of Polyolefins by Click Chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218, 1-5.
- Coelho, A. C. V., & Santos, P. S. (2007). Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, 146-152.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, 1-13.

- De Geyter, N., Morent, R., & Leys, C. (2008). Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 40, 608-611.
- Djowe, A. T., Laminsi, S., Njopwouo, D., Acayanka, E., & Gaigneaux, E. M. (2013). Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 707-723.
- Drelich, J. Li, B., Bowen, P., Hwang, J. Y., Mills, O., & Hoffman, D. (2011). Vermiculite decorated with copper nanoparticles: Novel antibacterial hybrid material. *Applied Surface Science*, 257, 9435-9443.
- Drnovská, H., Lapčík, L., Buršíková, V., Zemek, J., & Barros-Timmons, A. M. (2003). Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment. *Colloid and Polymer Science*, 281, 1025-1033.
- Essabir, H., Boujmal, R., Bensalah, M. O., Rodrigue, D., Bouhfid, R., & El Kacem Quaiss, A. (2016). Mechanical and thermal properties of hybrid composites: oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene. *Mechanics of Materials*, 98, 36-43.
- Everhart, D. S., & Reilley, C. N. (1981). Chemical Derivatization in Electron Spectroscopy for Chemical Analysis of Surface Functional Groups Introduced on Low-Density Polyethylene Film. *Analytical Chemistry*, 53, 665-676.
- Fernandes, M. V. S., & Da Silva, L. R. D. (2014). Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio. *Cerâmica*, 60, 205-210.
- Faria, A. C. (1986). Considerações gerais sobre aditivação em poliolefinas. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 2, 12-15.
- Fisch, A. G. (2004). Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

França, S. C. A., & Luz, A. B. (2002). Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Compostos Orgânicos da Indústria do Petróleo. *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Recife (PE), 547-553.

França, S. C. A., Braga, P. F. A., Couto, H. J. B., & Gonçalves, C. C. (2016). Vermiculita, mais que um mineral termo acústico. *IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, 126-136.

Freitas, D., Ferreira, T. R., Costa, T. H. C., Feitor, M. C., Bezerra, C. M., & Júnior., C. A. (2006). Tratamento em Plasma de Tecido 100% Aramida para Análise de Molhabilidade. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 25, 215-218.

Fukuta, K., Kaneko, T., & Takahashi, Y. (1986). "Method for controlling the operation of a microwave-excited oxygen plasma surface treatment apparatus". U.S. Patent No. 4,576,692. Washington, DC.

Galembeck, F. (1991). Superfícies de Polietileno, Suas Características e Sua Adesão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1, 34-38.

Ghiggi, F. F. (2014). *Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil-quitosana com Propriedade Antifouling*. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Gomathi, N.; Neogi, S. (2009). Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables. *Applied Surface Science*, 255, 7590-7600.

Gomes, E. V. D., Visconte, L. L. Y., & Pacheco, E. (2010) Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. *Cerâmica*, 56, 44-48.

Guruvenket, S., Rao, G. M., Komath, M., & Raichur, A. M. (2004). Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, 236, 278-284.

- Hana, D. Jan, Č., Mirko, Č., & Pavel, S. (2015). Plasma Surface Activation of High Density Polyethylene At Atmospheric Pressure. *Nanocon*, 2015.
- Heinzen, D. A. M., Mattos, A. P. M. N., Campos, L. M. S., & Paladini, E. P. (2011). Estudo da viabilidade de Produto Inovador VERDE para o mercado consumidor comum. *Revista Gestão Organizacional*, 4, 233-251.
- Jin, S. Y., Manuel, J., Zhao, X., Park, W. H., & Ahn, J. H. (2017). Surface-modified polyethylene separator via oxygen plasma treatment for lithium ion battery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 15-21.
- Junkar, I., Vesel, A., Cvelbar, U., Mozetič, M., & Strnad, S. (2009). Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. *Vacuum*, 84, 83-85.
- Kaya, M., Dilekoğlu, M. F., Şahin, Ö., & Saka, C. (2016). Plasma treated sepiolite: a new adsorbent for removal of malachite green from contaminated water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36, 1417-1430.
- Kostov, K. G., Dos Santos, A. L. R., Honda, R. Y., Nascente, P. A. P., Kayama, M. E., Algatti, M. A., & Mota, R. P. (2010). Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air. *Surface & Coatings Technology*, 204, 3064-3068.
- Kwon, O.-J., Myung, S.-W., Lee, C.-S., & Choi, H.-S. (2006). Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 409-416.
- Landim, A. P. M., Bernardo, C. O., Martins, I. B. A., Francisco, M. R., Santos, M. B., & Melo, N. R. (2016). Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polímeros*, 26.
- Le, N. B., & Hsu, Y. C. (2010). Investigation of hydrophilic modification for bubble-free operation in microfluidic systems and micropump applications. *Advances in Natural Sciences:*

