

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGEM

**FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIETILENO LINEAR DE BAIXA  
DENSIDADE PARA PROMOVER ADESÃO**

Mauro Ricardo da Silva Silveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2012

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGEM

**FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIETILENO LINEAR DE BAIXA  
DENSIDADE PARA PROMOVER ADESÃO**

Mauro Ricardo da Silva Silveira

Engenheiro Ambiental

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana

*Banca Examinadora:*

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (PPGEM)

Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina Fontes Moreira – (BRASKEM S.A.)

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi (PPGEM)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker  
Coordenador do PPGEM

*A grandeza não consiste  
em receber honras, mas  
em merecê-las.*

*Aristóteles*

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família pela ajuda, carinho e compreensão nos dias difíceis e conturbados, bem como aos meus amigos pelos momentos de reflexão e também de descontração, que tão importantes foram ao longo desta jornada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família que sempre me apoiou nos momentos em que necessitei e pelos ensinamentos de vida que me foram passados.

Agradeço a professora Ruth Santana pela orientação e por compartilhar seus conhecimentos, tendo compreensão com as dificuldades apresentadas no decorrer da pesquisa.

Aos professores que formaram esta banca examinadora pela contribuição na melhoria deste trabalho.

Aos professores do Lapol pela disponibilidade de auxílio em solucionar minhas dúvidas.

Aos meus amigos da sala 111, Eliane, Larissa, José Manoel, Jú, Fran, Betina, Marcele, Rafael e Cris, pelos muitos momentos divertidos e de companheirismo, e pelas inúmeras sugestões e ajuda.

Aos bolsistas de iniciação científica que participaram desse projeto, Giordano e Eduardo, pela ajuda nos ensaios.

Aos colegas da sala 117 e 121 pela amizade construída nesses anos de convívio.

Agradeço a Michele, Ricardo e Álvaro pelo treinamento e pelas dicas de operação no espectrômetro FTIR, DSC e TGA respectivamente.

Ao Martin pela disponibilidade de ajudar quando necessário, e pelas longas conversas e momentos de reflexão.

Aos colegas e professores do LACOR pelo convívio e trocas de informações.

A professora Annelise do LACER por disponibilizar o medidor de ângulo de contato sempre que solicitado.

Ao Ângelo Morrone da FazCI pelo auxílio e operação do AFM para a obtenção das imagens.

A Braskem e a Quattor Petroquímica pelo fornecimento de material, auxílio técnico e recursos financeiros para o desenvolvimento deste projeto.

## TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

SILVEIRA, M. R. S. ; BUBICZ, E. N. ; SANTANA, R. M. C. ; MOREIRA, A. ; QUENTAL, A. C., *Avaliação da energia de superfície de substrato de PEBDL funcionalizado*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-2010, 2010, Campos de Jordão, SP.

SILVEIRA, M. R. S. ; BERNARDES, G. P. ; MOREIRA, A. ; QUENTAL, A. C. ; SANTANA, R. M. C., *Influence of the functionalizing agent on the LDPE films properties*. 27th World Congress of the Polymer Processing Society PPS-27, 2011, Marrakech, Morocco.

SILVEIRA, M. R. S. ; MOREIRA, A. ; QUENTAL, A. C. ; SANTANA, R. M. C., *Surface modification of LLDPE films by functionalizing agents*. IX Simposio Argentino de Polímeros SAP, 2011, Bahía Blanca, Argentina.

SILVEIRA, M. R. S. ; BERNARDES, G. P. ; SANTANA, R. M. C. ; LEMOS, C. ; PIRES, M., *Surface characterization of LLDPE films modified by functionalization*. IX Simposio Argentino de Polímeros SAP, 2011, Bahía Blanca, Argentina

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvi
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Polietilenos.....</b>	<b>4</b>
3.1.1 Tipos de Polietilenos.....	5
<b>3.2 Propriedades Superficiais .....</b>	<b>8</b>
3.2.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade.....	8
3.2.2 Energia Livre de Superfície .....	9
3.2.3 Adesão .....	13
<b>3.3 Técnicas de Tratamento de Superfície em Polímeros.....</b>	<b>13</b>
3.3.1 Tratamento por Chama.....	14
3.3.2 Tratamento por Plasma .....	14
3.3.3 Tratamento por Descarga Corona.....	16
3.3.4 Tratamento por Feixe de Íons.....	17
3.3.5 Tratamento por Irradiação de Fótons.....	18
3.3.6 Modificação por Funcionalização de Polímeros .....	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 Processamento dos Filmes.....</b>	<b>22</b>
<b>4.3 Caracterização.....</b>	<b>24</b>
4.3.1 Densidade .....	24
4.3.2 Índice de Fluidez .....	24

4.3.3 Propriedades Ópticas.....	24
4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho .....	25
4.3.6 Propriedades Térmicas .....	26
4.3.7 Propriedades Superficiais .....	27
4.3.8 Teste de Descolagem ( <i>Peel-Test</i> ).....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>5.1 Caracterização e resultados das amostras de <i>pellets</i>.....</b>	<b>30</b>
5.1.1 Densidade .....	30
5.1.2 Índice de Fluidez (MFI) .....	31
<b>5.2 Caracterização e resultados das amostras de filme tubular .....</b>	<b>33</b>
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
5.2.2 Índice de Carbonila (IC) .....	38
5.2.4 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG).....	40
5.2.5 Ângulo de Contato .....	43
5.2.6 Energia de Superfície .....	45
<b>5.3 Caracterização e resultados das amostras de filme plano.....</b>	<b>47</b>
5.3.1 Propriedades Ópticas.....	47
5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
5.3.3 Espectroscopia de FTIR por Refletância Total Atenuada Horizontal (FTIR/HATR).....	52
5.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	54
5.3.5 Ângulo de Contato .....	56
5.3.6 Energia Livre de Superfície .....	59
5.3.7 Teste de Descolagem - <i>Peel Test</i> .....	61
<b>5.4 Proposta do Mecanismo de Funcionalização .....</b>	<b>62</b>
<b>5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....</b>	<b>64</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula do polietileno [15].	4
Figura 2 – Representação do polietileno de: a) baixa densidade; b) alta densidade; c) linear de baixa densidade e d) ultra baixa densidade [13].	6
Figura 3 – Representação do ângulo de contato ( $\theta$ ).	8
Figura 4 – Tensão superficial crítica do PTFE a 20 °C [47].	11
Figura 5 – Ângulo de contato (a) e energia de superfície (b) [6].	17
Figura 6 – Amostras dos filmes planos funcionalizados.	23
Figura 7 – Espectros de FTIR de polietileno: a) Polietileno com fase cristalina; b) Polietileno com predominância de fase amorfa [81].	26
Figura 8 – Tensiômetro Labiometric.	27
Figura 9 – Representação da gota de água sobre a superfície dos filmes: a) PELBD b) PE-B4.	28
Figura 10 – Teste de descolagem sendo realizado.	29
Figura 11 – Densidade dos agentes funcionalizantes.	30
Figura 12 – Densidade das amostras.	31
Figura 13 – Índice de fluidez das amostras avaliadas.	32
Figura 14 – Espectro de FTIR do PE sem modificação.	33
Figura 15 – Espectro de FTIR dos agentes funcionalizantes.	35
Figura 16 – Espectro de FTIR das amostras PE-CEAM.	36
Figura 17 – Espectro de FTIR das amostras PE-PGAM.	37
Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras PE-CAMI.	37
Figura 19 – Índice de Carbonila das amostras PE-CEAM.	38
Figura 20 – Índice de Carbonila das amostras PE-PGAM.	39
Figura 21 – Índice de Carbonila das amostras PE-CAMI.	39
Figura 22 – TGA/DTG das amostras PE-CEAM.	40
Figura 23 – TGA/DTG das amostras PE-PGAM.	41
Figura 24 – TGA/DTG das amostras PE-CAMI.	41
Figura 25 – Ângulo de contato em H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> para as amostras PE-CEAM.	43
Figura 26 – Ângulo de contato em H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> para as amostras PE-PGAM.	44
Figura 27 – Ângulo de contato em H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> para as amostras PE-CAMI.	44
Figura 28 – Energia livre de superfície das amostras PE-CEAM.	45
Figura 29 – Energia livre de superfície das amostras PE-PGAM.	46
Figura 30 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI.	46
Figura 31 – Brilho 60° das amostras funcionalizadas.	47
Figura 32 – Índice de branqueamento dos filmes.	48

Figura 33 – Índice de amarelamento das amostras funcionalizadas.....	49
Figura 34 – Espectro de FTIR das amostras PE-CEAM. ....	50
Figura 35 – Espectro de FTIR das amostras PE-PGAM.....	51
Figura 36 – Espectro de FTIR das amostras PE-CAMI. ....	51
Figura 37 – Espectro de FTIR/HATR das amostras PE-CEAM. ....	52
Figura 38 – Espectro de FTIR/HATR das amostras PE-PGAM. ....	53
Figura 39 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI. ....	54
Figura 40 – Termogramas de DSC do PELBD e os agentes funcionalizantes. ....	55
Figura 41 – Termogramas de DSC das amostras funcionalizadas.....	56
Figura 42 – Ângulo de contato dos líquidos H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-CEAM. ....	57
Figura 43 – Ângulo de contato dos líquidos H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-PGAM. ....	58
Figura 44 – Ângulo de contato dos líquidos H <sub>2</sub> O e CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-CAMI.....	58
Figura 45 – Energia livre de superfície das amostras PE-CEAM. ....	59
Figura 46 – Energia livre de superfície das amostras PE-PGAM.....	60
Figura 47 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI. ....	60
Figura 48 – Força de adesão das amostras.....	61
Figura 49 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-CEAM.....	62
Figura 50 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-PGAM. ....	63
Figura 51 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-CAMI.....	64
Figura 52 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PELBD: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm. ....	65
Figura 53 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CEAM2%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm.....	66
Figura 54 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CEAM3%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm.....	66
Figura 55 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-PGAM2%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm.....	67
Figura 56 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-PGAM3%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm. ....	68
Figura 57 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CAMI2%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm. ....	69
Figura 58 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CAMI3%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm. ....	70
Figura 59 – Imagens AFM em 3D da superfície (15x15 µm) do filme plano: a) PELBD; b) PE-CEAM3%; c) PE-PGAM3%; d) PE-CAMI3%. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tensões superficiais críticas de alguns polímeros a 25 °C [31,37] .....	11
Tabela 2. Composição dos filmes tubulares funcionalizados. ....	22
Tabela 3. Composição dos filmes planos funcionalizados. ....	23
Tabela 4. Resultados da análise térmica TGA/DTG das amostras.....	42

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de força atômica

CAMI – Copolímero etileno/ácido metacrílico com grupo parcialmente neutralizados

CEAM – Copolímero de etileno e acrilato de metila

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Derivada primeira da termogravimetria

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IC – Índice de carbonila

MFI – Índice de fluidez

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEUBD – Polietileno de ultra baixa densidade

PEL – Polietileno linear

PGAM – Polietileno *graftizado* com anidrido maleico

PP – Polipropileno

PTFE – Politetrafluoretileno

TGA – Análise termogravimétrica

$\gamma_{LV}$  – Energia interfacial entre as fases líquido e vapor ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_{SL}$  – Energia interfacial entre as fases sólido e líquido ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_{SV}$  – Energia interfacial entre as fases sólido e vapor ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_C$  – Energia interfacial crítica

$\theta$  – Ângulo de contato entre as fases

## RESUMO

Os filmes de polímeros poliolefínicos são os mais usados na indústria devido baixo custo e pelas boas propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas, contudo tais polímeros apresentam comportamento hidrofóbico, superfície quimicamente inerte e baixa energia de superfície proporcionando pouca adesão à tintas e outros revestimentos. Para isso, diversos tratamentos superficiais são realizados com objetivo de aumentar a energia de superfície desses filmes, tais como: tratamento por chama, descarga corona, modificação química, plasma e irradiação por feixe de partículas (elétrons, íons, nêutrons e fótons); dentre eles, o mais utilizado industrialmente é o tratamento de descarga corona. Portanto, este trabalho abordará uma alternativa aos tratamentos convencionais que não proporcionam boa estabilidade em função do tempo. Para isso foram adicionados três agentes funcionalizantes com distintas características químicas, sendo eles: copolímero de etileno e acrilato de metila (CEAM); polietileno graftizado com anidrido maleico (PGAM); e copolímero de etileno/ácido metacrílico com grupo ácido parcialmente neutralizado com íons de sódio (CAMI). Os agentes foram adicionados na matriz polimérica de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) nas concentrações de 1 a 4% m/m. Para avaliar as propriedades dos filmes funcionalizados foram realizados os ensaios termogravimétricos, calorimetria diferencial de varredura, índice de fluidez, espectroscopia de infravermelho e índice de carbonila, ângulo de contato e energia de superfície, microscopia de força atômica e ensaio de descolamento. Os resultados mostraram que os filmes funcionalizados obtiveram um incremento na energia de superfície quando comparadas ao filme de PELBD, tornando-os menos hidrofóbicos conforme o aumento da concentração da adição do agente funcionalizante. Sendo que as amostras funcionalizadas com 3% de PGAM apresentaram os melhores resultados, com incremento de aproximadamente 40% na força de adesão em relação à amostra sem funcionalização.

## ABSTRACT

The polyolefin films are widely used, due to their properties as physical and chemical properties and low cost. However, the films presents hydrophobicity, a surface chemically inert and a low surface energy causing problems to be coated, printed or laminated. Several surface treatments are realized to intend to increase this surface energy, including chemical and physical process. The techniques used for films are: flame treatment, corona discharge, chemical modification, plasma and the irradiation of particle beam (electrons, ions, neutrons, photons). Among these treatments the corona discharge is the most used in the thermoplastic films. So, this work aims to increase the surface energy of LLDPE films using three functionalizing agents in 1 - 4% wt., and the agents are: a copolymer of ethylene and methyl acrylate (CEAM); an anhydride modified polyethylene (PGAM); and ethylene/methacrylic acid in which the MAA acid groups have been partially neutralized with sodium ions (CAMI). In other to evaluate the functionalized films were characterized by thermogravimetry (TGA), melt flow index (MFI), differential scanning calorimetry, FTIR spectroscopy and carbonyl index, contact angle and surface energy, atomic force microscopy and peel test. Results showed that functionalized films presented a higher surface energy and lowest hydrophobic behavior conform the increase of the functionalizing agents concentration. Therefore the films functionalized with 3% wt. of PGAM showed better results, with an increase of 40% in the adhesion force when compared with the unfunctionalized films.

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos sofreram um grande acréscimo do seu uso após a segunda guerra mundial, com a criação e aperfeiçoamento de tecnologias e o desenvolvimento de novos polímeros. Um dos usos mais difundidos é o de embalagem, sendo a baixa densidade, custo e as boas propriedades de barreira os principais atrativos.

A fabricação de embalagens possui etapas importantes desde a seleção do tipo de material até a arte gráfica da mesma, que inclui a descrição do produto, a afirmação da marca entre outras informações. Para isso é necessária a realização de um processo de impressão no filme polimérico, sendo os mais comuns a rotogravura e a flexografia. Entretanto, os polímeros mais utilizados para essa finalidade são as poliolefinas tais como PEAD, PP, PEBD, PELBD, que apresentam dificuldade na adesão à tintas e outros substratos polares. As causas destas dificuldades são múltiplas, entre as mais importantes: a baixa energia superficial na superfície das poliolefinas, cuja composição são hidrocarbonetos saturados, a baixa coesão entre as camadas superficiais e as camadas sub-superficiais destes polímeros [1].

A possibilidade de modificar a superfície aparentemente inerte despertou enorme interesse nos pesquisadores [2]. Para contornar esse problema são executados tratamentos superficiais para que ocorra um aumento nessa energia utilizando diferentes técnicas de tratamento, entre eles: tratamento por descarga corona, chama, plasma, tratamentos químicos e físicos. Tratamentos físicos comuns são: a radiação de ondas eletromagnéticas e oxidação com gases. Enquanto os tratamentos químicos comuns são: mistura, revestimento e metalização [3].

O processo mais difundido para impressão é o tratamento corona, que consiste em uma descarga de alta tensão elétrica, produzindo ozônio, óxidos de nitrogênio e íons radicais, os quais oxidam a superfície do filme. O oxigênio atômico, hidroxilas, fótons UV e íons presentes na descarga elétrica, criam radicais nas superfícies dos polímeros, os quais têm a possibilidade de reagir com oxigênio

resultando na formação de grupos funcionais oxigenados na superfície dos polímeros [4].

Outro problema da baixa energia superficial dos polímeros está na adesão com outros materiais, principalmente para confecção de embalagens multicamada e laminados [5]. As embalagens multicamada são constituídas de filmes de polímero que entram em contato com o alimento, seguido de uma folha de alumínio, recoberta por outro filme polimérico formando uma eficiente barreira à luz, umidade e permeação de gases [6].

Apesar da técnica de tratamento de superfície por descarga corona ser a mais usada pela indústria, devido à rapidez e simplicidade para aumentar a energia de superfície do filme polimérico, que apresenta um grande problema que é manter a sua estabilidade, pois geralmente ocorre uma queda pronunciada nos primeiros dias após tratamento e depois uma queda mais lenta, porém contínua em função do tempo. Contudo, técnicas novas surgiram na modificação química das poliolefinas, que inserem grupos funcionais na cadeia polimérica com intento de modificar o comportamento hidrofóbico desses polímeros [7-11].

Neste sentido este trabalho visa propor uma alternativa ao tratamento de descarga corona e avaliar a alteração na energia de superfície do polietileno modificado por meio do uso de agentes funcionalizantes para promover uma melhor adesão de laminados e tintas de impressão gráfica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é propor uma alternativa aos tratamentos convencionais, por conseguinte, avaliar a modificação superficial de filmes de PELBD funcionalizados por meio de agentes funcionalizantes para promover adesão à tintas e outros revestimentos, assim como a estabilidade deste tratamento.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os que seguem.

