

Avaliação do efeito do tratamento a plasma sobre a superfície de filmes de polietileno verde e argila vermiculita

Evaluation of the effect of plasma treatment on the surface of green polyethylene and vermiculite clay films

Isaías Damasceno da Conceição^{1,2}, Lucas Rafael Carneiro da Silva²,
Laura Hecker de Carvalho³, Thércio Henrique de Carvalho Costa⁴,
Heurison de Sousa e Silva^{2,5}, Tatianny Soares Alves^{2,6},
Renata Barbosa^{2,6}, Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa^{2,7}

¹ Curso de Engenharia de Materiais, CT/UFPI, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, CT/UFPI, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

³ Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, CCT/UFPG, CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil.

⁴ Departamento de Engenharia Mecânica, CT/UFRN, CEP 59078-970, Natal, RN, Brasil.

⁵ Departamento de Física, CCN/UFPI, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

⁶ Curso de Engenharia de Materiais – CT/UFPI, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

⁷ Departamento de Engenharia Mecânica – CT/UFPI, CEP: 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

e-mail: isax12@hotmail.com bf.lr@hotmail.com, heckerdecarvalho@yahoo.com.br, therocioc@edu.ufrn.br,

heurison@ufpi.edu.br, tsaeng3@yahoo.com.br; rrenatabarbosa@yahoo.com, romulorms@gmail.com

RESUMO

O Polietileno (PE) Verde é um polímero sintético que apresenta baixa energia superficial, que resulta em fraca propriedade de adesão. Esta baixa adesão, provoca alguns problemas relativos às aplicações práticas dos polímeros, como fraca aderência de tintas de impressão, revestimentos, adesivos e metais à superfície do polímero, entre outros. Uma maneira de alterar essa propriedade é por meio da aplicação de um tratamento por plasma. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi preparar, via extrusão plana, filmes de biocompósitos com matriz de PE Verde (PEPURO) e carga de argila Vermiculita Expandida (VMT) no teor de 1%. Os filmes foram tratados por plasma em duas condições distintas: sob atmosfera de Oxigênio (O₂) (C₁); e sob atmosfera correspondendo a mistura de Argônio/Hidrogênio (Ar/H₂) e um posterior tratamento por plasma sob atmosfera de O₂ (C₂). Os resultados indicaram que os tratamentos a plasma e a incorporação de VMT aumentaram a hidrofiliabilidade dos filmes, sendo que a aplicação da condição 2 (C₂) mostrou-se de maneira mais eficiente. O PEPURO não tratado apresentou redução significativa de resistência máxima a tração com a inserção de VMT, já com a aplicação dos tratamentos (C₁ e C₂) os valores de resistência foram superiores. Em relação à rugosidade foi possível verificar que a aplicação do plasma aumentou a rugosidade na superfície das amostras. Estes resultados indicaram que o aumento da hidrofiliabilidade e da rugosidade resultaram em um aumento significativo na interação de fluidos com a superfície e também melhora das características adesivas do polímero.

Palavras-chave: biocompósito, plasma, ângulo de contato, resistência mecânica, rugosidade.

ABSTRACT

Green Polyethylene (PE) is a synthetic polymer that has low surface energy, which results in poor adhesion properties. This factor causes some problems regarding the practical applications of polymers, such as poor adherence of printing inks, coatings, adhesives and metals to the surface of the polymer, among others. One way to alter this property is by applying a plasma treatment. In this sense, the objective of this work was to prepare, by flat extrusion, biocomposite films with Green PE matrix (PEPURO) and load of Expanded Vermiculite Clay (VMT) in the 1% content. The films were treated by plasma under two different conditions: under O₂ atmosphere (C₁); (Ar/H₂) and a subsequent treatment by plasma under O₂ (C₂) atmosphere. The results indicated that the plasma treatments and the incorporation of VMT increased the hydrophilicity of the films, and the application of condition 2 (C₂) was shown more efficiently. The untreated PEPURO presented a significant reduction of maximum tensile strength with the insertion of VMT, already with the application of treatments (C₁ and C₂) the resistance values were higher. In relation to the roughness it was possible to

verify that the application of the plasma increased the surface roughness of the samples. These results indicated that increased hydrophilicity and roughness resulted in a significant increase in the interaction of fluids with the surface and also improvement of the adhesive characteristics of the polymer.