Nanoscience and Nanotechnology, 1.

Lehocký, M., Drnovská, H., Lapčíková, B., Barros-Timmons, A. M., Trindade, T., Zembala, M., & Júnior, L. L. (2003). Plasma surface modification of polyethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222, 125-131.

Lei, J., Yang, L., Zhan, Y., Wang, Y., Ye, T., Li, Y., & Li, B. (2014). Plasma treated polyethylene terephthalate/polypropylene films assembled with chitosan and various preservatives for antimicrobial food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 60-66.

Liu, H., Pei, Y., Xie, D., Deng, X., Leng, Y. X., Jin, Y., & Huang, N. (2010). Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by argon plasma. *Applied Surface Science*, 256, 3941-3945.

Lodi, P. C. (2003). Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e de poli (cloreto de vinila) (PVC). 354 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Lucas, E. F., Soares, B. G. & Monteiro, E. E. C. (2001). Noções básicas de polímeros. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda. 13-33.

Luz, A. P., Ribeiro, S., Domiciano, V. G., Brito, M. A. M., & Pandolfelli, V. C. (2012). Avaliação do molhamento da matriz de um concreto refratário (Al₂O₃-SiC-SiO₂-C) por escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO. *Cerâmica*, 58, 144-150.

Macedo, M. O. C., Macedo, H. R. A., Santos, Z. M., Pereira, M. R., & Jr, C. A. (2011). Avaliação da modificação de membranas de quitosana tratadas por plasma de hidrogênio para aplicações biomédicas. *revista brasileira de aplicações de vácuo*, 29, 31-36.

Macedo, M. O. C., Macedo, H. R. A., Silva, G. C., Silva, M. A. M., & Júnior, C. A. (2012). Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por

plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7.

Machado, F., Lima, E. L., & Pinto, J. C. (2007). Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 166-179.

Mahmoud, M. E., El-Khatib, A. M., Badawi, M. S., Rashad, A. R., El-Sharkawy, R. M., & Thabet, A. A. (2018). Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide nanoparticles as sustainable radiation shielding materials. *Journal of Cleaner Production*, 176, 276-287.

Manrich, S. (2005). Introdução à estrutura e propriedades dos polímeros. *Processamento de Termoplástico: Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção & Moldes*. São Paulo: Artliber Editora, 19-63, 231-275.

Mao, H., Hu, F., Ye, Q. L., Xu, Y., Yang, X., & Lu, B. (2014). Manipulating the charge transfer at CuPc/graphene interface by O₂ plasma treatments. *Nanoscale*, 6, 8149-8154.

Marcos, C., Arango, Y. C., & Rodriguez, I. (2009). X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science*, 42, 368-378.

Medeiros, E. (2017). *Avaliação do efeito do tratamento de superfície por flambagem sobre adesão de revestimentos em substrato de polipropileno*. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville.

Menezes, R. R., Neves, G. A., & Ferreira, H. C. (2014). Argilas plásticas do tipo "Ball Clay". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 9, 118-124.

Morent, R., De Geyter, N., Desmet, T., Dubruel, P., & Leys, C. (2011). Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 171-190.

Øiseth, S. K., Krozer, A., Kasemo, B., & Lausmaa, J. (2002). Surface modification of spin-coated high-density polyethylene films by argon and oxygen glow discharge plasma

treatments. *Applied Surface Science*, 202, 92-103.