- Avaliar a influência dos três agentes funcionalizantes (Copolímero de etileno e acrilato de metila - CEAM, Polietileno graftizado com anidrido maleico - PGAM e Copolímero de etileno/ácido metacrílico - CAMI) nas propriedades físico-químicas, térmica e morfológicas do filme de PELBD;
- Mensurar as propriedades dos filmes com diferentes concentrações (1 - 4% m/m) de agentes funcionalizantes;
- Determinar o tipo e a concentração do agente funcionalizante com melhor desempenho;
- Acompanhar a estabilidade da funcionalização da poliolefina durante 120 dias, por meio de ângulo de contato, energia de superfície e índice de carbonila;
- Avaliar a influência e a eficiência dos agentes na adesão pelo ensaio mecânico de descolamento.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polietilenos

O polietileno (PE) foi descoberto por Reginald Gibson e Eric Fawcett em 1933 na indústria britânica Imperial Chemical Industries (ICI). Desde que foi produzido pela primeira vez há mais de 75 anos, o polietileno continua sendo um polímero com diversos usos tornando-o o polímero de maior volume consumido mundialmente.

Em suas formas mais simples, o polietileno é constituído basicamente por uma longa cadeia de átomos de carbono ligados covalentemente com um par de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono [13]. Em situações ideais, onde as extremidades das cadeias não são formadas por catalisadores utilizados nas reações de polimerizações, essas extremidades são formadas por grupos de metila ( $\text{CH}_3$ ) [14]. Essa estrutura é apresentada na Figura 1.

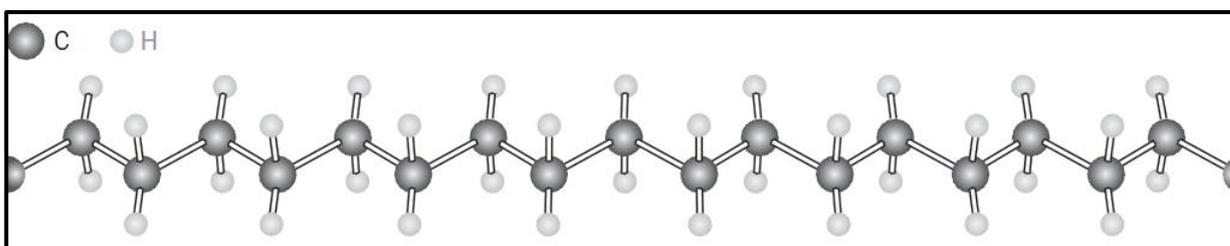


Figura 1 – Molécula do polietileno [15].

As resinas poliméricas de polietileno quimicamente puras são constituídas por meros de  $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ , onde o grau de polimerização é dado pelo número de vezes que o mero se repete, podendo variar entre 100 até 250 mil ou mais; quando transformado para massa molar apresentam valores de 2800 até mais de 7 milhões de gramas por mol [13, 14]. As condições reacionais e do sistema catalítico utilizado na polimerização promovem variações nas propriedades do polímero, podendo produzir quatro tipos diferentes de polietileno, quanto às suas densidades: Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); de alta densidade (PEAD ou HDPE); linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) e de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) [16].

### 3.1.1 Tipos de Polietilenos

O polietileno é amplamente utilizado devido às suas características estruturais bem como suas propriedades intrínsecas. Em suma, o que diferencia os tipos convencionais de polietilenos é a presença de ramificações na cadeia polimérica principal [16]. Assim, alterando a cristalinidade e, por conseguinte, a densidade do polímero, essas ramificações podem ser controladas e geradas por diversos mecanismos, tais como: catalisadores, teor de comonômeros incorporados, o tipo e a distribuição de ramificações. As cadeias que apresentam um número reduzido de ramificações têm maior cristalinidade que aquelas com muitas ramificações. Como a compactação das cadeias poliméricas na região cristalina é maior do que na região amorfa, o aumento da cristalinidade provoca um aumento na densidade do polietileno. Logo, polietilenos com alta concentração de ramificações apresentam menor densidade [14].

Dentre os polietilenos convencionais, o PEAD é o que apresenta estrutura mais próxima do polietileno ideal, visto que, possui moléculas não ramificadas ou em quantidades ínfimas a ponto de não comprometer sua linearidade. Este polímero apresenta alto grau de cristalinidade podendo exceder a 90% [14]. Assim tornando-o polímero mais denso entre os polietilenos com elevada densidade, entre 0,94-0,97 g/cm<sup>3</sup>. Devido à baixa quantidade de ramificações, o PEAD é por vezes referido como polietileno linear (PEL) [13].

O PEBD é constituído por concentrações significativas de ramificações que proporcionam impedimentos no processo de cristalização, tornando esse polímero menos denso quando comparado aos polietilenos lineares. Essas ramificações são constituídas principalmente por grupos de etila e butila, juntamente com ramificações de cadeias longas, que ocorrem devido à natureza da polimerização a alta pressão [13]. O PEBD é considerado como um polímero parcialmente cristalino (50-60%) e com densidade entre 0,90 e 0,94 g/cm<sup>3</sup> [16].

O PEUBD apresenta uma estrutura linear com uma concentração muito elevada de ramificações com cadeia curta. Esse elevado nível de ramificações inibe a cristalização, resultando em um material predominantemente não cristalino [13].

Logo, apresenta a menor densidade dos polietilenos, com valores na faixa de 0,86-0,90 g/cm<sup>3</sup>, contudo oferece maior flexibilidade e ótimas propriedades ópticas [16].

Já o PELBD consiste em cadeias de polietileno linear que possuem pequenas ramificações aleatórias que ocorrem entre cada 25 a 100 átomos de carbono [13, 14]. Da mesma maneira que ocorre nos polímeros com ramificações, a cristalização é dificultada, conseqüentemente reduzindo a densidade em relação ao PEAD, apresentando assim uma densidade entre 0,90 e 0,94 g/cm<sup>3</sup> [13]. Este polímero apresenta propriedades intermediárias entre o PEBD e o PEAD [17], conforme representação na Figura 2.

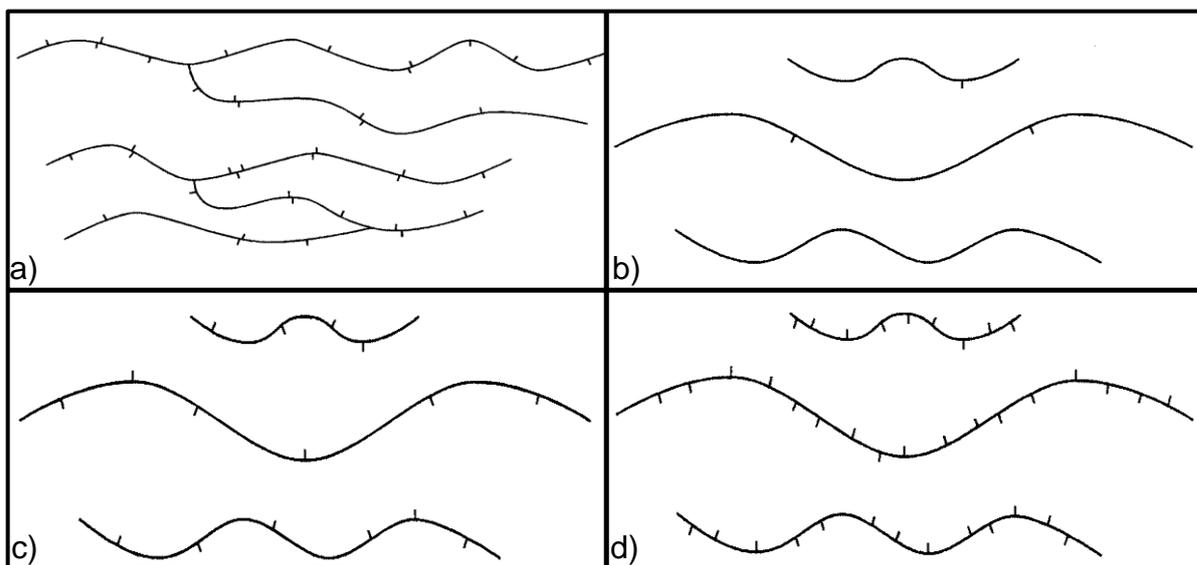


Figura 2 – Representação do polietileno de: a) baixa densidade; b) alta densidade; c) linear de baixa densidade e d) ultra baixa densidade [13].

### 3.1.1.1 Polietileno Linear de Baixa Densidade

O polietileno linear de baixa densidade tem grande importância comercial, pois seu comportamento mecânico é superior quando comparado ao dos polietilenos de baixa densidade. Mesmo que em alguns *grades* ou tipos, as densidades entre estes polietilenos sejam semelhantes, suas estruturas são diferentes devido às ramificações [18]. Estas influenciam sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, dureza e resistência à tração, visto que a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo

ordenado das cadeias [16-19].

Contudo, a maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura torna o processamento do PELBD mais difícil em comparação ao do PEBD. Entretanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes do PELBD, juntamente com as boas propriedades ópticas, incentivam o uso deste polímero [16, 20].

Logo, o principal uso do PELBD é a fabricação de filmes soprados ou filmes planos (*cast film*), mas podendo ser também moldado por sopro ou injeção [21]. As propriedades dos filmes são atribuídas à linearidade e cristalinidade do polímero, que afetam positivamente as propriedades mecânicas sem detrimento das propriedades ópticas, visto que polímeros mais cristalinos tendem a ser mais opacos. Quando comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme o aumento de teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento para os filmes [16].

O polietileno linear de baixa densidade por ser um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, tornou-se muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo assim o PEBD em diversos usos, podendo ser empregado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, lonas, briquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, bem como revestimento de fios e cabos, embalagens de pão, sacarias, embalagens para ração de animais, artigos flexíveis e peças de uso geral [16, 21].

Contudo o PELBD, assim como as poliolefinas, geralmente apresentam superfícies quimicamente inertes e não porosas, sendo assim uma notória fonte de problema, visto a dificuldade de adesão e pintura. A baixa energia superficial dos hidrocarbonetos saturados e baixa coesão entre as camadas superficiais e as camadas sub-superficiais das poliolefinas são as causas mais notórias da baixa energia livre superficial [1, 22].

A superfície não polar do PELBD é bastante hidrofóbica, ou seja, ângulos de contato da água em torno de 100° no avanço, logo torna-se difícil aderir outras substâncias diretamente na superfície, tais como adesivos, tintas de impressão, tintas de superfícies metálicas [23, 24]. Então, no intuito de melhorar a adesão das

poliolefinas, existem tratamentos para aumentar a energia superficial e a molhabilidade [25].

### 3.2 Propriedades Superficiais

A caracterização de superfícies poliméricas se tornou muito importante nos últimos anos, em função do crescente aumento de aplicações nos produtos industrializados [26]. Estudos dos fenômenos envolvidos, a forma em que um líquido se espalha na superfície, a morfologia, os grupamentos e as ligações superficiais, bem como a adesão entre filmes poliméricos ou de revestimentos têm sido realizados [1, 27, 28]. Associadas a cada um desses fenômenos existem propriedades mensuráveis, que, por conseguinte, fornecem interpretações qualitativas e quantitativas que estão diretamente relacionadas com o desempenho industrial do material.

#### 3.2.1 Ângulo de Contato e Molhabilidade

O estudo do ângulo de contato iniciou-se há mais de 200 anos com a publicação de Young [29], onde foi tratado o ângulo de contato de um líquido, como o resultado do equilíbrio mecânico de uma gota depositada sobre uma superfície sólida plana interagindo com a ação de três forças de superfície [30], apresentadas na Figura 3.

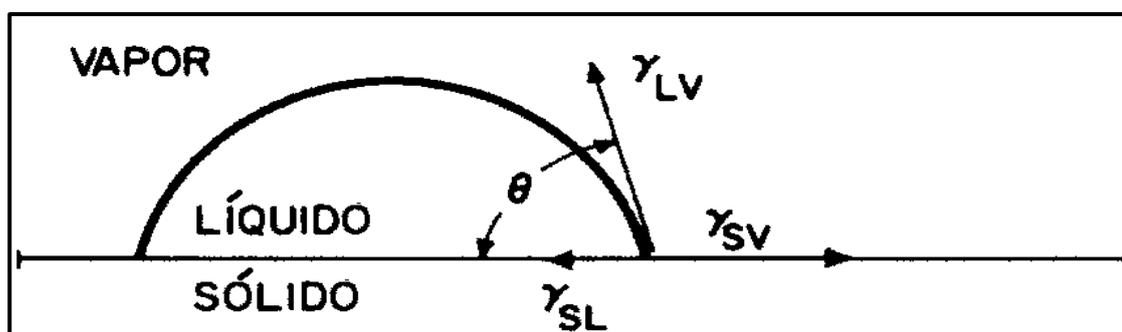


Figura 3 – Representação do ângulo de contato ( $\theta$ ).

Sendo:

$\gamma_{LV}$ : energia interfacial entre as fases líquido e vapor ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ );

$\gamma_{SL}$ : energia interfacial entre as fases sólido e líquido ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ );

$\gamma_{SV}$ : energia interfacial entre as fases sólido e vapor ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ).

Onde:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

O conceito de ângulo de contato está relacionado com o conceito de molhabilidade e indica que as propriedades de superfícies necessitam ser mensuradas [30]. Logo, o valor do ângulo de contato, pode variar de  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , e quando este é igual a  $0^\circ$ , o líquido se espalha livremente molhando a superfície do substrato com uma taxa que depende somente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície.

Quando o ângulo de contato  $\theta > 0^\circ$ , o líquido não se espalha completamente na superfície, formando gotas, contudo cada líquido molha uma superfície sólida em alguma extensão, ou seja,  $\theta < 180^\circ$ . Em uma superfície sólida homogênea, o ângulo de contato é independente do volume da gota líquida, obviamente desde que a tendência para o líquido espalhar aumente quando  $\theta$  diminui, assim sendo neste caso, o ângulo de contato representa uma medida inversa do espalhamento ou da molhabilidade [22, 30-34].

### 3.2.2 Energia Livre de Superfície

As moléculas presentes no interior dos polímeros encontram-se sujeitas à ação de forças tipo Van der Waals em todas as direções, o que não ocorre nas moléculas que constituem a superfície [22, 35]. A superfície por ser diferente do interior apresenta funções termodinâmicas intrínsecas, tais como, energia livre de superfície e a tensão superficial, definida como a variação da energia livre de superfície com a variação da área superficial, em uma temperatura constante (T), pressão (P) e número de mol (n) [36]. Portanto, a tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar uma superfície de uma unidade de área,

reversivelmente [37], como mostrado na Equação 2.

Onde:

$$\gamma_S = \left. \frac{\delta G}{\delta A} \right|_{T,P,n} \quad (2)$$

As moléculas presentes na superfície tem uma contínua tendência a penetrar para o interior da fase, devido à atração assimétrica que sofrem, consequentemente atingem a forma geométrica com menor área superficial, por exemplo, o formato de gotas esféricas em líquidos [22]. Logo, em líquidos, a tensão superficial é usualmente definida como a força que atua paralelamente à superfície por unidade de comprimento. Contudo, em sólidos, as moléculas que atuam na superfície não são equivalentes, e, por conseguinte, a velocidade para se arranjam de maneira que as tornem equivalentes é pequena [35].

Os líquidos em sua maioria, exceto os metálicos, apresentam energia livre de superfície menor que  $100 \text{ mJ/m}^2$ , ou seja, em contato com materiais sólidos, como os metais, o rubi, o diamante e a sílica, que possuem superfície com alta energia, em torno de  $500$  a  $5000 \text{ mJ/m}^2$ , se espalham com extrema facilidade. Contudo, os polímeros possuem baixa energia, sendo inferior a  $100 \text{ mJ/m}^2$ , apresentam certa restrição na molhabilidade [22, 38]. Estudos como tensão superficial crítica de Zisman [30], a teoria de Fowkes [39], a teoria de Wu [40], entre outros [41-46], correlacionam dados de ângulos de contato com tensão superficial ou energia livre de superfície.

### 3.2.2.1 Tensão Superficial Crítica

O método de Zisman, 1964 [30] consiste em correlacionar o  $\cos\theta$  em função da tensão superficial dos líquidos ( $\gamma_{LV}$ ) e assim caracterizando as superfícies de alguns polímeros por obtenção de medidas de ângulos de contato de diversos líquidos orgânicos. O autor observou que, quando  $\theta = 0^\circ$ , ou  $\cos\theta = 1$  o líquido se espalha sobre a superfície, portanto, a tensão superficial do líquido é igual à tensão superficial crítica ( $\gamma_C$ ) do polímero. O valor da  $\gamma_C$  de cada polímero é o resultado da extrapolação da curva até  $\cos\theta = 1$ , Figura 4.

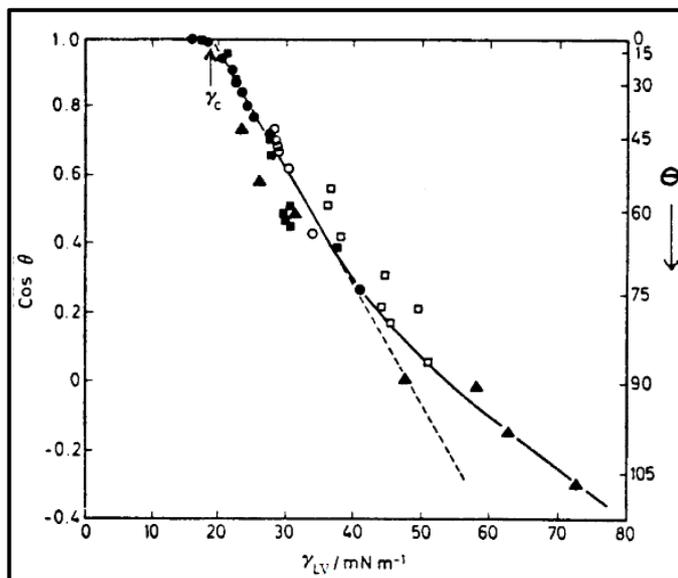


Figura 4 – Tensão superficial crítica do PTFE a 20 °C [47].

Zisman, 1964 [30] observou que a tensão superficial crítica dos polímeros varia com a composição química, tais como polímeros fluorocarbonados apresentam baixas tensões superficiais críticas, contudo, quando os átomos de flúor são substituídos por hidrogênio, a tensão superficial crítica aumenta, o mesmo ocorre quando átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, ou por átomos de oxigênio, ficando estes expostos na superfície do polímero [30, 38], conforme se observa na Tabela 1.