Keywords: biocomposite, plasma, contact angle, mechanical strength, roughness.

1. INTRODUÇÃO

O PE Verde é um polímero poliolefínico semicristalino, produzido a partir do etanol da cana-de-açúcar, possuindo as mesmas características que o PE obtido por fontes fósseis. No caso do polímero obtido por fontes renováveis, ocorrem mudanças durante sua síntese, processamento e no meio degradativo, resultando em um modelo mais sustentável [1]. Além disto, recebem atenção devido à sua biocompatibilidade e facilidade de processamento [2].

Devido ao empacotamento da fase cristalina do polietileno ser compacta e impermeável ao oxigênio [3], os filmes poliméricos de PE Verde apresentam uma fraca molhabilidade e, conseqüentemente, pouca eficácia de revestimento e adesão como efeito de sua característica hidrofóbica [4]. A adição de partículas lamelares, como a argila vermiculita expandida à matriz de PE Verde resulta em biocompósitos que podem ser viáveis do ponto de vista do reforço [5], exibindo melhora nas propriedades mecânicas, condutividade iônica e diminuição da permeabilidade ao vapor de água [6].

No tocante às propriedades de superfície, para que ocorra uma significativa melhora, faz-se necessário a aplicação do plasma. Como efeito do tratamento, ocorre a elevação da energia livre de superfície, sendo atribuído um caráter hidrofílico ao filme polimérico devido a incorporação de grupos funcionais polares contendo o oxigênio na superfície [4]. Essa hidrofilicidade decorre de interações moleculares existentes entre dois fluidos e um sólido [7] e também da alteração na rugosidade da superfície, devido à criação de novos grupos químicos em consequência da aplicação do plasma [8]. Assim, resulta em melhoria na capacidade de adesão da superfície em outros substratos [9].

Os gases como o argônio (Ar), o hidrogênio (H₂) e o oxigênio (O₂) são bastante aplicados às superfícies dos materiais com a finalidade de aumentar a molhabilidade e a hidrofilicidade devido às reações de oxidação do plasma na região aplicada [10, 11].

Segundo HANA *et al.* [10]; KAYA *et al.* [12] e ŞAHIN, KAYA e SAKA [13], 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 do mais, modificações químicas nas argilas aumentam a área de superfície, como também a capacidade de adsorção e a energia superficial, modificação da dureza, rugosidade e grau de reticulação da camada superficial dos polímeros.

Neste contexto, o trabalho teve como objetivo preparar via extrusão plana filmes de biocompósitos com matriz de PE Verde e carga de VMT no teor de 1%. O teor de VMT foi baseado em trabalhos publicados pelo grupo de pesquisa, sendo amplamente discutido por SILVA JÚNIOR *et al.* [14] e REIS *et al.* [15]. Posteriormente, os filmes receberam tratamento nas suas superfícies por meio de plasma sob duas condições distintas: sob atmosfera de oxigênio (O₂) (Condição 1 - C₁); e um pré-tratamento com a mistura de atmosferas de argônio/hidrogênio (Ar/H₂) e o posterior tratamento por plasma sob atmosfera de O₂ (Condição 2 - C₂). Os filmes antes e após o tratamento superficial foram caracterizados por meio do ângulo de contato no intuito da análise de molhabilidade da superfície dos filmes, o comportamento mecânico através do ensaio de resistência à tração e o de rugosidade por microscopia de força atômica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como matriz polimérica foi utilizado o PE Verde de *grade* SGM9450F (PEPURO), adquirido pela Empresa Braskem/SA, apresentando índice de fluidez igual a 0,33 g/10 min (190 °C/5 kg) e densidade de 0,952 g/cm³, e como carga foi empregada a argila vermiculita (VMT) fornecida pela Mineração Pedra Lavrada Ltda/PB.

2.2 Obtenção dos sistemas

Para a preparação das misturas foi empregada uma Extrusora Monorosca (L/D = 26), modelo AX-16 da AX Plásticos, operando com temperaturas variando da primeira até a terceira zona, respectivamente, entre 200, 205 e 210 °C e velocidade de rosca em 50 rpm. Inicialmente, foi extrudada a matriz polimérica pura e em seguida, processada a mistura com a incorporação de 1% de VMT no polímero.