Padilha, A. F. (2000). Os Materiais de Engenharia. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Curitiba: Hemus Editora. p. 13-32.

Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008) Organoclays: properties, preparation and application. *Applied Clay Science*, 42, 8.

Pandiyaraj, K. N., Ferraria, A. M., do Rego, A. M. B., Deshmukh, R. R., Su, P. G., Halleluayah, J. M., & Halim, A. S. (2015). Low-pressure plasma enhanced immobilization of chitosan on low-density polyethylene for bio-medical applications. *Applied Surface Science*, 328, 1-12.

Park, S. B., Lih, E., Park, K. S., Joung, Y. K., & Han, D. K. (2017). Biopolymer-based functional composites for medical applications. *Progress in Polymer Science*, 68, 77-105.

Pascu, M., Vasile, C. & Gheorghiu, M. (2003). Modification of polymer blend properties by argon plasma/electron beam treatment: surface properties. *Materials Chemistry and Physics*, 80, 548-554.

Pelagade, S. M., Singh, N. L., Qureshi, A., Rane, R. S., Mukherjee, S., Deshpande, U. P., & Shripathi, T. (2012). Investigation of surface properties of Ar-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 289, 34-38.

Pezzotti, G. (2017). Raman spectroscopy of biomedical polyethylenes. *Acta Biomaterialia*, 55, 28-99.

Popelka, A., Kronek, J., Novák, I., Kleinová, A., Mičušík, M., Špírková, M., & Omastová, M. (2014). Surface modification of low-density polyethylene with poly (2-ethyl-2-oxazoline) using a low-pressure plasma treatment. *Vacuum*, 100, 53-56.

Prat, R., Shi, M. K., & Clouet, F. (1997). Interactions of cold plasmas with polymers and their model molecules: Degradation vs. functionalization. *Journal of Macromolecular Science, Part*

A: *Pure and Applied Chemistry*, 34, 471-488.

Rashad, A. M. (2016). Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, 125, 53-62.

Ramos, J. C. (2007). Polímeros quirais: Polipirróis e politiofenos modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5- Dinitrobenzoi)- α -fenilglicina. 2007. 116 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*. 50, 962-1079.

Rocha, F. N., Suarez, P. A. Z., & Guimarães, E. M. (2014). Argilas e suas Aplicações em Utensílios e Materiais Cerâmicos. *Revista Virtual de Química*, 6, 1105-1120.

Safinia, L., Datan, N., Höhse, M., Mantalaris, A., & Bismarck, A. (2005). Towards a methodology for the effective surface modification of porous polymer scaffolds. *Biomaterials*, 26, 7537-7547.

Şahin, Ö., Kaya, M., & Saka, C. (2015). Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 116, 46-53.

Sanchis, M. R., Blanes, V., Blanes, M., Garcia, D., & Balart, R. (2006). Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment. *European Polymer Journal*, 42, 1558-1568.

Santana, P. L. (2014). *Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias*. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Sorocaba.

Santos, A. S. F., Freire, F. H. O. & Costa, B. L. N. (2012). Sacolas Plásticas: Destinações Sustentáveis e Alternativas de Substituição. *Polímeros*, 22, 228-237.

- Santos, C. P. F., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F., & Sobrinho, E. V. (2002). Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, 48, 178-182.
- Santos, P. S. (1992). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Vol. 1. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher.
- Santos, R. P., Junior, M. S. O., Mattos, E. C., Diniz, M. F., & Dutra, R. C. L. (2014). Técnicas FT-IR (PAS, UATR e Objetiva ATR) Aplicadas à Caracterização de EPDM Modificada com Plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24, 411-416.
- Schlemmer, D. A., Andreani, L., & Valadares, L. F. (2014). Biomateriais: polímeros e compósitos. *Embrapa Agroenergia-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*.
- Schrader, M. E., & Yariv, S. (1990). Wettability of clay minerals. *Journal of colloid and interface science*, 136, 85-94.
- Scholl, C. A., Junior, F. H., & Galleli, B. (2015). Sustentabilidade organizacional: aplicação de índice composto em uma empresa do setor químico. *Gestão & Produção*, 22, 695-710.
- Shamiri, A., Chakrabarti, M., Jahan, S., Hussain, M., Kaminsky, W., Aravind, P., & Yehye, W. (2014). The influence of Ziegler-Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability. *Materials*, 7, 5069-5108.
- Silva, G. P., Contiero, J., Neto, P. M. A., & Lima, C. J. B. (2014). 1,3-Propanodiol: produção, aplicações e potencial biotecnológico. *Química Nova*, 37, 527-534.
- Silva, A. L., Neves, G. A., Sousa, F. K. A., Ferreira, H. C., Cartaxo, J. M., & Santana, L. N. (2010). Caracterização da vermiculita e obtenção da organo-vermiculita. *VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, 1-6.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2012). *Materiais Poliméricos. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Porto Alegre: AMGH. 331-392.
- Souza, M. A., Pessan, L. A., & Rodolfo JR., A. (2006). Nanocompósitos de Poli(Cloreto de

- Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 257-262.
- Spinacé, M. A. S.; & De Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, 28, 65-72.
- Stark, N. M., & Matuana, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 1-9.
- Švorčík, V., Kolářová, K., Slepíčka, P., Macková, A., Novotná, M., & Hnatowicz, V. (2006). Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1219-1225.
- Swain, S. K., & Isayev, A. I. (2007). Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: rheology, structure and properties. *Polymer*, 48, 1, 281-289.
- Teixeira-Neto, É., & Teixeira-Neto, Â. A. (2009). Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32, 809-817.
- Thurston, R. M., Clay, J. D., & Schulte, M. D. (2007). Effect of atmospheric plasma treatment on polymer surface energy and adhesion. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 23, 63-78.
- Tireli, A. A. (2011). *Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental*. 99 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Tjong, S. C., Meng, Y. Z., & Hay, A. S. (2002). Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 14, 44-51.
- Tunney, J. J., & Detellier, C. (1996). Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates. *Chemistry of Materials*, 8, 927-935.
- Ugarte, J. F. O., França, S. C. A., Ugarte, J. F. de O., & Graciano, F. P. R. (2004) Comparação estatística do fator de expansão de concentrados de vermiculita. *XX Encontro*

Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 1, 201-208.

Ugarte, J. F. O., Sampaio, J. A., & França, S. C. A. (2008). Capítulo 38 - Vermiculita. *Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 865-887.

Valdre, G., Malferrari, D., Marchetti, D., & Brigatti, M. F. (2007). The effect of different plasma gas environments on vermiculite layer. *Applied clay science*, 35, 76-84.

Vandencastele, N., & Reniers, F. (2010). Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178, 394-408.

Van Deynse, A., Cools, P., Leys, C., Morent, R., & De Geyter, N. (2015). Surface modification of polyethylene in an argon atmospheric pressure plasma jet. *Surface & Coatings Technology*, 276, 384-390.

Valášková, M., & Martynkova, G. S. (2012). Vermiculite: structural properties and examples of the use. *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application, InTech*, 209-238.

Wasilkoski, C. M. (2002). Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica. 117 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Wang, K., Li, J., & Wang, S. (2012). The surface modification of a polyethylene (PE) film using an air Coplanar barrier discharge plasma at atmosphere pressure. 1038-1042.

Wei, P., & Bai, S. (2015). Fabrication of a high-density polyethylene/graphene composite with high exfoliation and high mechanical performance via solid-state shear milling. *RSC Advances*, 5, 93697-93705.

Wolf, F. G., Santos, L. O. E., & Philippi, P. C. (2006). Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. *Revista Brasileira de Ensino de*

Física, 28, 167-175.

Yang, L., Chen, J., Guo, Y., & Zhang, Z. (2009). Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma. *Applied Surface Science*, 255, 4446-4451.

Yavuz, Ö., & Saka, C. (2013). Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 85, 96-102.

Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A. (2013). Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surface & Coatings Technology*, 233, 99-107.

Zambanini, M. E., Bresciani, L. P., Pereira, R. S., Souza, D. A., & Ortega, G. (2014). Sustentabilidade e inovação: um estudo sobre o plástico verde. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente*, 7, 429-453.