Tabela 1 – Tensões superficiais críticas de alguns polímeros a 25°C [31, 37]

Polímeros	Energia Superficial Crítica (mJ/m <sup>2</sup> )
Nylon 6,6	46
Poli (tereftalato de etileno) – PET	43
Poli (cloreto de vinilideno) – PVDC	40
Poli (cloreto de vinila) – PVC	39
Poli (metacrilato de metila) – PMMA	39
Policloropreno – CR	38
Poliestireno – PS	33
Polipropileno – PP	32
Polietileno – PE	31
Poli (fluoreto de vinila) – PVF	28
Polisobutileno – PB	27
Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF	25
Poli (tetrafluoretileno) – PTFE	19

### 3.2.2.2 Teoria de Fowkes

A teoria de Fowkes, 1964 [39] propõe que a energia livre de superfície total deveria ser um somatório de termos independentes, sendo estes representantes de uma força intermolecular particular [31]. Logo, para superfícies sólidas, ou para estimar a adesão de líquidos em materiais sólidos, tornou-se necessário que algumas relações entre a energia livre superficial do sólido ( $\gamma_S$ ) e as energias interfaciais com o vapor e o líquido ( $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{SL}$ ) fossem conhecidas [22].

Onde apenas forças de dispersão atuam, o modelo para energia interfacial sólido e líquido, foram descritas como:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} \quad (3)$$

Sendo:

$\gamma_S^d$  e  $\gamma_L^d$ : componentes de dispersão da energia livre de superfície do sólido e do líquido.

Combinando a equação de Young com a equação de Fowkes, e admitindo que existam interações entre as fases sólidas e líquidas que não são dispersivas, obtêm-se uma aproximação por média geométrica para as forças atuantes no sistema [37], conforme a expressão:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (4)$$

Onde  $\gamma_S^p$  e  $\gamma_L^p$  estão relacionados às contribuições polares da energia livre de superfície do sólido e do líquido, respectivamente [22].

### 3.2.2.3 Teoria de Wu

Wu, 1971 [40] propôs que para interações entre sistemas de baixa energia, tais como líquidos e adesivos sobre as superfícies poliméricas, a utilização da média harmônica seria mais adequada, pois apresentaria resultados mais consistentes, enquanto para sistemas de alta energia, a média geométrica seria mais

apropriada [22]. Então, as interações entre sistemas de baixa energia foram descritas na seguinte expressão:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_S^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (5)$$

Logo, utilizando dois líquidos diferentes com valores de  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_L^d$  e  $\gamma_L^p$  conhecidos sobre uma superfície sólida, por meio da equação 5 obtêm-se um sistema de duas equações com duas incógnitas,  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$ . O somatório dos componentes polar e disperso da energia livre de superfície do sólido fornece uma aproximação da energia livre de superfície do sólido  $\gamma_S$  [22, 37].

### 3.2.3 Adesão

Em diversas aplicações de materiais poliméricos procura-se a união de dois ou mais componentes para a fabricação do produto final, como, por exemplo, adesão de pinturas ou logomarcas em filmes, peças para indústria automobilística, união de estruturas ou juntas de plásticos de engenharia.

A união ou adesão envolvem mecanismos como forças físicas e químicas que são: adsorção física, ligação química, difusão, atração eletrostática, ligação mecânica, camada limite fraca, que podem atuar individualmente, e ou em algumas vezes em conjunto [22]. Contudo, os polímeros como as poliolefinas não apresentam boa adesão, tornando necessária a utilização de tratamentos superficiais para promover melhor adesão [28, 48].

## 3.3 Técnicas de Tratamento de Superfície em Polímeros

Técnicas de tratamento de superfície foram desenvolvidas para solucionar o problema da adesão de materiais em substratos poliméricos, favorecendo assim a interação entre elas. Os tratamentos mais utilizados visam alterar as propriedades físicas e químicas das superfícies dos polímeros, destes tratamentos pode-se citar: tratamento por chama, tratamento por plasma ou elétrico (descarga corona), técnicas com irradiação de partículas (elétrons, íons, fótons), bem como a

modificação do polímero por funcionalização.

### **3.3.1 Tratamento por Chama**

O tratamento por chama é muito utilizado para modificar as superfícies poliméricas, pois apresenta diversas vantagens, entre elas, o baixo custo, a capacidade de tratar superfícies irregulares e com grandes dimensões em um tempo curto de aplicação [31, 49]. O tratamento consiste em expor o polímero à chama de um queimador com uma mistura ar/gás, assim obtendo uma chama oxidante muito quente (1000 a 2000°C) e os gases mais utilizados são metano, propano e butano [22].

O tratamento por chama induz à modificação superficial introduzindo grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxilas, carbonilas e carboxilas) na superfície do polímero, aumentando assim a energia livre superficial bem como a molhabilidade para líquidos polares, ou seja, a hidrofiliabilidade. A quantidade de grupos polares aumenta conforme o tempo e a quantidade de tratamentos, bem como a profundidade do tratamento sobre a superfície, entre 5 a 10 nm [23, 50-52].

Mazzola et al., 2011 [49] estudaram a influência de quatro fatores determinantes para o sucesso do tratamento, sendo eles: distância entre a chama e a superfície, tempo de aplicação da chama, velocidade do tratamento e a razão propano/oxigênio. Os autores em condições ótimas obtiveram um aumento de 48% da energia livre de superfície para filmes de polipropileno, ou seja, aproximadamente 58 mJ/m<sup>2</sup>, e a redução em torno de 9° do ângulo de contato quando comparado ao filme sem tratamento (89,9°), comprovando assim uma melhor molhabilidade do filme após o tratamento.

### **3.3.2 Tratamento por Plasma**

O plasma é considerado um estado fluído da matéria, semelhante a um gás ionizado contendo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. Os plasmas utilizados no tratamento de superfície podem ser criados com gases variados (He, Ar, Kr, Ne, Xe, ar, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) e por meio de corrente elétrica

contínua, radio frequência, ou fontes de energias de microondas [22, 31]. Conforme o estado térmico do gás os plasmas podem ocorrer em altas temperaturas (1500 a 3500°C) sendo utilizados para ligas metálicas, ou ocorrem em baixas temperaturas, chamados plasmas frios com temperatura inferior a 100 °C, por conseguinte os mais utilizados em tratamentos de superfícies poliméricas.

Por produzir espécies químicas oriundas das interações de elétrons livres com moléculas gasosas neutras, o plasma desencadeia diversas reações na superfície do polímero por meio das moléculas excitadas e radicais livres, como por exemplo, oxidação, polimerização, entre outras. Nos polímeros, a modificação é ativada rapidamente e com eficácia, devido à possibilidade da formação de várias espécies ativas na superfície do polietileno (PE), polipropileno (PP) e do politetrafluoretileno (PTFE) [3, 53]. Que visa aumentar a hidrofiliabilidade do polietileno, mas por ser uma técnica mais onerosa, quando comparada aos tratamentos usuais, as aplicações ainda são diversas, tais como na área de compósitos, embalagens para componentes microeletrônicos, biomateriais, entre outros [54].

Pesquisas na literatura científica concluem que embora o tratamento por plasma seja um método eficaz para tornar a superfície do polímero menos hidrofóbica e assim, melhorar as propriedades de molhabilidade e adesão, o tratamento não apresenta estabilidade e, conforme o avanço dos dias, a energia livre de superfície tende a se reduzir. Isto é, uma vez que o polímero, por exemplo o PE, que apresenta mobilidade das cadeias para responder à força interfacial se rearranjando por movimentos de rotação e translação das cadeias e das ramificações para o interior do volume. O polímero mostra a recuperação da hidrofobicidade, visto que o mesmo procura minimizar a energia interfacial entre a sua superfície e o meio ambiente [24, 55-58].

Morent et al., 2007 [4] estudaram a influência do tratamento de plasma na eficiência e estabilidade em filmes de PP e PET conforme o gás utilizado, após 50 horas da aplicação. Os autores concluíram que o plasma realizado com argônio apresentava uma perda no tratamento entre 25 a 29%, pois o polímero reticulava, e os grupos polares formados não conseguiam se reorientar para o interior do volume.

Já o tratamento em hélio apresentava uma redução de 35%, e a maior perda da eficiência ocorreu no tratamento em ar, aproximadamente 47 e 39% para os filmes de PP e PET, respectivamente, pois nessa atmosfera o polímero não reticulava e portanto os grupos polares se orientavam para o interior do volume, diminuindo assim a molhabilidade e energia livre de superfície.

### **3.3.3 Tratamento por Descarga Corona**

O tratamento por descarga corona apresenta processos semelhantes aos tratamentos com plasma, contudo tem como vantagem o fato de ser realizado em temperatura e pressão ambientes [37, 59]. A descarga corona é produzida em um gás ou ar, quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos, por exemplo, uma ponta e um plano (geralmente coberto por poliéster, cerâmica, borracha de silicone ou epóxi) e sobre o plano encontra-se a superfície que se deseja tratar [22].

Quando há o potencial elétrico elevado, o alto campo induzirá a ionização do gás, produzindo então o vento corona, ocasionado pela colisão de elétrons com o gás durante a passagem pelo espaço entre os eletrodos, e espécies ativas metaestáveis de nitrogênio e oxigênio excitadas pelo alto campo elétrico. Conseqüentemente estas espécies agem sobre a superfície do material formando radicais peróxidos e hidróxidos, devido ao ozônio formado, que é um agente oxidante, modificando assim as propriedades superficiais do mesmo [31].

Pesquisas científicas indicam que embora o tratamento por descarga corona possua vantagens, a modificação superficial é termodinamicamente instável, ou seja, com pouca durabilidade, principalmente pelo polímero apresentar o processo de recuperação de hidrofobicidade, tornando necessário que o polímero seja utilizado logo após o tratamento, garantindo assim uma boa adesão e molhabilidade [60-62].

Nos filmes de poliolefinas, o tratamento corona proporciona a incorporação de grupos químicos contendo oxigênio, principalmente, o grupo carbonila (C=O). Estes grupos polares promovem uma melhor molhabilidade, ou seja, diminuindo o ângulo

de contato para líquidos polares (água) [11, 63, 64]. Carneiro, 2001 [31] ao tratar por descarga corona filmes de polipropileno obteve um aumento de  $23 \text{ mJ/m}^2$  na energia de superfície livre, sendo que os filmes tratados apresentaram em torno de  $50 \text{ mJ/m}^2$ , enquanto os filmes sem tratamento aproximadamente  $27 \text{ mJ/m}^2$ .

Santana e Manrich, 2009 [6] estudaram diferentes condições de tratamento por descarga corona para filmes de polipropileno com carga de  $\text{CaCO}_3$  (papel sintético) e observaram aumento da rugosidade e variações não uniformes após o tratamento, pois a carga aparentemente estava mais concentrada e com menor interação com a matriz polimérica. As tensões aplicadas de 18 e 24 kV mostraram maiores valores de energia livre de superfície, ou seja, uma melhor adesão das tintas quando comparados ao filme sem tratamento. Os autores também evidenciaram que os filmes apresentaram uma redução de 18% da energia livre superficial após 11 meses de armazenamento, claramente comprovado pelo aumento do ângulo de contato em água dos filmes que passaram de  $57^\circ$  para  $77^\circ$ , indicando assim uma redução da molhabilidade, conforme Figura 5.

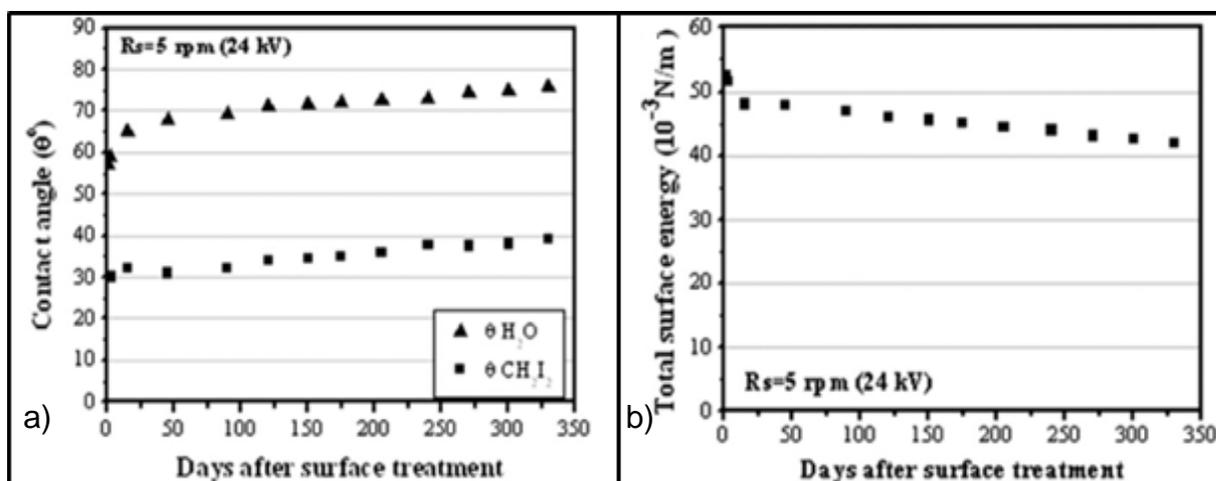


Figura 5 – Ângulo de contato (a) e energia de superfície (b) [6].

### 3.3.4 Tratamento por Feixe de Íons

Consiste em bombardear íons com alta capacidade de transferência de energia causando alterações na morfologia e estado químico da superfície polimérica [37]. A interação entre o feixe de íon e o filme de polímero ocorre por meio de colisões elásticas e inelásticas que são projetados em direção às moléculas da

superfície do filme, provocando quebra de cadeias, evaporação, oxidação e redução, reticulação, ionização e produção de radicais livres que modificam ou degradam as propriedades químicas e físicas do filme. Essas modificações superficiais dependem do tipo de íon e sua energia, bem como a dose do feixe e da natureza do polímero a ser tratado [22, 31, 37, 65].

Švorčík et al., 1998 [66] avaliaram a superfície do polietileno após irradiação de Ar e Xe. As alterações químicas e morfológicas do filme foram mais notórias quando utilizado íons de Xe, visto que houve a produção de mais radicais livres. Por meio da microscopia de força atômica (AFM), ficou evidenciado que este tratamento aumentou a rugosidade da superfície do polímero. Contudo entre o Ar e o Xe, a modificação com íons de Xe apresentou menor variação de rugosidade. Este fenômeno os autores atribuíram à forte compactação e adensamento provocado por estes íons sobre a superfície do polietileno.

Estudos da literatura científica mostram que os polímeros depois de tratados por feixe de íons apresentam redução no ângulo de contato em água, ocasionando aumento da energia livre de superfície, e melhorando as propriedades de adesão em filmes de poliolefinas [67-69]. Sprang et al., 1995 [67] investigaram a influência dos íons de oxigênio e nitrogênio sobre a superfície de filmes de polietileno, e concluíram que o feixe de íons de oxigênio proporcionou um maior aumento no componente polar da energia livre de superfície quando comparado ao polímero tratado por feixe de íons de nitrogênio.

### **3.3.5 Tratamento por Irradiação de Fótons**

Muitas técnicas de modificação superficial para polímeros foram desenvolvidas, contudo o tratamento com irradiação de ultravioleta (UV) é uma das mais simples, eficiente e relativamente barata que é utilizada para introduzir grupos funcionalizados (C-O, C=O, entre outros), compostos especiais fotopolimerizáveis, imobilização de biomoléculas, bem como favorecer a adesão de metais na superfície do polímero [70-72]. A utilização desta técnica tem sido caracterizada por descargas silenciosas, simplicidade e facilidade de manuseio, e a possibilidade da aplicação do tratamento em grandes áreas e com geometrias complexas.

A luz ultravioleta possui uma profundidade de penetração limitada, devido à alta absorção deste comprimento de onda pelos polímeros, propiciando assim a cisão das ligações da superfície e das suas propriedades. Fatores como o comprimento da radiação UV, geralmente entre 250 a 400 nm, e a atmosfera utilizada influenciam fortemente no sucesso da modificação superficial [22, 31]

Daniloska et al., 2010 [71] estudaram a aplicação do tratamento por UV com uma lâmpada com irradiação de 254 nm, e concluíram que o filme de PEAD com superfície quimicamente inerte foi modificado com sucesso por meio da fixação de grupos ativos. Este resultado foi confirmado por espectroscopia Raman e FTIR, tais grupos ativos proporcionaram um aumento no componente polar da energia livre de superfície confirmado pelas medições de ângulo de contato de 80,5° para 56,4°, indicando a modificação da superfície hidrofóbica do PEAD para uma superfície mais hidrofílica.

Wu et al., 2003 [8], compararam a hidrofiliabilidade do PEAD sem tratamento com o PEAD irradiado por UV variando o tempo de aplicação do tratamento e a atmosfera utilizada (em ar e oxigênio). Com o prolongamento do tempo de irradiação, os ângulos de contato em água eram menores, e a atmosfera de O<sub>2</sub> proporcionou uma melhor eficácia no tratamento quando comparado com o tratamento em ar, aumentando assim a hidrofiliabilidade. Os ângulos de contato obtidos pelos autores foram de 89° para o PEAD sem tratamento, 71° e 57° para as amostras irradiadas por 93 horas, em atmosfera de ar e O<sub>2</sub>, respectivamente.

### **3.3.6 Modificação por Funcionalização de Polímeros**

Os métodos já citados como tratamento por descarga corona, por chama, por plasma, entre outros, apresentam a desvantagem de que as peças ou os filmes precisam ser previamente preparados e depois de tratados serem utilizados instantaneamente, pois são tratamentos tempo-dependentes, ou seja, com o passar do tempo o tratamento perde a funcionalidade e o polímero apresentará as propriedades superficiais que possuía anteriormente.

Contudo a funcionalização e/ou grafitação de poliolefinas tem sido realizada

com sucesso, pois difere dos tratamentos convencionais, visto que atuam diretamente em toda a massa do polímero, eliminando a restrição do tratamento ser apenas superficial, e tempo-dependente. A funcionalização pode ocorrer via solução, fusão ou processamento no estado sólido [14].

O processo via solução caracteriza-se pelo processo onde o polímero é dissolvido em um solvente apropriado a altas temperaturas, e os modificadores são adicionados juntamente com os peróxidos iniciadores da reação. Como iniciadores, os peróxidos mais utilizados tem sido peróxido de dicumila (DCP), peróxido de dibenzoíla e peróxido de lauroíla, entre outros [14, 73]. A desvantagem deste processo está na complexidade, alto custo, controle da reação, bem como a grande quantidade de solvente inviabilizando a utilização em larga escala [74].

No processo de fusão, o polímero é processado em altas temperaturas no estado fundido, juntamente com os monômeros para modificação e os peróxidos iniciadores de reação. O processamento é realizado em um misturador ou extrusora sem a adição (ou com pouca quantidade) de solvente, sendo este o processo mais utilizado na indústria [14, 75].