As misturas obtidas foram secas numa estufa a 60 °C durante 24 h e, então foram preparados os filmes planos em extrusora monorosca com uma matriz plana de largura de 220 mm e de rolos cilíndricos de resfriamento, modelo Lab 16 da AX Plásticos, com um perfil de temperatura de 205 °C, 210 °C e 180 °C, e velocidade de rosca de 60 rpm. A espessura dos filmes foi determinada através de um medidor de espessura, e as médias encontradas para sete (7) amostras foram de 0,12 mm para o PEPURO e de 0,23 mm para o P1V.

2.3 Tratamento da superfície dos filmes por plasma

As superfícies dos filmes foram tratadas por meio de plasma utilizando um reator de corrente contínua da marca SDS Plasma sob duas condições diferentes. Na primeira condição, os filmes foram tratados apenas sob atmosfera de O₂, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Condição de tratamento de plasma 1 (C₁) dos filmes.

TRATAMENTO SOB ATMOSFERA DE O ₂	
Gases	O ₂
Fluxo (cm ³ /min)	10
Pressão (mBar)	0,4
Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	10

Na segunda condição, foi empregado o pré-tratamento sob atmosfera da mistura de Ar e H₂, e em seguida, os filmes receberam o tratamento sob atmosfera de O₂, como exibido na Tabela 2.

Tabela 2: Condição de tratamento de plasma 2 (C₂) dos filmes.

PRÉ-TRATAMENTO		TRATAMENTO SOB ATMOSFERA DE O ₂	
Gases	50% Ar e 50% H ₂	Gases	O ₂
Fluxo (cm ³ /min)	10	Fluxo (cm ³ /min)	10
Pressão (mBar)	1,3	Pressão (mBar)	0,4
Temperatura (°C)	60	Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	20	Tempo (min)	10

2.4 Caracterização dos filmes

2.4.1 Ângulo de contato

Para a análise do ângulo de contato foram utilizadas amostras dos filmes nas dimensões de 3 x 1 cm. A molhabilidade da superfície dos filmes foi baseada no método da gota séssil, a partir do qual uma gota de água ultrapura de 16 µL foi depositada suavemente sobre a superfície, e o ângulo formado entre a gota e a superfície foi determinado por análise de imagem através do *Software CAM 2008/KSV Instruments*. O ângulo de contato foi reportado por meio da média de 20 medidas em cada filme.

2.4.2 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. 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.

2.4.3 Rugosidade

A análise de rugosidade foi realizada 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 $5.00 \times 5.00 \mu\text{m}^2$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ângulo de Contato

A Figura 1 apresenta o comportamento da molhabilidade para os filmes de PEPURO e para os filmes de P1V que foram tratados através da C_1 e C_2 .

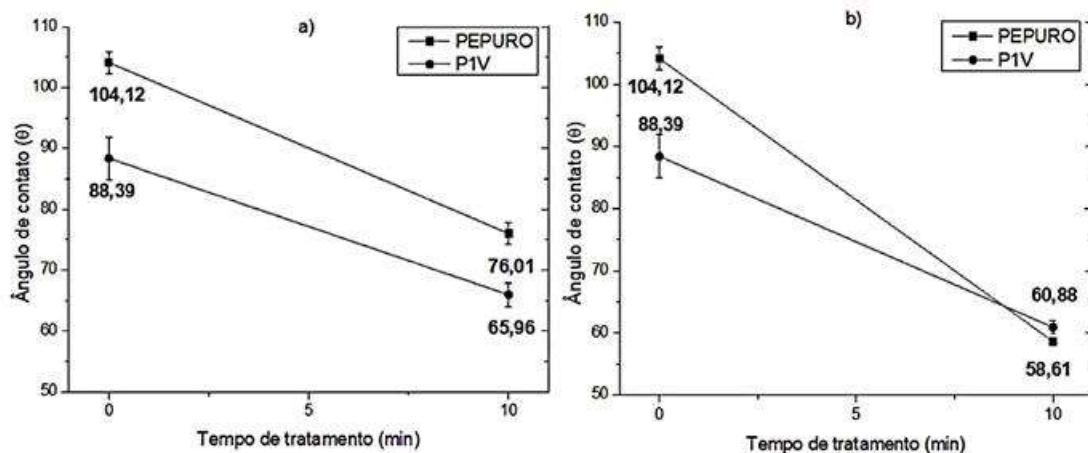


Figura 1: Ângulo de Contato dos filmes planos tratados de acordo com a condição (a) C_1 e (b) C_2 .