Já o processamento no estado sólido, consiste em processar o polímero em temperaturas relativamente baixas, tal como a moagem de alta energia, sem a adição de solvente, com ou sem adição de peróxidos iniciadores. Este processo apresenta como vantagem o fato de trabalhar em temperaturas baixas, evitando assim uma possível degradação do polímero, sendo recomendando também para os polímeros com elevadas viscosidade (como o polietileno de ultra alta massa molar) que não podem ser processados por extrusão reativa, e devido a sua insolubilidade também exclui a funcionalização via solução [14].

Na funcionalização das poliolefinas geralmente são utilizados monômeros como o anidrido maleico (AM), estireno, acetato de vinila, ácido acrílico, metacrilato de glicidila, metacrilatos, entre outros [9, 73-80].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados durante o desenvolvimento desta pesquisa, bem como as condições de processamento dos filmes, métodos de caracterização e ensaios realizados estão descritos neste capítulo.

### 4.1 Materiais

Para a realização deste projeto foram utilizados os seguintes materiais:

- Polietileno Linear de Baixa Densidade – Quattor® HF-2208S3;
- Agentes Funcionalizantes:
  - CEAM - Elvaloy® AC 1820 – Copolímero de etileno e acrilato de metila, fabricado pela Dupont® e fornecido pela Quattor Petroquímica S.A.;
  - PGAM - Fusabond® E 528 – Polietileno graftizado com anidrido maleico, fabricado pela Dupont® e fornecido pela Quattor Petroquímica S.A.;
  - CAMI - Surlyn® 8940 – Copolímero de *etileno*/ácido metacrílico com grupos ácidos parcialmente neutralizados com íons de sódio, fabricado pela Dupont® e fornecido pela Quattor Petroquímica S.A.
- Álcool etílico P.A – ACS, 95% (ECIBRA);
- Acetona P.A – (ECIBRA);
- Fita adesiva 3M, referência 1442;
- Fita adesiva 3M, referência 9400;
- Água deionizada;
- Diiodometano – Sigma-Aldrich – n.158429 - *ReagentPlus*®.

## 4.2 Processamento dos Filmes

Primeiramente foram processadas as amostras com a adição dos agentes funcionalizantes em 1, 2 e 4% em massa, e também foi processada uma amostra com o PELBD sem a adição dos agentes, para assim comparar as propriedades com as amostras funcionalizadas. A mistura ocorreu em uma extrusora dupla rosca marca Coperion, com perfil de temperatura usada entre 160 a 200°C e velocidade de rosca de 500 rpm, e com estes *pellets* aditivados foram efetuados ensaios de índice de fluidez e densidade.

Na primeira etapa deste trabalho foi realizado o processamento dos filmes na empresa Quattor Petroquímica S.A. em uma extrusora de filme tubular Brabender, modelo Stand-alone E19/25D, com perfil de temperatura usada entre 190 a 220°C e velocidade de rosca de 80 rpm. As amostras apresentaram espessura padrão de 30 µm. Após os ensaios realizados, tornou-se necessária nova etapa de extrusão, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Composição dos filmes tubulares funcionalizados.

Amostras	PELBD (% m/m)	CEAM <sup>1</sup> (% m/m)	PGAM <sup>2</sup> (% m/m)	CAMI <sup>3</sup> (% m/m)
PELBD	100	0	0	0
PE-CEAM1%	99	1	0	0
PE-CEAM2%	98	2	0	0
PE-CEAM4%	96	4	0	0
PE-PGAM1%	99	0	1	0
PE-PGAM2%	98	0	2	0
PE-PGAM4%	96	0	4	0
PE-CAMI1%	99	0	0	1
PE-CAMI2%	98	0	0	2
PE-CAMI4%	96	0	0	4

1- Elvaloy ® AC 1820

2- Fusabond ® E 528

3- Surlyn ® 8940

Já na segunda etapa optou-se por formulações com 2 e 3% em massa dos agentes funcionalizantes, ou seja, foram processadas 7 amostras. Os filmes foram

obtidos por uma extrusora de filme plano marca OCS (Optical Control System), com perfil de temperatura entre 170 a 200°C, e velocidade de rosca de 30 rpm, conforme observado na Tabela 3

Tabela 3. Composição dos filmes planos funcionalizados.

Amostras	PELBD (% m/m)	CEAM <sup>1</sup> (% m/m)	PGAM <sup>2</sup> (% m/m)	CAMI <sup>3</sup> (% m/m)
PELBD	100	0	0	0
PE-CEAM2%	98	2	0	0
PE-CEAM3%	97	3	0	0
PE-PGAM2%	98	0	2	0
PE-PGAM3%	96	0	3	0
PE-CAMI2%	98	0	0	2
PE-CAMI3%	96	0	0	3

1- Elvaloy ® AC 1820

2- Fusabond ® E 528

3- Surlyn ® 8940

Os filmes obtidos nesta etapa não apresentaram espessura constante, contudo pelo processamento obteve-se menos irregularidades superficiais, tornando-os aptos para os ensaios de propriedades ópticas, de descolamento, e microscopia de força atômica. A Figura 6 mostra os filmes planos funcionalizados neste processamento.



Figura 6 – Amostras dos filmes planos funcionalizados.

## **4.3 Caracterização**

### **4.3.1 Densidade**

O método utilizado para medir a densidade das formulações foi a picnometria, conforme a norma ISO 1183-1, utilizando como solvente álcool etílico P.A., este ensaio foi realizado em triplicatas e as amostras avaliadas estavam no formato de *pellets* extrudados.

### **4.3.2 Índice de Fluidez**

Os *pellets* de PELBD puro e os funcionalizados foram caracterizados por índice de fluidez de acordo com a ASTM D1238-10, em um plastômetro Microtest 4105B com tempo de residência de 3 min, utilizando uma carga de 2,16kg a 190°C e tempo de corte de 3 minutos.

### **4.3.3 Propriedades Ópticas**

#### *4.3.3.1 Índice de Amarelamento e Branqueamento*

Estes ensaios foram realizados nos filmes planos utilizando um brilhaômetro BYK-Gardner, modelo Spectroguide Sphere, de acordo com a ASTM E313-10.

#### *4.3.3.2 Brilho*

O brilho dos filmes planos foi mensurado no brilhaômetro BYK-Gardner, modelo Spectroguide Sphere, com ângulo de incidência do feixe em 60°, conforme ASTM D1003-00.

### **4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho**

#### *4.3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 1000 em uma faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução espectral, sendo que cada espectro foi resultado de uma acumulação de 32 varreduras, conforme ASTM E-1252-98. Os corpos de prova (filmes) foram armazenados durante 24h em um dessecador objetivando que todas as amostras apresentassem o mesmo teor de umidade.

#### *4.3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada Horizontal (FTIR/HATR)*

A espectroscopia FTIR com refletância total atenuada horizontal foi realizada no mesmo espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 1000, onde foi acoplado o acessório HATR com configuração de ângulo de incidência fixa em 45°, e juntamente a esse acessório foi colocado um suporte para o cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A análise ocorreu na faixa de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução espectral. Assim como na espectroscopia FTIR, o espectro também foi resultado de uma acumulação de 32 varreduras.

Os filmes foram colocados sobre o suporte e prensados para que os mesmos aderissem à superfície do cristal. Todas as demais condições são idênticas às da análise de FTIR.

#### *4.3.5.3 Índice de Carbonila (IC)*

Com os espectros obtidos pelas análises de espectroscopia de infravermelho foram realizados os cálculos de índice de carbonila, conforme ASTM E168-06. Os índices de carbonila para os filmes foram obtidos pela razão das áreas dos picos característicos dos aditivos pela área do pico característico do polietileno linear de

baixa densidade. Segundo Hummel, 1984 [81], a banda de  $1897\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação angular assimétrica no plano (*rocking*) do  $\text{CH}_2$  presente na fase cristalina do PELBD, logo esta foi a banda utilizada, visto que o PELBD por ser linear, apresenta uma considerável cristalinidade, diferentemente dos agentes funcionalizantes, conforme Figura 7.

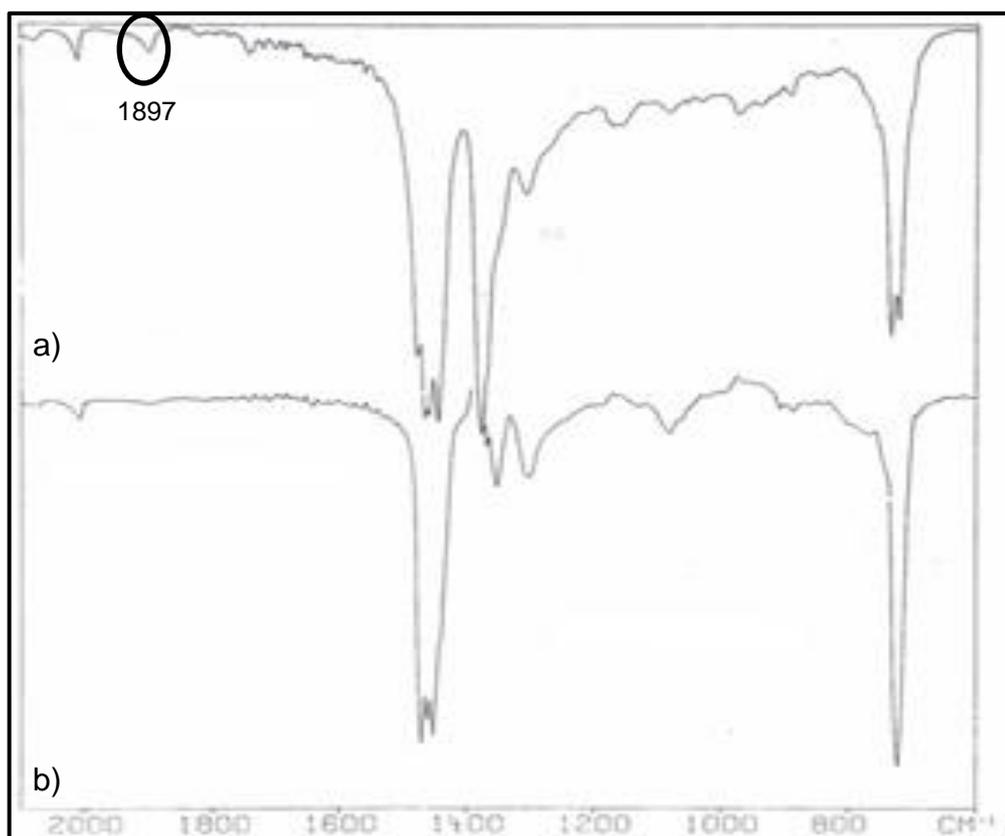


Figura 7 – Espectros de FTIR de polietileno: a) Polietileno com fase cristalina; b) Polietileno com predominância de fase amorfa [81].

### 4.3.6 Propriedades Térmicas

#### 4.3.6.. Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)

As propriedades térmicas foram avaliadas pelo equipamento TGA, modelo 2050 da TA *Instruments*, e o ensaio foi realizado na atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), numa faixa de 25 a  $1000^\circ\text{C}$  com aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.3.6.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ocorreu em um aparelho DSC Q20 da TA *Instruments*. A amostra partiu da temperatura de 0°C até 200°C, com uma taxa de 10°C/min, após foi resfriada até a temperatura de partida, contudo sem uma taxa de resfriamento controlada. Para todas as amostras o ensaio foi realizado na atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

#### 4.3.7 Propriedades Superficiais

##### 4.3.7.1 Ângulo de Contato

O ensaio de ângulo de contato foi realizado no tensiômetro marca Labiometric modelo LBDX (Figura 8).

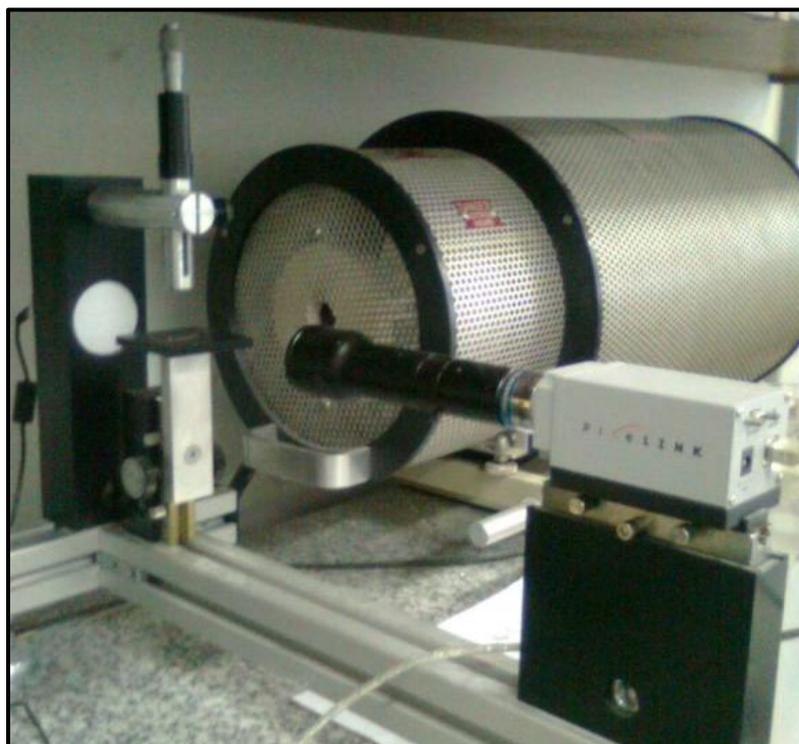


Figura 8 – Tensiômetro Labiometric.

Previamente as amostras ficavam armazenadas em um dessecador por 24h, e após os filmes foram aderidos em uma fita dupla-face da 3M ref. 9400 sob uma placa de vidro. Então foi realizado o ensaio, onde o ângulo de contato obtido foi a

média de 15 gotas sésseis de água e de diiodometano para cada amostra. Conforme observado na Figura 9.

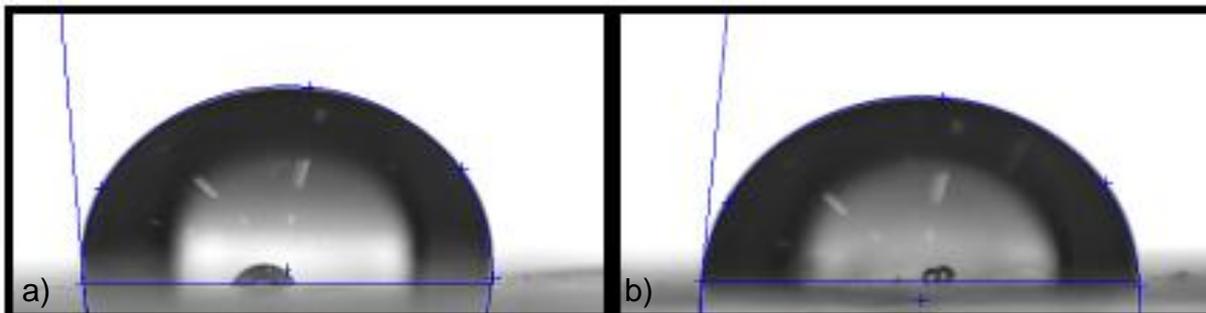


Figura 9 – Representação da gota de água sobre a superfície dos filmes: a) PELBD b) PE-B4.

#### 4.3.7.2. Energia Livre de Superfície

Os cálculos de energia livre de superfície foram realizados pela equação de Wu [40] no software Surftens da OEG GmbH utilizando os ângulos de contato previamente obtidos no tensiômetro marca Labiometric modelo LBDX. Os líquidos utilizados foram a água deionizada e o diiodometano (Sigma-Aldrich) com as seguintes propriedades superficiais:

- Água deionizada: ( $\gamma_{LV} = 72,80$  mN/m;  $\gamma_L^p = 51,00$  mN/m;  $\gamma_L^d = 21,80$  mN/m);
- Diiodometano: ( $\gamma_{LV} = 50,80$  mN/m;  $\gamma_L^p = 2,3$  mN/m;  $\gamma_L^d = 48,50$  mN/m).

#### 4.3.7.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a microscopia de força atômica as amostras foram previamente limpas, sendo imersas em acetona por 60s, e foram secas em estufa a 50°C, e antes da microscopia foram limpas com jato de nitrogênio visando eliminar partículas de poeira que se acumulam na superfície. O microscópio NanoScope 3a (Digital Instruments) foi utilizado no modo intermitente (*tapping*) e foram obtidas imagens de variação da fase e altura com comprimento da varredura variando de 1 a 15  $\mu\text{m}$ . As análises foram efetuadas com agulhas *super sharp* da marca Veeco Probes, e com resolução de 512x512 *pixels*. Todas as imagens foram obtidas em condições ambientais.

#### 4.3.8 Teste de Descolagem (*Peel-Test*)

O teste de descolagem foi realizado em máquina universal para ensaios, marca EMIC e modelo DL10000, conforme ASTM D903-10. Os filmes foram cortados em formas de tiras com dimensão de 203,2 mm x 25 mm, sendo que somente 101,6 mm foram aderidos em uma fita dupla-face 3M, ref. 1442 sob uma placa de aço, 24 horas antes do ensaio.

A placa então foi fixada verticalmente em uma garra do equipamento, e a parte do filme que não estava aderida na fita foi fixada na garra móvel. A descolagem do filme ocorreu em um ângulo de 180° com uma velocidade de 152 mm/min, conforme Figura 10, sendo que foram realizados três ensaios para cada formulação.

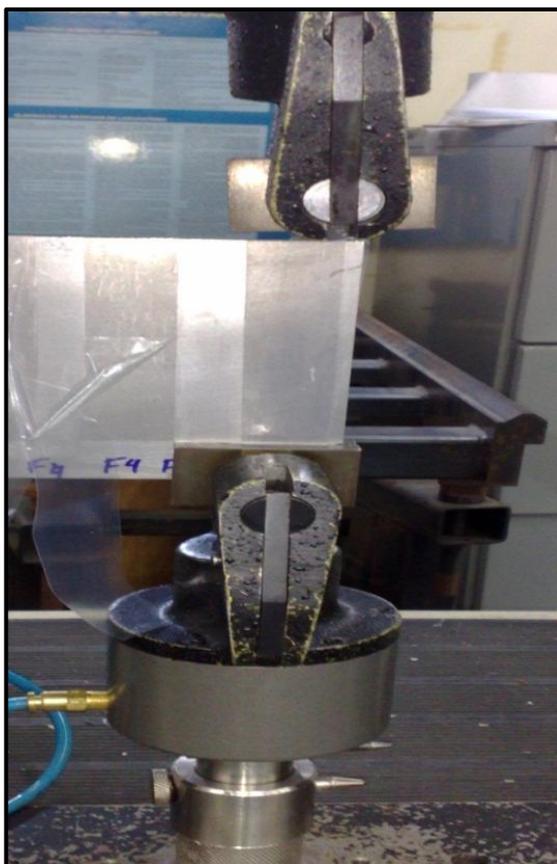


Figura 10 – Teste de descolagem sendo realizado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão serão dispostos em duas partes, referentes à dois processos de extrusão de filme (tubular e plano) realizados sob condições diferentes, e com intento de facilitar a compreensão dos resultados. Também serão apresentadas propostas do mecanismo de funcionalização nos filmes de PELBD.

### 5.1 Caracterização e resultados das amostras de *pellets*

#### 5.1.1 Densidade

Na Figura 11, observa-se que o agente CEAM apresentou a maior densidade entre os agentes utilizados, indicando que as características químicas das moléculas destes promoveram variações sutis na densidade obtida por picnometria.

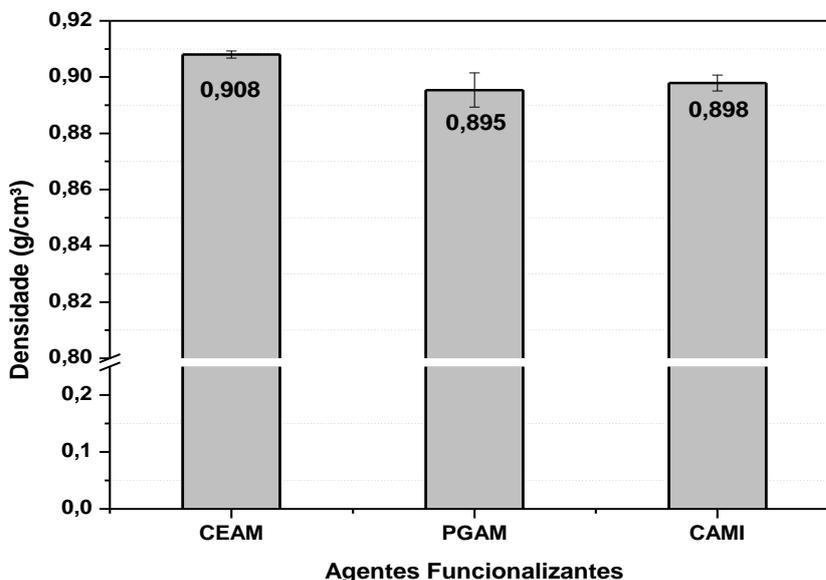


Figura 11 – Densidade dos agentes funcionalizantes.

Correlacionando os dados apresentados na Figura 11, com a densidade do PE sem aditivação apresentada na Figura 12, nota-se que o PE apresentou menor densidade do que os agentes de funcionalização, onde estes possuem valores em torno de 3,4% (CEAM) e 2,3% (PGAM e CAMI) superiores ao do PE.

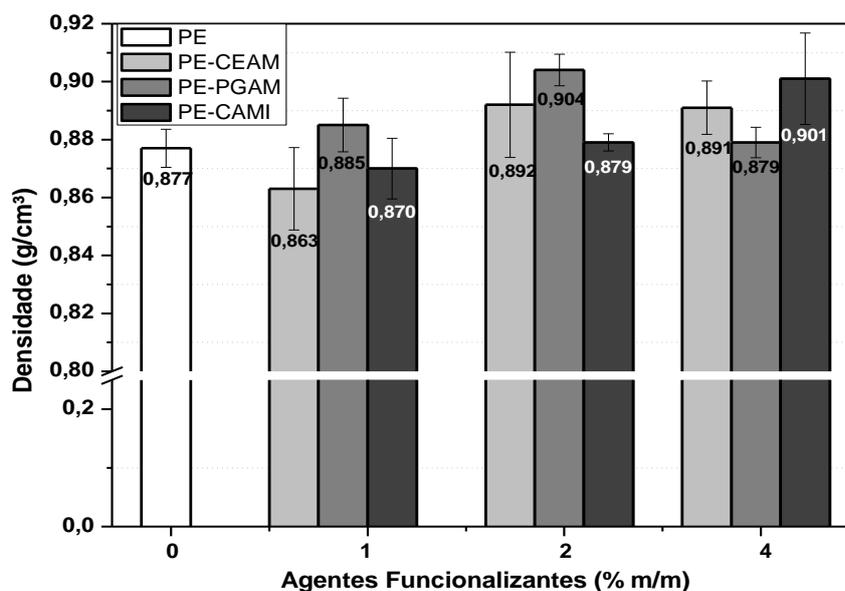


Figura 12 – Densidade das amostras.

As amostras dos filmes funcionalizados evidenciaram que conforme o aumento da concentração do aditivo, a densidade tende a ser superior, devido ao maior empacotamento das cadeias pela ação das forças intermoleculares oriundas da interação entre o PELBD e o agente. Contudo, para a amostra PE com 4% de PGAM, tal comportamento não foi evidenciado, podendo ter ocorrido erros na mensuração da densidade e/ou repulsão dos grupos polares do anidrido maleico, ocasionando assim, maior volume livre, embora os valores tornaram-se mais próximos ao valor teórico da PELBD de  $0,922 \text{ g/cm}^3$ .

### 5.1.2 Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez (MFI) do PE sem agente de funcionalização foi 0,63 g/10min, sendo o menor valor obtido entre as amostras avaliadas, indicando maior viscosidade, conforme Figura 13.

O aumento da concentração do agente, especialmente o CEAM e PGAM, proporcionou um acréscimo na fluidez, sendo mais pronunciado nas amostras com 4% m/m. Por outro lado, a funcionalização com o agente CAMI apresentou um decréscimo do MFI com o aumento da concentração. Entretanto os resultados

continuam sendo superiores aos obtidos pelos PELBD sem modificação .

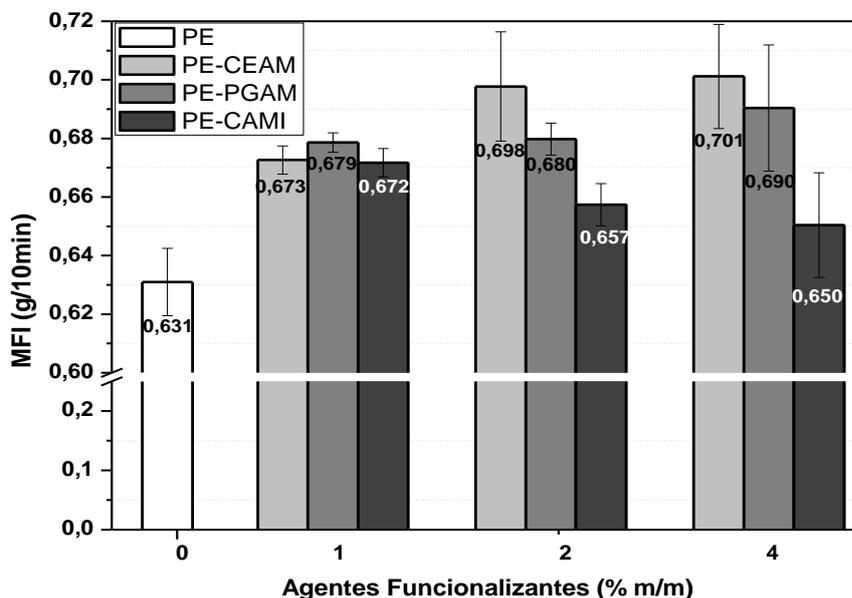


Figura 13 – Índice de fluidez das amostras avaliadas.

A avaliação do índice de fluidez indicou que, provavelmente, a influência dos agentes funcionalizantes, devido suas características químicas, estrutura molecular e peso molecular, foram responsáveis por essas alterações de fluidez. A cadeia molecular do PELBD é linear, aumentando assim a dificuldade do fluxo, que é relacionado com a viscosidade e o peso molecular do polímero. Pois, apresenta regularidades estruturais, que, por conseguinte, aumentam a cristalinidade, e quando se adiciona os agentes, o polímero torna-se menos cristalino, devido ao aumento do volume livre intermolecular, e assim o fluxo do fundido é facilitado. Considerando que todas as amostras foram processadas na mesma condição, o aumento do MFI das amostras funcionalizadas pode indicar que esses agentes criam sítios ativos capazes de promover maiores movimentações das moléculas até provavelmente provocar a cisão das mesmas.

## 5.2 Caracterização e resultados das amostras de filme tubular

### 5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) tornou-se necessária neste trabalho por ser uma ferramenta capaz de identificar os compostos e as moléculas presentes em uma amostra, sendo assim, as modificações promovidas pela adição de agentes funcionalizantes alteraram os espectros, e para elucidar tais variações, utilizou-se o espectro da amostra de PE sem aditivção (Figura 14) como padrão para comparação qualitativa.

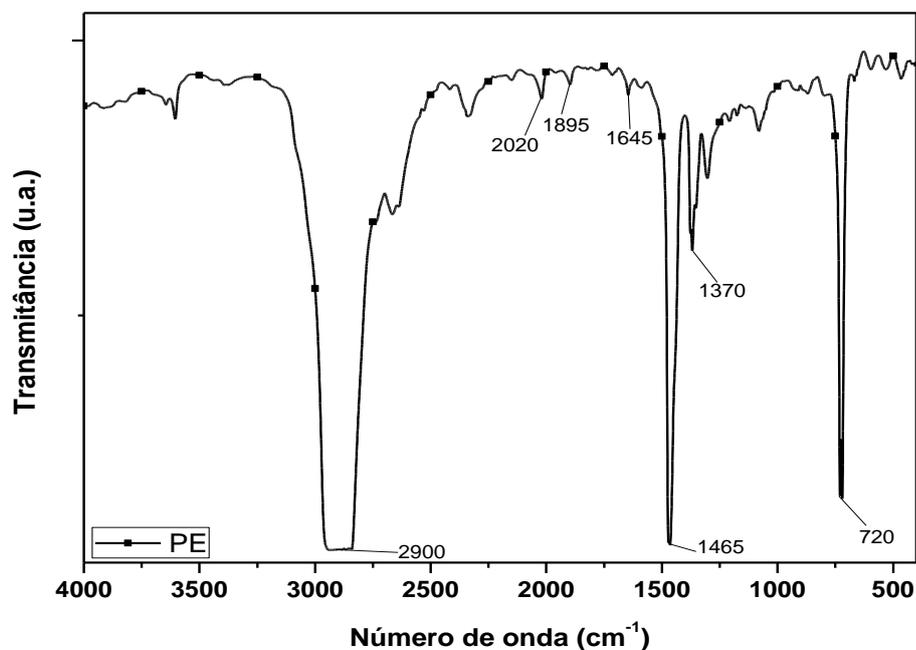


Figura 14 – Espectro de FTIR do PE sem modificação.

O espectro do polietileno apresentou estiramentos e deformações características das cadeias hidrocarbônicas apolares das poliolefinas, conforme Figura 14; nota-se o pico na frequência próxima à  $2900\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento dos grupos C–H. Na frequência de  $2020\text{ cm}^{-1}$ , ocorre um pico de transmitância atribuído à deformação angular assimétrica fora do plano dos grupos  $\text{CH}_2$ , em  $1895\text{ cm}^{-1}$  ocorre a deformação angular assimétrica no plano da fase cristalina do PELBD [81], conforme visto na Figura 7. Esta deformação foi utilizada

para os cálculos de índice de carbonila, visto que os agentes funcionalizantes não possuem esta deformação. Logo, o cálculo se torna mais fidedigno, pois o polietileno presente no agente funcionalizante não apresenta uma cristalinidade tão significativa quando comparada à cristalinidade do PELBD. Em  $1645\text{ cm}^{-1}$  ocorre um pico que não é característico da cadeia do polietileno, sendo atribuído então aos aditivos do *grade* do PE, visto que o polímero utilizado foi de um “*grade*” comercial, e o mesmo possui Erucamida que é um agente deslizante, logo o pico de transmitância pode ser referente ao *overlap* do estiramento da C=O e deformação angular simétrica no plano do grupo N—H da amida [82].

No número de onda de  $1465\text{ cm}^{-1}$ , ocorre a vibração de deformação angular simétrica no plano dos grupos  $\text{CH}_2$  do polietileno, e em  $1370\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular simétrica fora do plano do  $\text{CH}_2$ . Por fim, a vibração em  $720\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação angular simétrica no plano de quatro ou mais grupos de  $\text{CH}_2$  na cadeia aberta do polímero, sendo esta vibração referente ao comprimento da cadeia, e sua intensidade pode ser atribuída ao peso molecular do polietileno, bem como à fase amorfa do mesmo [81, 82].

Na Figura 15 podem ser visualizados os espectros de FTIR oriundos dos agentes funcionalizantes utilizados neste trabalho. Os agentes são copolímeros de etileno e no caso do agente PGAM é um polietileno grafitizado com anidrido maleico, logo, ambos apresentam picos de transmitâncias característicos dos etilenos, que já foram discutidos anteriormente, sendo assim, a discussão destes espectros focou somente nos eventos característicos das funções orgânicas presentes na cadeia dos agentes funcionalizantes. O agente PGAM por ser constituído de anidrido maleico e polietileno, apresentou picos de transmitâncias em  $1865\text{ cm}^{-1}$  e  $1788\text{ cm}^{-1}$  proveniente dos estiramentos das carbonilas (C=O) que ocorrem em pares nos anidridos, e visto que se trata de um anidrido em anel, a absorção se move para frequências mais altas [82]. Observa-se também um pico em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento da carbonila do anidrido com ruptura do anel, logo o anidrido maleico pode ter a ligação em anel rompida durante o processo de extrusão reativa. As bandas de  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $914\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido aos estiramentos dos grupos C—O.

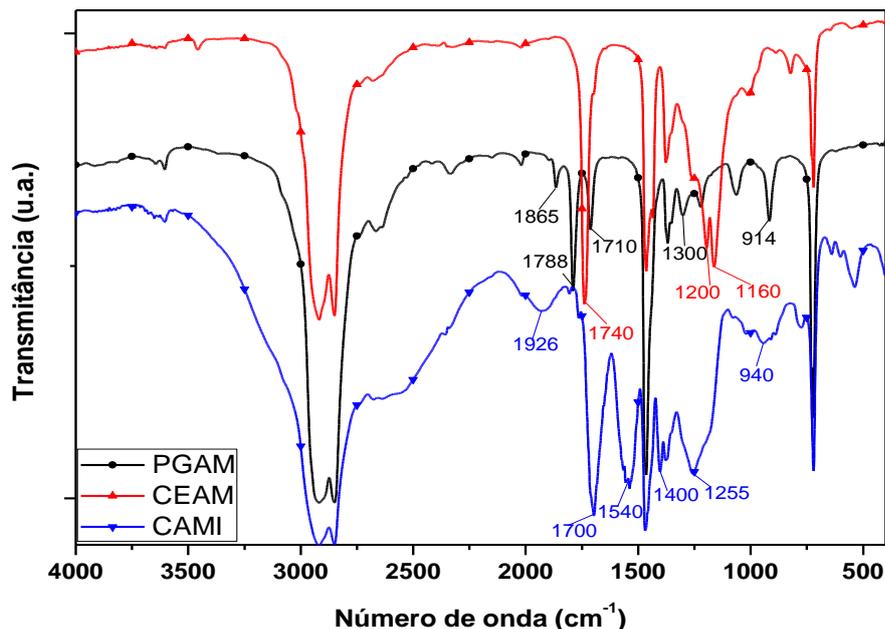


Figura 15 – Espectro de FTIR dos agentes funcionalizantes.

O agente funcionalizante CEAM constituído por copolímeros de etileno e acrilato de metila, apresenta em sua composição a função orgânica de éster, e conforme Figura 15, nota-se a presença do pico em  $1740\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo C=O de um éster alifático; e nas bandas de  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$  ocorrem os estiramentos dos grupo C—O. O agente CAMI, por se tratar de um ionômero de sódio do copolímero de etileno com ácido metacrílico, apresenta uma ligação de um grupo carbonílico com um metal, a vibração de estiramento dessa ocorre no número de onda de  $1926\text{ cm}^{-1}$  [83]. Em  $1700\text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento do grupo C=O do ácido carboxílico, já o estiramento assimétrico da C=O ocorre em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , e a vibração de deformação angular simétrica no plano dos grupos C—O—H encontra-se próxima a  $1400\text{ cm}^{-1}$  [84]. O pico de transmitância em  $1255\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento dos grupos C—O, e o número de onda de  $940\text{ cm}^{-1}$  é inerente à vibração de deformação angular simétrica no plano dos grupos O—H [82].

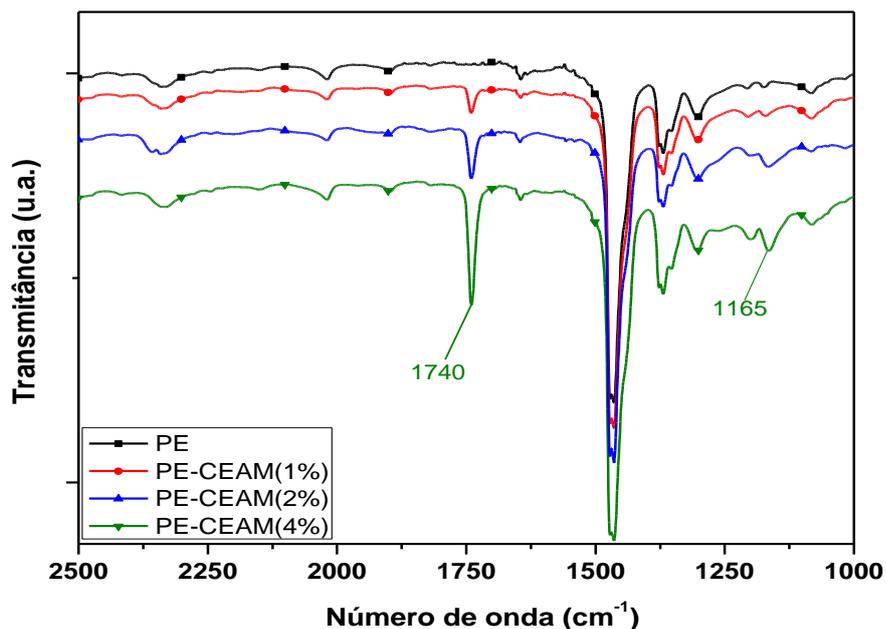


Figura 16 – Espectro de FTIR das amostras PE-CEAM.