Inicialmente, foi observado que a superfície do filme de PEPURO e não tratado exibiu as características de uma superfície hidrofóbica, com o ângulo de contato no valor de $104,12^\circ$. Em relação ao biocompósito não tratado, observou-se que com a incorporação da argila VMT na matriz polimérica pura ocorreu uma diminuição do ângulo de contato, pois o P1V apresentou o valor $88,39^\circ$, evidenciando que a adição de VMT na matriz pura acarretou uma diminuição do ângulo de contato mesmo sem o emprego do tratamento por plasma de O_2 . Essa redução do ângulo de contato ocorreu devido ao caráter hidrofílico da VMT. Segundo GOMES *et al.* [16], a hidrofiliabilidade da argila dificulta a mistura e interação dos silicatos naturais com polímeros apolares. Além disto, a argila VMT apresenta cargas negativas, como substituições na rede tetraédrica e octaédrica, e desta forma é esperado que a água seja atraída para tal superfície pela capacidade de hidratação, envolvendo a atração íon-dipolo dos íons envolvidos [17].

Por outro lado, com a aplicação do tratamento na condição 1 do filme de PEPURO ocorreu uma alteração na superfície passando de hidrofóbico para hidrofílico, já que houve uma redução acentuada do ângulo de $104,12^\circ$ para $76,01^\circ$. Já para o filme de P1V observou-se uma redução do ângulo de contato de $88,39^\circ$ para $65,96^\circ$.

Esse fato está relacionado à energia livre de superfície dos filmes, a água possui uma alta tensão superficial e espalha-se com baixo ângulo de contato nessas superfícies [18]. MACÊDO *et al.* [19] indicaram que a molhabilidade é alterada pela presença de grupos polares e não polares superficiais, deste modo, a diminuição do ângulo é um indicativo da adição de grupos hidrofílicos na superfície do filme. WANG *et al.* [20] também afirmaram que o aumento das moléculas polares superficiais no material provoca a redução do ângulo de contato. Em síntese, o ângulo de contato foi reduzido com a aplicação do plasma sob atmosfera de O_2 , tendo a incorporação de espécies oxigenadas após o tratamento aumentando a molhabilidade da superfície dos filmes [21].

Para a aplicação da condição C_2 , verificou-se que ocorreu uma redução progressiva dos valores do ângulo de contato e essa redução está provavelmente relacionada a aplicação do pré-tratamento, sendo assim destacado uma grande eficiência nos tratamentos. Os valores do ângulo de contato para o PEPURO após o tratamento reduziram de $104,12^\circ$ para $58,61^\circ$ e o biocompósito P1V apresentou redução de $88,39^\circ$ para

60,88°. Os resultados de ângulo de contato para o biocompósito P1V apresentaram reduções mais significativas, e estão de acordo com os trabalhos realizados por VALDRÈ *et al.* [22]. Os respectivos autores verificaram que após o tratamento da argila vermiculita com plasma em atmosferas de Ar e H₂ em temperatura ambiente, os tipos de gases utilizados nos tratamentos induziram várias modificações na camada da argila, como por exemplo, redução significativa no conteúdo de cátions nas intercadas, em particular, para as amostras tratadas sob atmosfera de H₂.

A principal consequência do tratamento por plasma sob atmosfera de Ar é a transferência de energia das espécies do plasma para a superfície do polímero, sendo este um gás inerte e, portanto, não havendo possibilidade de reações químicas entre o gás e a superfície orgânica [23]. Por outro lado, PELAGADE *et al.* [24] relataram que a exposição do filme à descarga de Ar é suficiente para quebrar as ligações químicas C–C e C–H, deixando radicais livres na superfície. Em relação a utilização do gás H₂, provavelmente o mesmo tenha atuado também na formação de espécies reativas, como relatado por MACÊDO *et al.* [25] que aplicaram o plasma sob atmosfera de H₂ em membranas de quitosana para fins biomédicos, e identificaram a formação de sítios ativos na superfície das membranas, modificando a rugosidade, textura e o grau de molhabilidade.