Os espectros de FTIR das amostras de PE funcionalizadas com o agente CEAM apresentam os picos característicos do acrilato de metila, conforme Figura 16. Observa-se que o aumento da concentração do agente, proporcionou maior intensidade dos picos de  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ , resultado esperado visto que com o aumento da concentração do CEAM, a presença dos grupos C=O e C–O é maior, logo a intensidade dos picos de transmitância é diretamente proporcional à presença de tais grupos.

Na Figura 17, evidencia-se que as amostras PE-PGAM apresentaram pico de transmitância em  $1790\text{ cm}^{-1}$ , embora com pouca intensidade nos picos de C=O do anidrido maleico. Estima-se que este pico sútil tenha ocorrido devido à quantidade de anidrido presente no agente funcionalizante. Por se tratar de um aditivo comercial, a concentração de sua composição não é conhecida, contudo especula-se que seja próxima de 3 a 6%. Logo, as concentrações da adição do agente funcionalizante foram de 1, 2 e 4% e acabaram reduzindo a presença do anidrido para 0,1-0,2% m/m nas amostras. Essa quantidade de anidrido maleico tornou quase imperceptível as vibrações C=O de sua cadeia molecular.

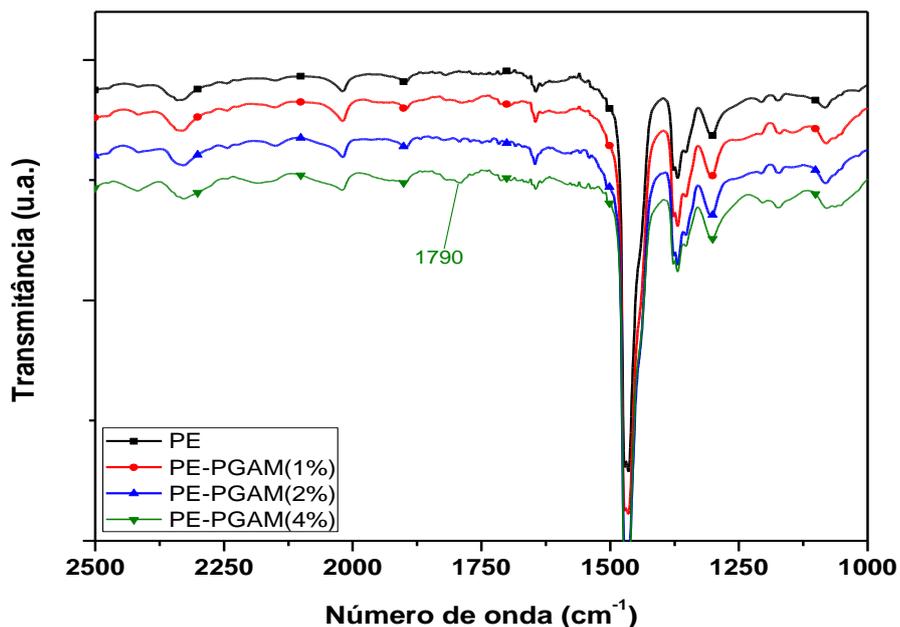


Figura 17 – Espectro de FTIR das amostras PE-PGAM.

As amostras funcionalizadas com o agente CAMI, mostraram comportamento semelhante às demais amostras, conforme Figura 18, visto que quanto maior a adição do agente, mais intenso se tornou a banda característica da função orgânica do mesmo, que neste caso é um ácido carboxílico, que, por conseguinte apresentou o pico da vibração do estiramento da carbonila em 1700 cm<sup>-1</sup>.

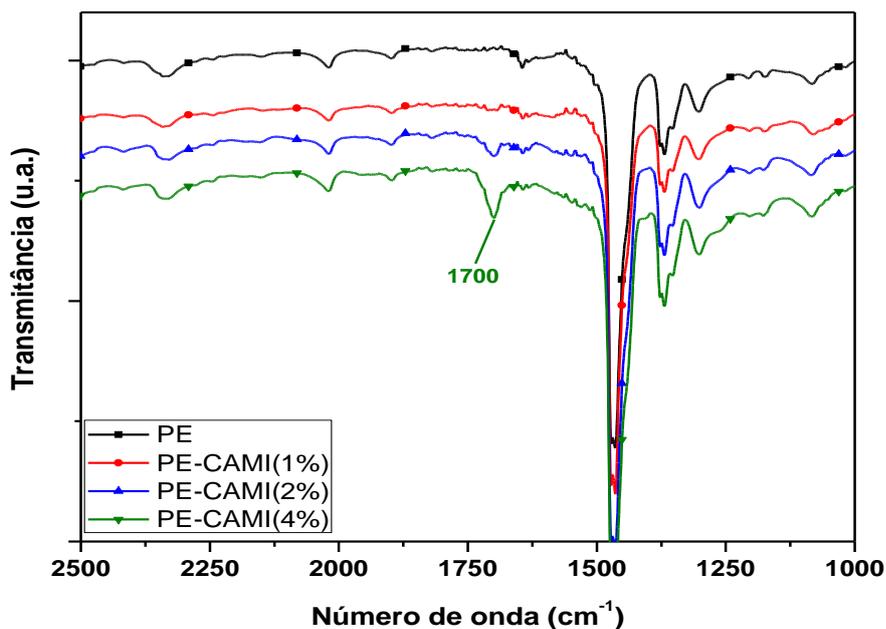


Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras PE-CAMI.

### 5.2.2 Índice de Carbonila (IC)

Os índices de carbonila (IC) para os filmes de PELBD funcionalizados evidenciam comportamentos que corroboram com os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho. A Figura 19 apresenta a variação do IC em um período de 120 dias, onde o filme modificado com agente CEAM com concentração de 4% apresentou valores superiores e mais regulares, indicando que não houve decréscimo na concentração de carbonilas, e assim, possibilitando a afirmação de que esta funcionalização foi estável em função do tempo.

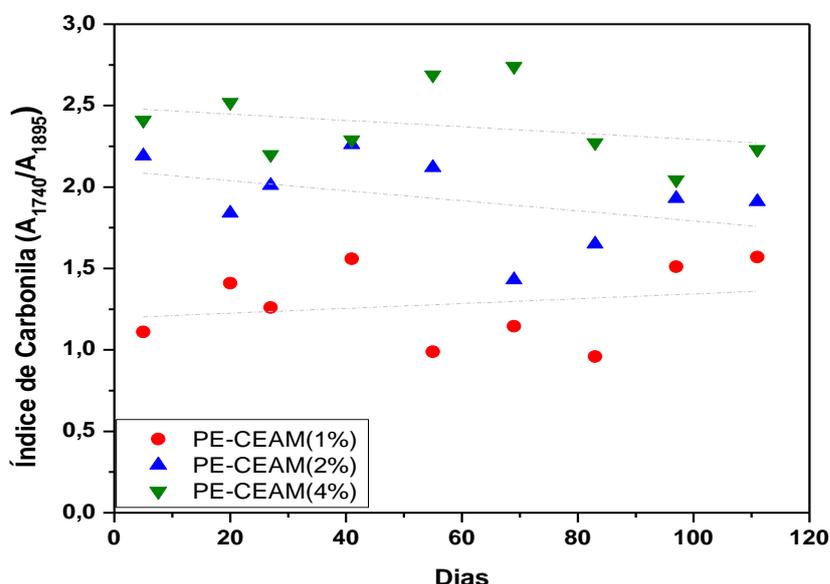


Figura 19 – Índice de Carbonila das amostras PE-CEAM.

Na Figura 20 observa-se que o IC no período de 120 dias, onde o filme funcionalizado com agente PGAM apresentou um índice de carbonila decrescente em função do tempo para as amostras com 4%. Esse decréscimo pode ser atribuído às características químicas do aditivo, que pode não ser tão estável, quando comparado aos demais agentes funcionalizantes. E, por se tratar de um aditivo comercial, estima-se que a concentração e a adição de anidrido maleico no polietileno seja menor que as concentrações de acrilatos e ácidos acrílicos nos agentes CEAM e CAMI respectivamente, tal explanação pode ser confirmada pelo baixo índice de carbonila (aproximadamente 1,05).

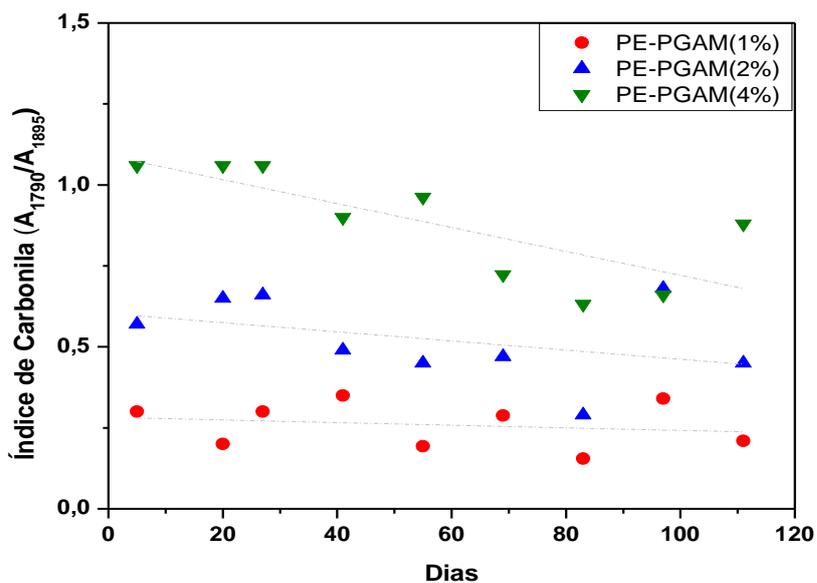


Figura 20 – Índice de Carbonila das amostras PE-PGAM.

Os filmes modificados com o agente CAMI apresentaram valores de índice de carbonila intermediários entre os agentes CEAM e PGAM; nota-se também que os valores são estáveis durante o período avaliado, conforme Figura 21.

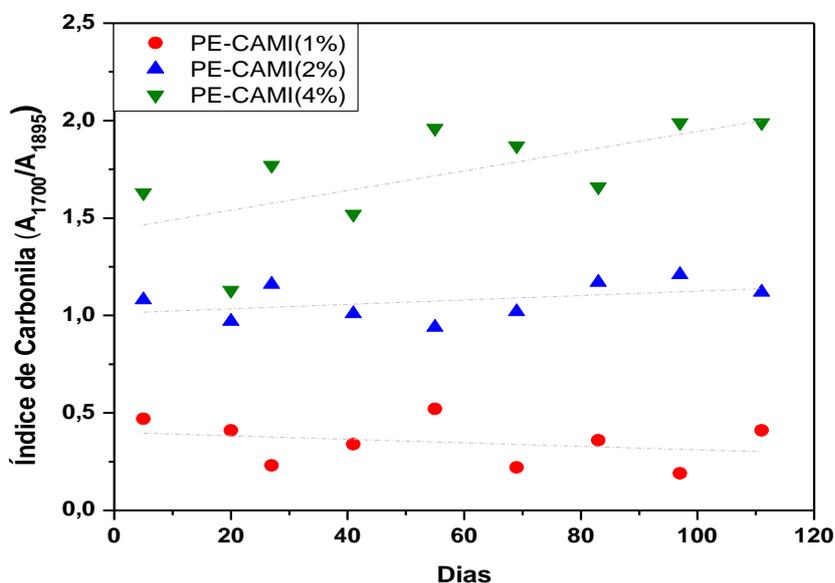


Figura 21 – Índice de Carbonila das amostras PE-CAMI.

Comparando os índices de carbonila percebe-se que as amostras com CEAM com concentração de 4% m/m apresentaram IC em torno de 2,5. Já para amostras com PGAM, os resultados foram aproximadamente de 0,9 a 1,05. Os filmes

modificados com o agente CAMI obtiveram valores próximos a 2,0. Logo, se evidencia a variação dos resultados das amostras, o que foi congruente com o esperado, visto as distintas características dos aditivos acrescidos ao PELBD. Devido inclusive as carbonilas serem de funções químicas diferentes, tais como: carbonila de ésteres (CEAM), carbonila de anidrido maleico (PGAM), carbonila de ácidos carboxílicos (CAMI).

#### 5.2.4 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)

As curvas termogravimétricas da perda de massa das amostras funcionalizadas com o agente CEAM, não apresentaram variações, visto que as amostras possuem o mesmo comportamento e eventos de degradação cinética. Contudo, na curva de derivada da perda da massa (DTG), ficou evidenciado que a adição do agente funcionalizante reduziu a temperatura de degradação em aproximadamente 4°C, conforme visualizado na Figura 22.

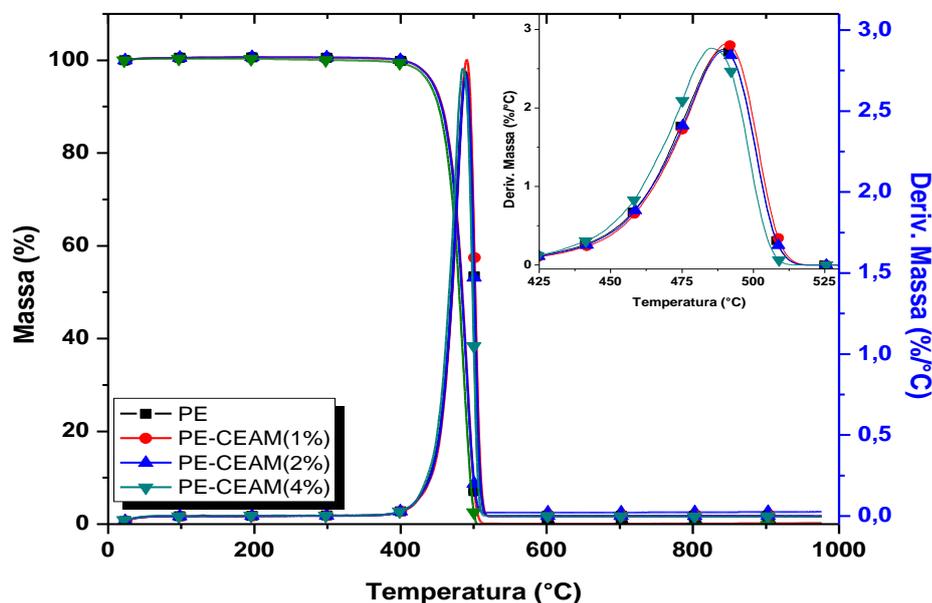


Figura 22 – TGA/DTG das amostras PE-CEAM.

Na Figura 23, as amostras modificadas com o agente PGAM não apresentaram alterações significativas nos resultados, portanto a adição deste agente não influenciou nas propriedades térmicas e tampouco na degradação do polímero.

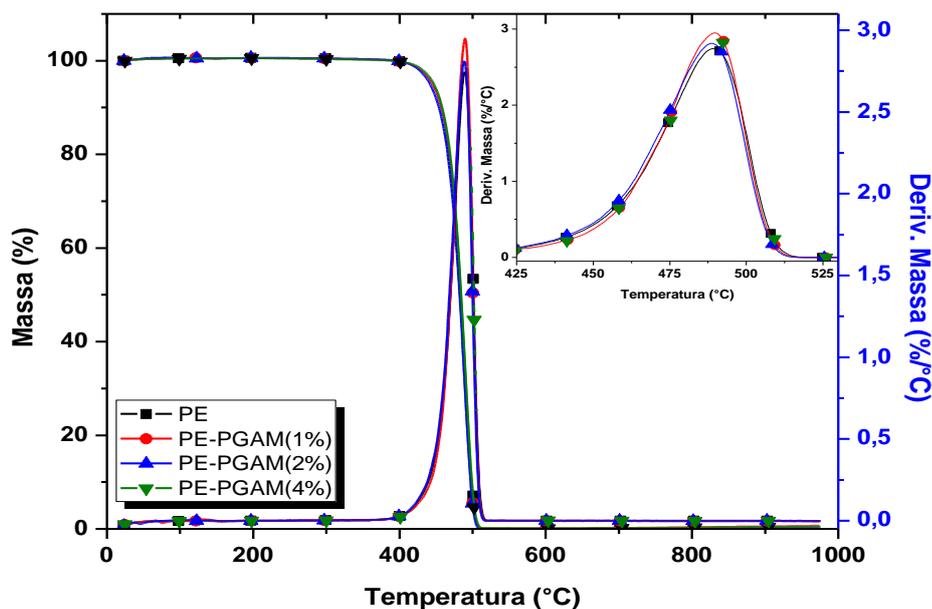


Figura 23 – TGA/DTG das amostras PE-PGAM.

A funcionalização com o agente CAMI apresentou a maior influência nas propriedades térmicas e na temperatura de degradação, pois, se observa na Figura 24, que o pico da curva de DTG da amostra com 4% m/m, mostrou uma redução de aproximadamente 8°C em relação à amostra sem aditivação.

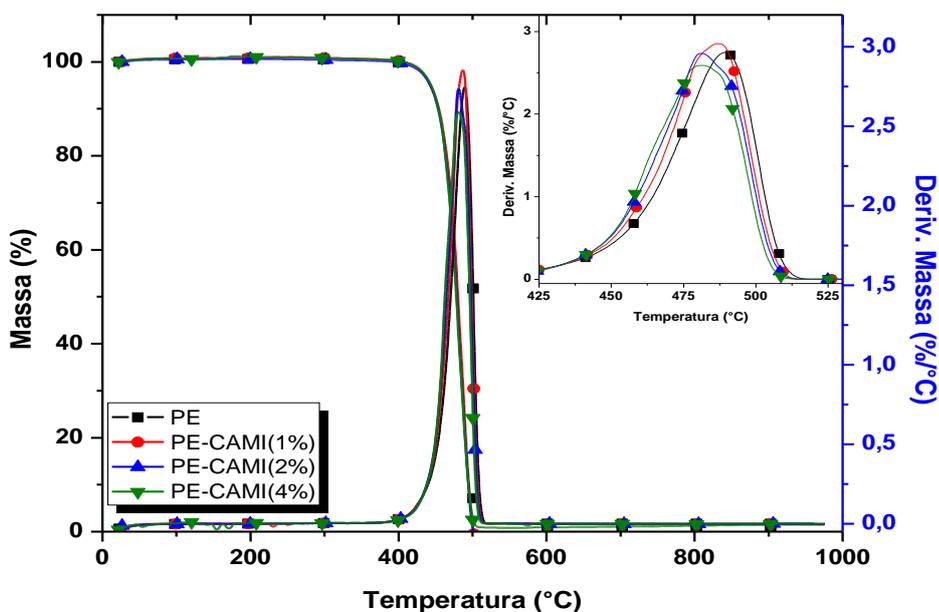


Figura 24 – TGA/DTG das amostras PE-CAMI.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da análise termogravimétrica evidenciando que os agentes funcionalizantes CEAM e CAMI reduzem a temperatura de início da degradação, bem como a temperatura onde a cinética de degradação é máxima (visualizada na curva de DTG), contudo, não há variação em eventos térmicos da curva, tampouco a formação de resíduo na curva de TGA. Esse comportamento térmico ocorreu pela inclusão dos agentes na cadeia molecular do polímero, e os mesmos possuem grupos C=O e C-O, que reduzem a temperatura de degradação e o início da mesma, devido à presença de oxigênio. Sendo que a amostra PE-CAMI4% apresentou o início da degradação em aproximadamente 6,5°C abaixo da temperatura *onset* obtida pela amostra sem funcionalização.