A aplicação do pré-tratamento provocou uma alta reatividade da superfície das amostras e, conseqüentemente, ocorreu uma acentuada redução do ângulo de contato. Esse processo ocorre porque a mistura de gases faz com que as espécies plasmáticas sejam aceleradas em direção à superfície do polímero, proporcionando uma maior reatividade da superfície exposta. Segundo PASCU *et al.* [23] esse processo é possível devido ao rompimento das diferentes ligações e posterior formação de radicais livres.

3.2 Propriedades Mecânicas

A Figura 2 ilustra o comportamento de resistência máxima a tração para os filmes de PEPURO e para os filmes de P1V que foram submetidos aos tratamentos por meio das condições C₁ e C₂.

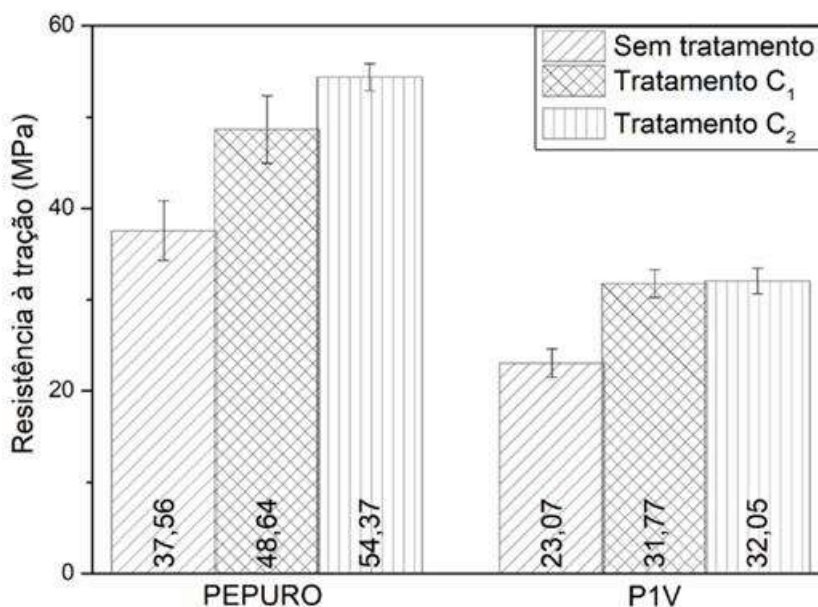


Figura 2: Resistência a Tração dos filmes de PEPURO e P1V tratados de acordo com C₁ e C₂.

Foi possível observar que o PEPURO não tratado apresentou o valor de 37,56 MPa e com a inserção da argila, o biocompósito P1V exibiu uma redução significativa de resistência máxima. Esse resultado pode estar relacionado com a redução da ductilidade e ao comportamento frágil do material quando adicionada a carga inorgânica. ALMANSOORI, MAJEWSKI e RODENBURG [26] relataram que a incorporação da argila favoreceu a uma redução da ductilidade da matriz polimérica e que a fraca interação entre a argila e o polímero orgânico provocou a uma diminuição da tensão máxima nas amostras.

Com a aplicação dos tratamentos por plasma observou-se um acréscimo nos valores de resistência máxima. Desta forma, o PEPURO apresentou os valores de 48,64 MPa e 54,37 MPa após aplicação das

condições C_1 e C_2 , respectivamente. Por outro lado, o biocompósito exibiu valores de 31,77 e 32,05 MPa para C_1 e C_2 , respectivamente. Outra característica importante observada está relacionada a aplicação da condição C_2 , no qual a aplicação de um pré-tratamento e posterior tratamento com oxigênio, faz com que o material fique mais tempo exposto ao plasma e que influenciou no aumento da resistência máxima do material.

As modificações das propriedades mecânicas ocorreram devido aos constituintes do plasma interagirem em processos complexos com as cadeias poliméricas na superfície [27].