Tabela 4. Resultados da análise térmica TGA/DTG das amostras.

Amostras	DTG	TGA		
	T.pico (°C)	T. <i>onset</i> (°C)	Massa (m/m)	Resíduo (m/m)
PE	489,25	465,55	100	0
PE-CEAM(1%)	489,90	467,22	100	0
PE-CEAM(2%)	489,25	466,36	100	0
PE-CEAM(4%)	485,45	462,81	100	0
PE-PGAM(1%)	489,62	467,04	100	0
PE-PGAM(2%)	489,28	465,56	100	0
PE-PGAM(4%)	490,05	467,28	100	0
PE-CAMI(1%)	486,76	463,64	100	0
PE-CAMI(2%)	482,01	461,31	100	0
PE-CAMI(4%)	481,31	459,01	100	0

Esses aditivos são mais reativos que o polietileno por possuírem grupos funcionais nas suas estruturas, diferentemente do PE que possui somente ligações C-C e C-H; assim corroborando com os resultados obtidos pela análise de MFI, que demonstraram haver sítios ativos nas amostras funcionalizadas. Pelo fato de todas as amostras apresentarem somente um evento térmico da decomposição do PE, não foi possível identificar a decomposição dos agentes funcionalizantes, devido às baixas concentrações dos mesmos e suas composições químicas que foram mascaradas pelo comportamento térmico do polietileno.

### 5.2.5 Ângulo de Contato

A estabilidade do ângulo de contato das amostras modificadas com o agente CEAM foi avaliada durante um período de 120 dias, conforme Figura 25, indicando que os resultados apresentam algumas variações inesperadas, pois há dias em que a amostra de polietileno apresenta ângulos em água menores que as amostras funcionalizadas. Este comportamento é imprevisível, já que a amostra não foi funcionalizada (superfície mais hidrofóbica), porém estas incongruências podem ser atribuídas ao fato da amostra PELBD sem modificação já possuir aditivação com agentes antioxidantes e deslizantes. Contudo, algumas amostras apresentaram o comportamento esperado, pois há momentos em que os ângulos ficaram próximos a  $85^\circ$ , ou seja, uma redução de  $8,5^\circ$  quando comparada ao polietileno sem aditivação.

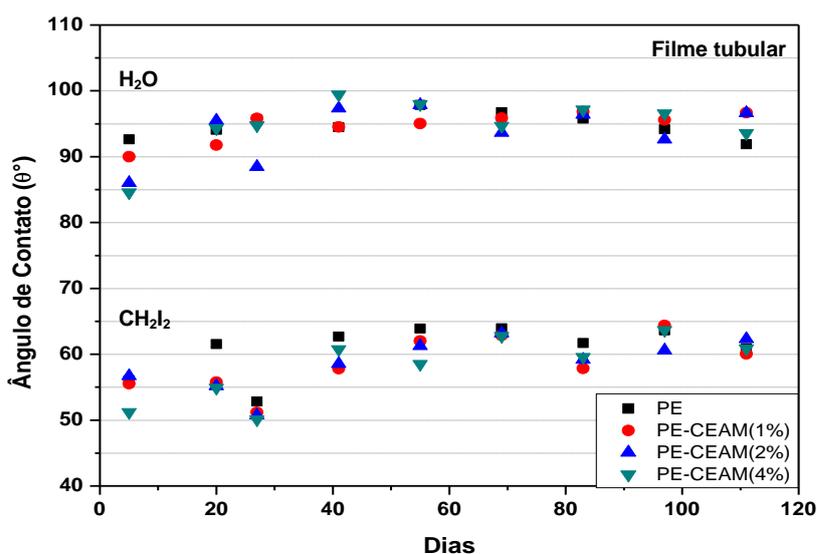


Figura 25 – Ângulo de contato em H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para as amostras PE-CEAM.

O ângulo de contato no período avaliado para as amostras funcionalizadas com o agente PGAM apresentou comportamento semelhante ao agente CEAM. Todavia, percebe-se uma redução no ângulo de contato, caracterizando um comportamento menos hidrofóbico, conforme observado na Figura 26.

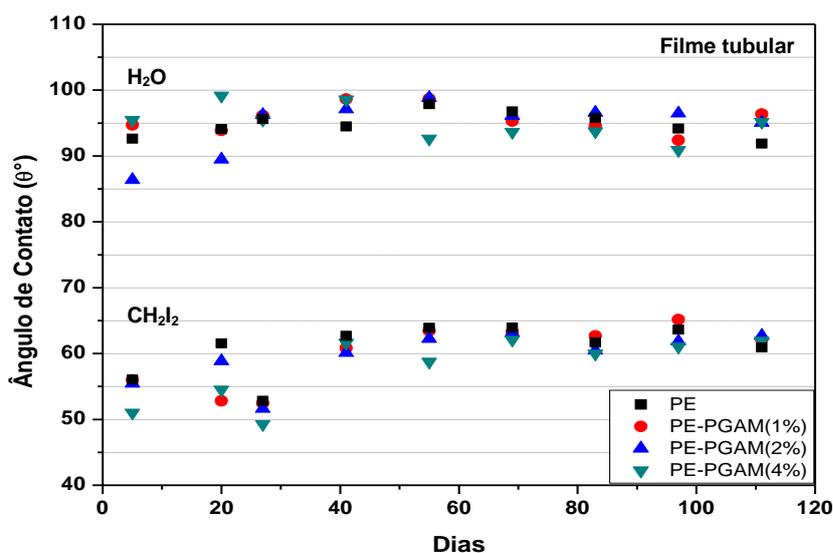


Figura 26 – Ângulo de contato em H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para as amostras PE-PGAM.

Na Figura 27, são apresentados os ângulos de contato para as amostras funcionalizadas com o agente CAMI, e as análises mostraram um comportamento semelhante aos obtidos para os agentes CEAM e PGAM, evidenciando que houve uma funcionalização nos filmes, confirmada pela redução dos ângulos de contato. Essas variações de comportamento inesperadas possivelmente ocorreram por variáveis ambientais, influência da rugosidade dos filmes e de migrações de aditivos utilizados no processamento, tais como a Erucamida e antioxidantes.

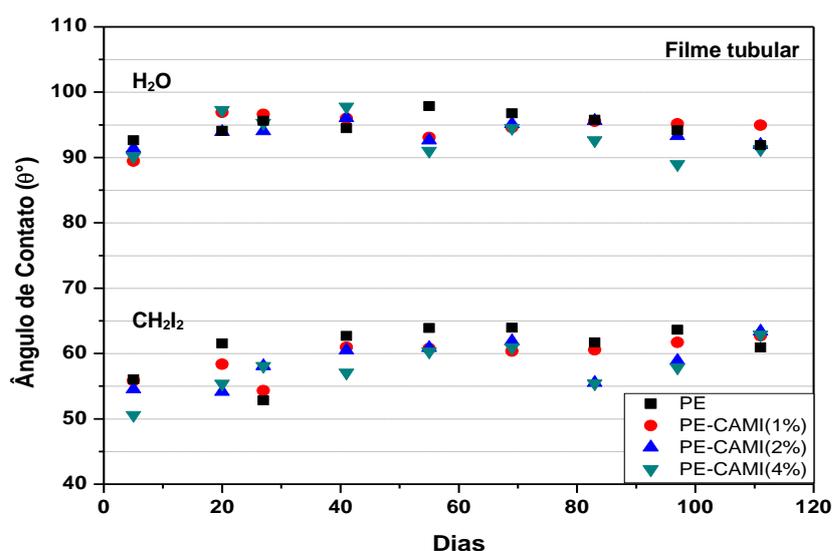


Figura 27 – Ângulo de contato em H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para as amostras PE-CAMI.

### 5.2.6 Energia de Superfície

Os filmes modificados com CEAM apresentaram maiores valores de energia de superfície quando comparados com a amostra sem tratamento. As amostras com 4% m/m apresentaram as maiores energias superficiais até os primeiros 70 dias, um aumento em torno de 15%, quando comparada ao filme de polietileno sem tratamento, apresentada na Figura 28. Após este período, observou-se que as amostras apresentavam comportamento atípico, provavelmente devido à migração de agentes adicionados no processamento.

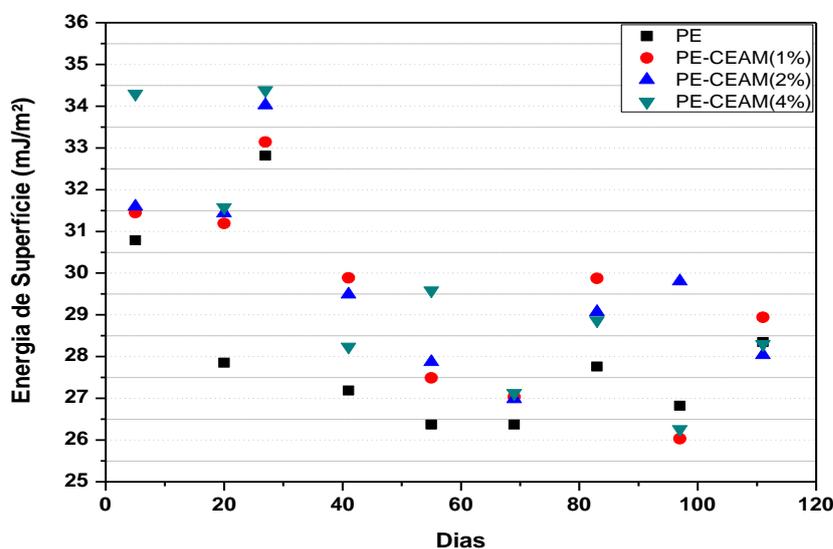


Figura 28 – Energia livre de superfície das amostras PE-CEAM.

O mesmo comportamento de queda pronunciada na energia livre de superfície das amostras modificadas pelo agente CEAM, após 50 dias do início do tratamento, também ocorreu para as amostras PE-PGAM, conforme Figura 29. Comparando o agente CEAM com o agente PGAM, nota-se que as amostras funcionalizadas com este agente apresentaram resultados mais coerentes em todo o período avaliado do que os filmes PE-CEAM.

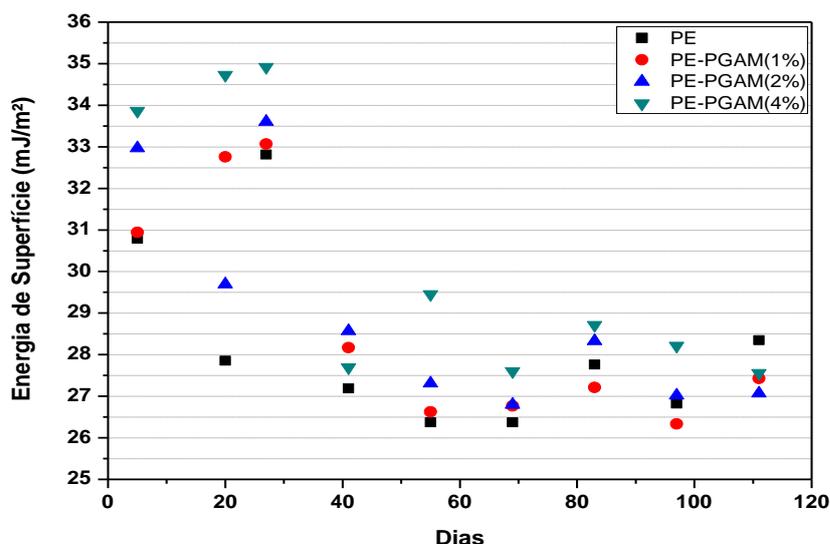


Figura 29 – Energia livre de superfície das amostras PE-PGAM.

As amostras modificadas com CAMI, Figura 30, apresentaram comportamentos semelhantes aos outros filmes, visto que após 50 dias, houve redução na energia de superfície.

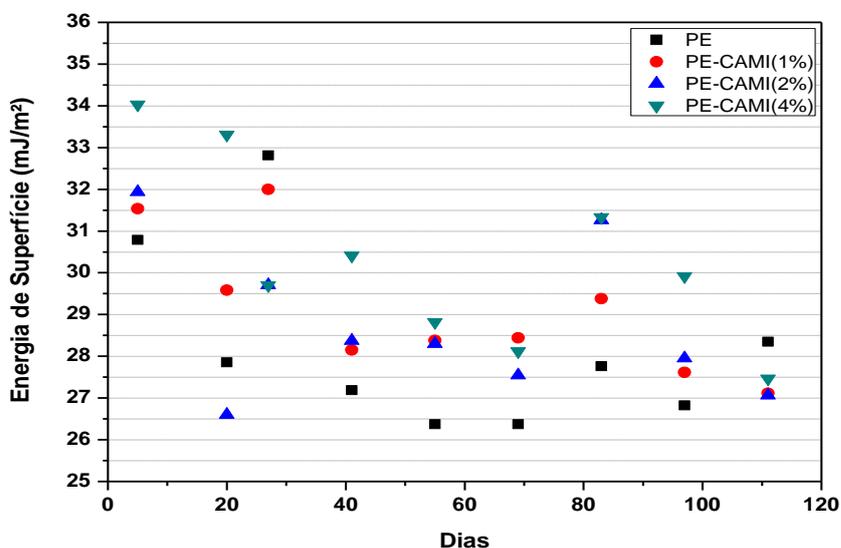


Figura 30 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI.

Analisando os ensaios de ângulo de contato e energia livre de superfície, observou-se que os defeitos superficiais dos filmes estavam afetando a aquisição dos dados e das propriedades de superfície tornando necessária a realização de uma nova extrusão com o objetivo de obter filmes com superfície mais regulares e com maior controle de acabamento.

## 5.3 Caracterização e resultados das amostras de filme plano

### 5.3.1 Propriedades Ópticas

A avaliação das propriedades ópticas tornou-se necessária devido às características do destino de uso dos filmes, pois por ser uma modificação no PELBD com intuito de emprego industrial e comercial, as propriedades ópticas necessitam estar de acordo com as expectativas dos consumidores, ou seja, devem estar iguais ou melhores do que as propriedades do filme de PELBD sem adição de agente funcionalizante.

As amostras modificadas com os agentes CEAM e PGAM apresentaram maior brilho do que os demais filmes com valores acima de 85 unidade de brilho. Por se tratar de uma análise de brilho à 60° espera-se valores altos, devido ao ângulo de incidência e à reflexão especular [85]. Valores de brilho à 60° acima de 70 unidades, são consideradas superfícies de alto brilho, segundo Trezza e Krochta, 2000 [86]. Por conseguinte, com exceção das amostras funcionalizadas com CAMI, todas as demais apresentaram alto brilho, resultado significativo e interessante para a finalidade de uso das mesmas, conforme Figura 31.

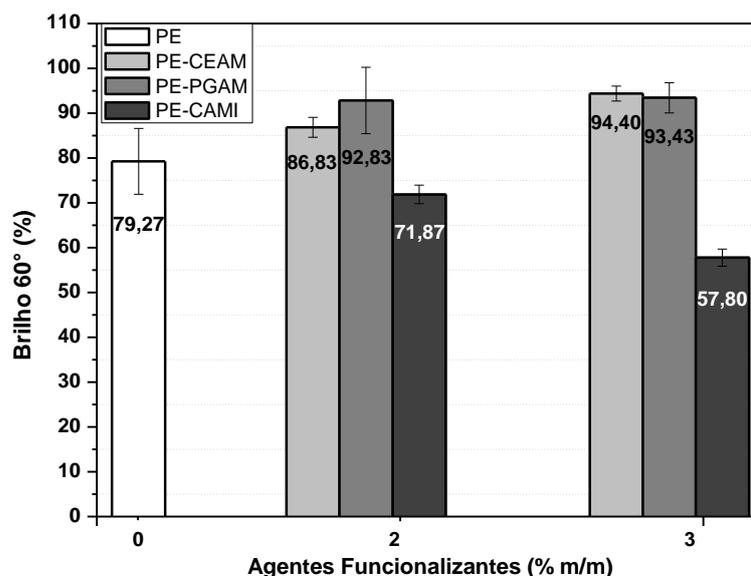


Figura 31 – Brilho 60° das amostras funcionalizadas.

O índice de branqueamento apresentou resultados que corroboram com os valores obtidos pela análise de brilho, pois nota-se que com o aumento da concentração do agente funcionalizante, o índice de branqueamento tende a reduzir, exceto para as amostras aditivadas com o agente CAMI. Logo, as funcionalizações realizadas pelos agentes CEAM e PGAM promoveram uma relativa melhoria nas propriedades ópticas das amostras de PELBD, conforme Figura 32.