3.3 Rugosidade

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e os valores de rugosidade das amostras dos filmes de PEPURO e P1V, com modificação superficial realizadas nas condições C_1 e C_2 .

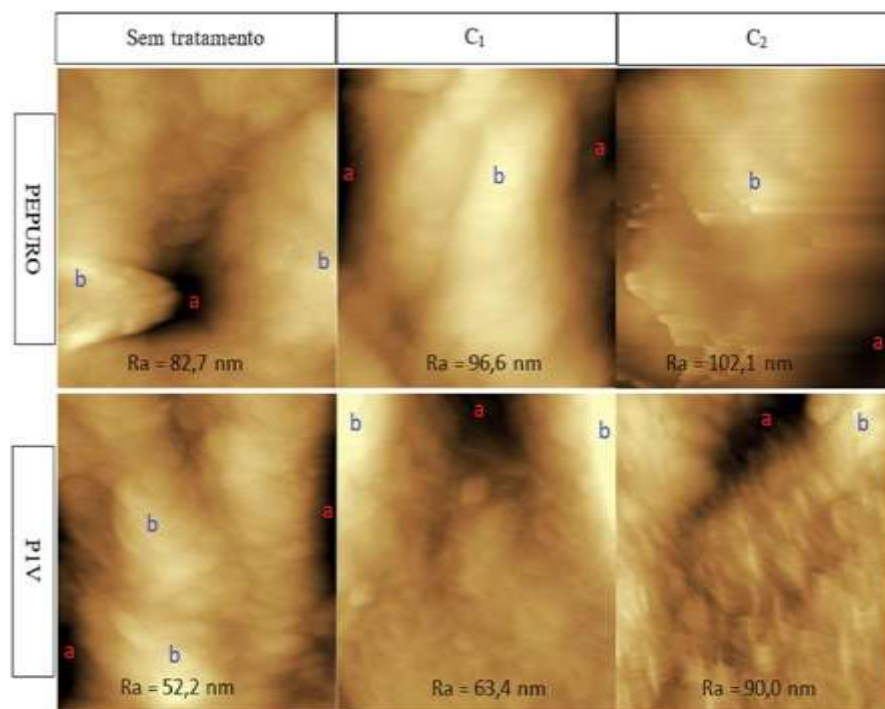


Figura 3: Imagens AFM e valores de rugosidade média (Ra) dos filmes de PEPURO e P1V não tratados e tratados de acordo com C_1 e C_2 . As letras destacadas na figura indicam as regiões claras e escuras que representam, respectivamente, as regiões mais elevadas (b) e as depressões (a).

Através das imagens de AFM verificou-se uma significativa alteração na morfologia da superfície causada pelos tratamentos via plasma e também pela adição da argila vermiculita. As imagens indicaram a presença de cavidades escuras e depressões (a) nas amostras, possivelmente decorrentes do processamento empregado para a obtenção dos filmes e pelo tipo de tratamento superficial, enquanto as regiões mais claras são oriundas das regiões das superfícies mais elevadas (b). Em relação aos valores de rugosidade, foi identificado que o PEPURO apresentou maiores valores com 96,6 nm para a aplicação de C_1 , e 102,1 nm com a aplicação de C_2 .

Nas amostras de P1V, foi possível identificar alguns contornos não uniformes referentes aos aglomerados de argila e com formas de vales distintos na superfície dos filmes, conseqüentemente, proporcionando o aumento nos valores de rugosidade. Neste sentido, identificou-se também o aumento da rugosidade de 52,2 nm para o filme de biocompósito não tratado para 63,4 nm com a aplicação da condição C_1 e para 90,0 nm com a aplicação da condição C_2 .

Segundo POPELKA *et al.* [28], em seus estudos utilizando o polietileno de baixa densidade, o aumento da rugosidade nas amostras é resultado das mudanças na superfície dos processos de funcionalização e ablação. Se o objetivo for aumentar a polaridade e a biocompatibilidade da superfície, o

tratamento por plasma proporcionará 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. Esse processo pode melhorar a rugosidade da superfície dos materiais que facilitaram a melhoria da adesividade da superfície modificada, bem como, auxiliar no número de ligação química entre os revestimentos de superfície e substratos [29]. Ainda segundo PANDIYARAJ *et al.* [29], os tratamentos por plasma e, consequentemente, o aumento da hidrofiliabilidade de superfícies são significativos para os processos de espalhamento, molhamento, penetração de líquidos e adesão, pois são governados pela interação intermolecular entre a superfície dos materiais e o líquido.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho permitiram concluir que os tratamentos a plasma e a incorporação da argila vermiculita aumentaram a molhabilidade dos filmes de polietileno, tornando a superfície hidrofílica, sendo mais representativo com a aplicação da condição C₂. Neste sentido, o aumento da hidrofiliabilidade é significativo para os processos de molhamento e penetração de líquidos à superfície. O PEPURO não tratado apresentou redução significativa de resistência máxima com a inserção de VMT, podendo estar relacionada com a fraca interação da argila e o polímero. No entanto, a aplicação das condições C₁ e C₂ proporcionou aumento nos valores de resistência à tração. Em relação a rugosidade, foi possível concluir que a aplicação do plasma também aumentou a rugosidade na superfície das amostras, promovendo mudanças na morfologia, na molhabilidade e na resistência mecânica do material. Portanto, os resultados indicaram que com a aplicação do plasma houve uma melhora das propriedades adesivas do polímero.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES pelo apoio financeiro, à Universidade Federal do Piauí (UFPI), ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados (Lapcon-UFPI), ao Laboratório de Plasma (LabPlasma-UFPI) e ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais/DEMat/UFRN.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., *et al.*, “Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, pp. 127-139, 2011.
- [2] PARK, S. B., LIH, E., PARK, K. S., *et al.*, “Biopolymer-based functional composites for medical applications”, *Progress in Polymer Science*, v. 68, pp. 77-105, May. 2017.
- [3] 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*, v. 86, n. 1, pp. 1-9, Oct. 2004.
- [4] KWON, O.-J., MYUNG, S.-W., LEE, C.-S., *et al.*, “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*, v. 295, n. 2, pp. 409-416, Mar. 2006.
- [5] SWAIN, S. K., ISAYEV, A. I., “Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: rheology, structure and properties”, *Polymer*, v. 48, n. 1, pp. 281-289, Jan. 2007.
- [6] CÉLINI, N., BERGAYA, F., PONCIN-EPAILLARD, F., “Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites”, *Polymer*, v. 48, n. 1, pp. 58-67, Jan. 2007.
- [7] WOLF, F. G., SANTOS, L. O. E., PHILIPPI, P. C., “Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, pp. 167-175, 2006.
- [8] YÁÑEZ-PACIOS, A. J., MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M., “Improved Surface and Adhesion Properties of Wood-Polyethylene Composite by Treatment with Argon–Oxygen Low Pressure Plasma”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 38, n. 4, pp. 871-886, Apr. 2018.
- [9] MEDEIROS, E., BRANDES, R., AL-QURESHI, H. A., *et al.*, “Surface energy modification for coating adhesion improvement on polypropylene”, *International Journal of Surface Science and Engineering*, v. 12, n. 4, pp. 277-292, Nov. 2018.

- [10] HANA, D., JAN, Č., MIRKO, Č., *et al.*, “Plasma Surface Activation of High Density Polyethylene At Atmospheric Pressure”, *Nanocon*, v. 2, pp. 3, Oct. 2015.
- [11] JIN, S. Y., MANUEL, J., ZHAO, X., *et al.*, “Surface-modified polyethylene separator via oxygen plasma treatment for lithium ion battery”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 45, pp. 15-21, Sep. 2017.
- [12] KAYA, M., DILEKOĞLU, M. F., ŞAHİN, Ö., *et al.*, “Plasma treated sepiolite: a new adsorbent for removal of malachite green from contaminated water”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 36, n. 6, pp. 1417-1430, Nov. 2016.
- [13] ŞAHİN, Ö., KAYA, M., SAKA, C., “Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue”, *Applied Clay Science*, v. 116, pp. 46-53, Nov. 2015.
- [14] SILVA JÚNIOR, R. M., OLIVEIRA, T. A., ARAQUE, L. M., *et al.*, “Thermal behavior of biodegradable bionanocomposites: influence of bentonite and vermiculite clays”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 3, pp. 3234-3243, May-Jun. 2019.
- [15] REIS, D. C. C., OLIVEIRA, T. A., CARVALHO, L. H., *et al.*, “The influence of natural clay and organoclay vermiculite on the formation process of bionanocomposites with poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 4, Oct. 2017.
- [16] GOMES, E. V. D., VISCONTE, L. L. Y., *et al.*, “Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio”, *Cerâmica*, v. 56, n. 337, pp. 44-48, 2010.
- [17] SCHRADER, M. E., YARIV, S., “Wettability of clay minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 136, n. 1, pp. 85-94, Apr. 1990.
- [18] DE GEYTER, N., MORENT, R., LEYS, C., “Surface characterization of plasma- modified polyethylene by contact angle experiments and ATR- FTIR spectroscopy”, *Surface and Interface Analysis*, v. 40, n. 3- 4, pp. 608-611, Nov. 2008.
- [19] MACÊDO, M. O. C., MACÊDO, H. R. A., SILVA, G. C., *et al.*, “Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 2, pp. 95-103, 2012.
- [20] WANG, K., LI, J., WANG, S.-Q., “The surface modification of a polyethylene (PE) film using an air Coplanar barrier discharge plasma at atmosphere pressure”, In: *2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology*, pp. 1038-1042, 2012.
- [21] MAO, H., HU, F., YE, Q.-L., XU, Y., YANG, X., LU, B., “Manipulating the charge transfer at CuPc/graphene interface by O₂ plasma treatments”, *Nanoscale*, v. 6, n. 14, pp. 8149-8154, May. 2014.
- [22] VALDRÈ, G., Malferrari, D., Marchetti, D., *et al.*, “The effect of different plasma gas environments on vermiculite layer”, *Applied Clay Science*, v. 35, n. 1-2, pp. 76-84, Jan. 2007.
- [23] PASCU, M., VASILE, C., GHEORGHIU, M., “Modification of polymer blend properties by argon plasma/electron beam treatment: surface properties”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, n. 2, pp. 548-554, May. 2003.
- [24] PELAGADE, S. M., SINGH, N. L., QURESHI, A., *et al.*, “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*, v. 289, pp. 34-38, Oct. 2012.
- [25] MACÊDO, M. O. C., MACÊDO, H. R. A., SANTOS, Z. M., *et al.*, “Avaliação da modificação de membranas de quitosana tratadas por plasma de hidrogênio para aplicações biomédicas”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 29, n. 1-2, pp. 31-36, 2010.
- [26] ALMANSOORI, A., MAJEWSKI, C., RODENBURG, C., “Nanoclay/Polymer Composite Powders for Use in Laser Sintering Applications: Effects of Nanoclay Plasma Treatment”, *JOM*, v. 69, n. 11, pp. 2278-2285, Nov. 2017.
- [27] CHAN, C. M., KO, T. M., HIRAOKA, H., “Polymer surface modification by plasmas and photons”, *Surface science reports*, v. 24, n. 1-2, pp. 1-54, May. 1996.
- [28] POPELKA, A., KRONEK, J., NOVÁK, I., *et al.*, “Surface modification of low-density polyethylene with poly (2-ethyl-2-oxazoline) using a low-pressure plasma treatment”, *Vacuum*, v. 100, pp. 53-56, Feb. 2014.

[29] PANDIYARAJ, K. N., FERRARIA, A. M., DO REGO, A. M. B., *et al.*, “Low-pressure plasma enhanced immobilization of chitosan on low-density polyethylene for bio-medical applications”, *Applied Surface Science*, v. 328, pp. 1-12, Feb. 2015.

ORCID

Isaiás Damasceno da Conceição	https://orcid.org/0000-0002-6606-1442
Lucas Rafael Carneiro da Silva	https://orcid.org/0000-0001-6693-3426
Laura Hecker de Carvalho	https://orcid.org/0000-0003-3118-0123
Thércio Henrique de Carvalho Costa	https://orcid.org/0000-0002-6818-1536
Heurison de Sousa e Silva	https://orcid.org/0000-0003-0894-4375
Tatianny Soares Alves	https://orcid.org/0000-0002-6790-3314
Renata Barbosa	https://orcid.org/0000-0001-6969-394X
Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa	https://orcid.org/0000-0003-2062-6505