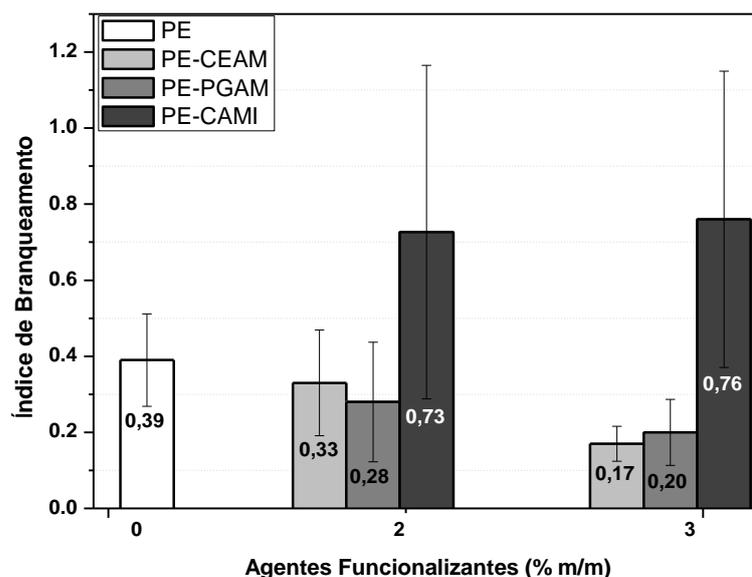


Figura 32 – Índice de branqueamento dos filmes.

Guerrini et al. 2004 [20] utilizou blendas de PELBD/PEBD com objetivo de melhorias nas propriedades ópticas dos filmes de polietileno linear, visto que usualmente os filmes processados com este polímero apresentam propriedades ópticas pobres, devido às características intrínsecas do mesmo. Blendas ou adituações promovem resultados significativos. Tal comportamento pode ser observado nas amostras funcionalizadas com CEAM e PGAM.

A Figura 33 mostra os índices de amarelamento para as amostras analisadas, sendo que todos os valores foram negativos, indicando assim que os filmes tendem para escala do azul, conforme discutido na ASTM E313-10 [87]. Sendo assim, o amarelamento não ocorreu nestas amostras.

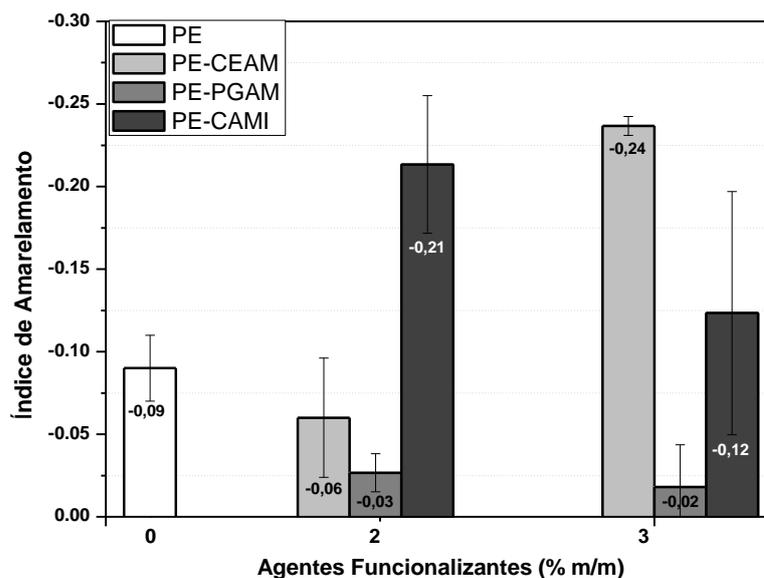


Figura 33 – Índice de amarelamento das amostras funcionalizadas.

### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras modificadas com o agente CEAM, conforme Figura 34, demonstram que a funcionalização com esse aditivo apresenta uma considerável intensidade do pico de transmitância na banda  $1740\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupos C=O do acrilato de metila presente neste agente. No número de onda de  $1165\text{ cm}^{-1}$ , observam-se as vibrações de estiramentos dos grupos C–O também característicos dos ésteres. Comparando as amostras de 2 e 3% de adição, pode-se notar que com aumento da adição deste agente funcionalizante, as intensidades dos picos de transmitância aumentam, visto que a intensidade correlaciona-se diretamente com a quantidade do agente presente na cadeia do polietileno. Tais resultados corroboraram com os espectros de FTIR que haviam sido obtidos anteriormente (Fig. 16). Há maior intensidade do pico na concentração de 3 % m/m, quando comparado aos filmes da primeira extrusão. Embora esses espectros não possam ser comparados qualitativamente com os espectros obtidos na primeira etapa desta pesquisa, visto que os filmes não apresentam as mesmas espessuras, e essas influenciam na intensidade dos picos de transmitância.

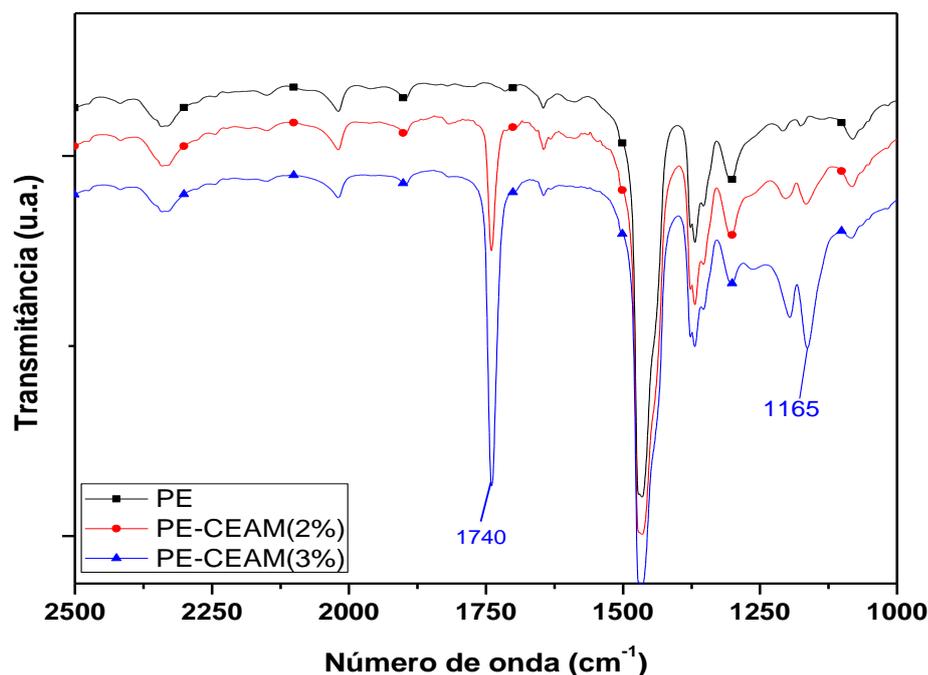


Figura 34 – Espectro de FTIR das amostras PE-CEAM.

A modificação das amostras de PELBD com o agente PGAM apresentaram vibrações de estiramento dos grupos de carbonilas do anidrido maleico no pico de transmitância  $1790\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com a Figura 35. As vibrações de estiramento das carbonilas dos anidridos ocorrem normalmente em pares. Contudo por se tratar de uma aditivação do copolímero de PE com anidrido em uma cadeia de polietileno linear, as vibrações características do anidrido tornaram-se difíceis de ser visualizadas pela espectroscopia de FTIR devido à pouca quantidade desses grupos anidridos na cadeia de PE. Embora na banda de  $1790\text{ cm}^{-1}$  o pico de transmitância só pode ser atribuído ao anidrido maleico, visto que em tal número de onda o polietileno linear de baixa densidade não apresenta nenhuma vibração de estiramento ou deformação angular, conforme Figura 14.

A Figura 36 apresenta os espectros de FTIR das amostras funcionalizadas com o agente CAMI, onde se verifica que as amostras exibiram um pico de transmitância em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , sendo característico da deformação por estiramento das carbonilas do ácido metacrílico do agente CAMI; conforme o aumento da concentração do mesmo, maior será a intensidade na transmitância.

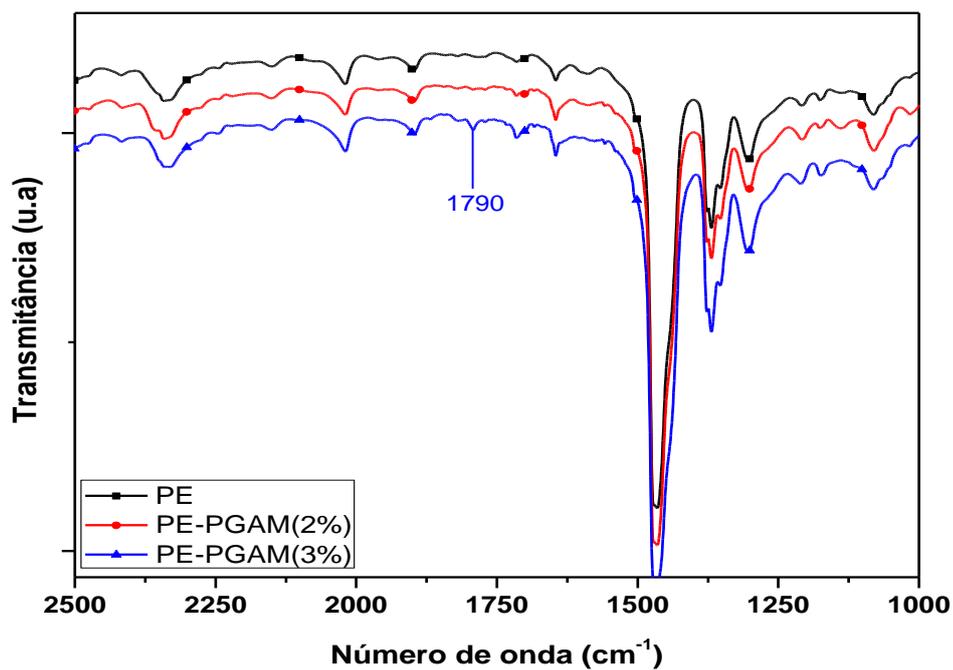


Figura 35 – Espectro de FTIR das amostras PE-PGAM.

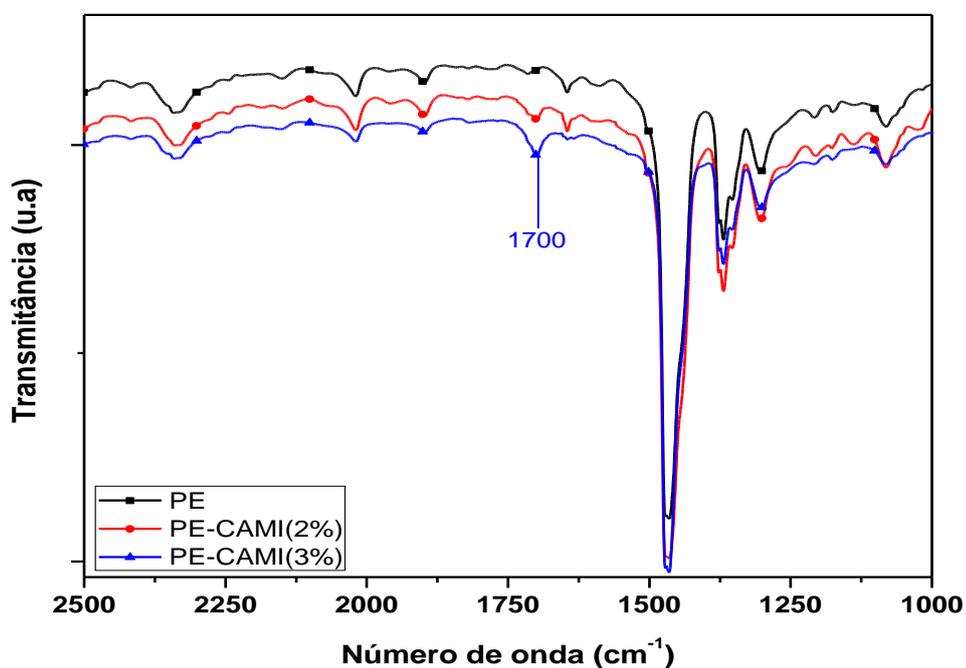


Figura 36 – Espectro de FTIR das amostras PE-CAMI.

Por fim, os resultados obtidos nessa etapa foram similares aos espectros obtidos anteriormente (Fig. 16-18), sendo que as variações de intensidade dos picos

podem ser atribuídas somente às espessuras dos filmes, porquanto não foram as mesmas.

### 5.3.3 Espectroscopia de FTIR por Refletância Total Atenuada Horizontal (FTIR/HATR)

A espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada horizontal (FTIR/HATR) foi realizada para verificar se a funcionalização ocorria inclusive na superfície, ou se somente nas camadas interiores do filme. Sendo que a espectroscopia HATR é uma espectroscopia atenuada, o feixe de infravermelho penetra aproximadamente de 2 a 6 micrometros na amostra [88]. Assim, os espectros obtidos representam somente as características da superfície do filme das amostras. Por atenuar o sinal, espera-se que as vibrações de deformação características dos agentes funcionalizantes sejam menos perceptíveis, logo, que os picos de transmitância apresentem menor intensidade, quando comparados aos espectros de FTIR por transmissão.

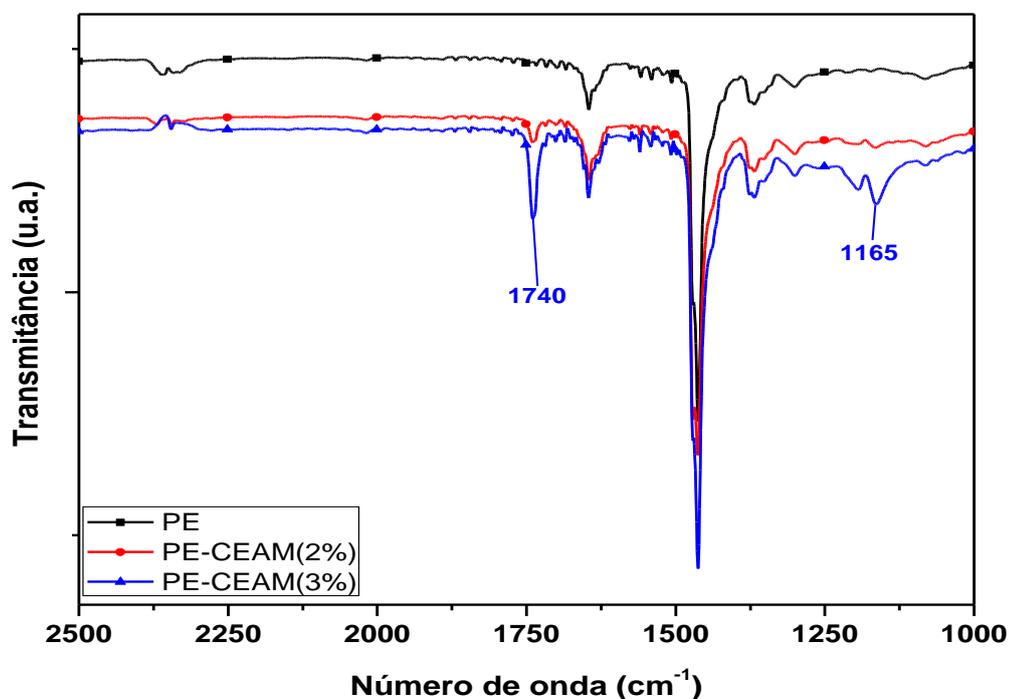


Figura 37 – Espectro de FTIR/HATR das amostras PE-CEAM.

Na Figura 37 observa-se que a funcionalização do PE pelo CEAM também ocorreu na superfície dos filmes, pois as amostras funcionalizadas com CEAM apresentaram os picos característicos das deformações dos ésteres nos números de onda de  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ , que conforme discutido anteriormente, são oriundos das deformações dos grupos C=O e C—O, respectivamente. Também há a tendência no aumento da intensidade dos picos, conforme maior a concentração do agente funcionalizante no filme.

Os espectros de FTIR/HATR das amostras modificadas com PGAM não apresentaram os picos de transmitância característicos do anidrido maleico. Embora as vibrações das carbonilas dos anidridos ocorram próximas a  $1790\text{ cm}^{-1}$ , e na Figura 38, não foram observados eventos significativos nesta faixa de número de ondas. Todavia, não se pode afirmar que não ocorra a funcionalização do PGAM na superfície do filme de polietileno linear, mas pode-se afirmar que a quantidade de anidrido maleico na funcionalização foi insuficiente para ser caracterizada pela espectroscopia de FTIR/HATR.

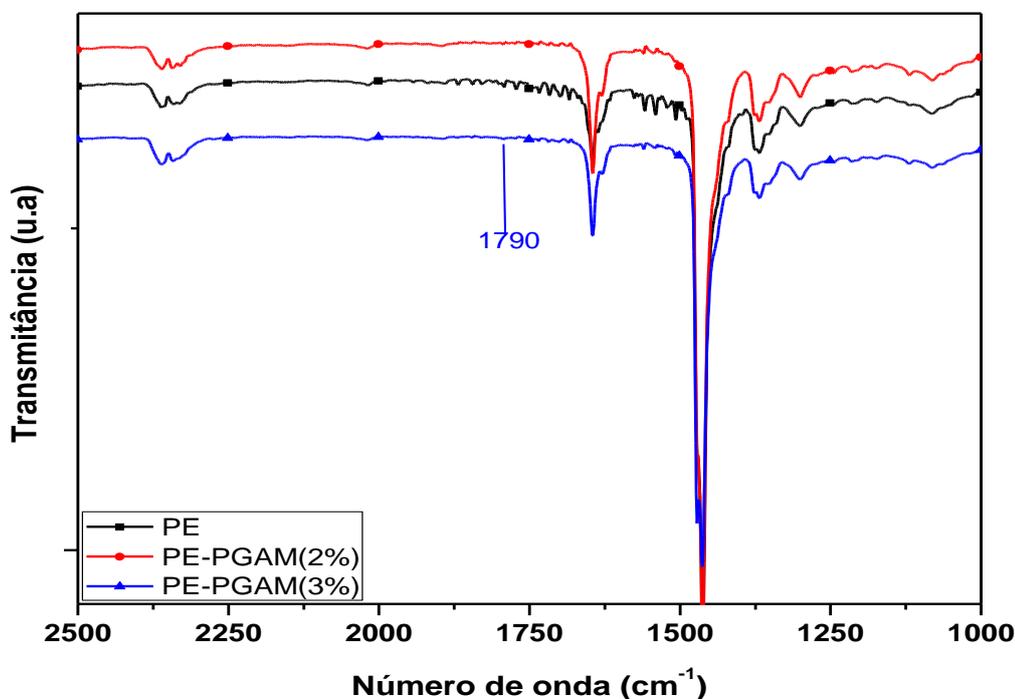


Figura 38 – Espectro de FTIR/HATR das amostras PE-PGAM.

Na Figura 39, observa-se o pico característico das deformações por estiramento das carbonilas dos ácidos carboxílicos do agente funcionalizante CAMI. Este evento ocorreu no número de onda de  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

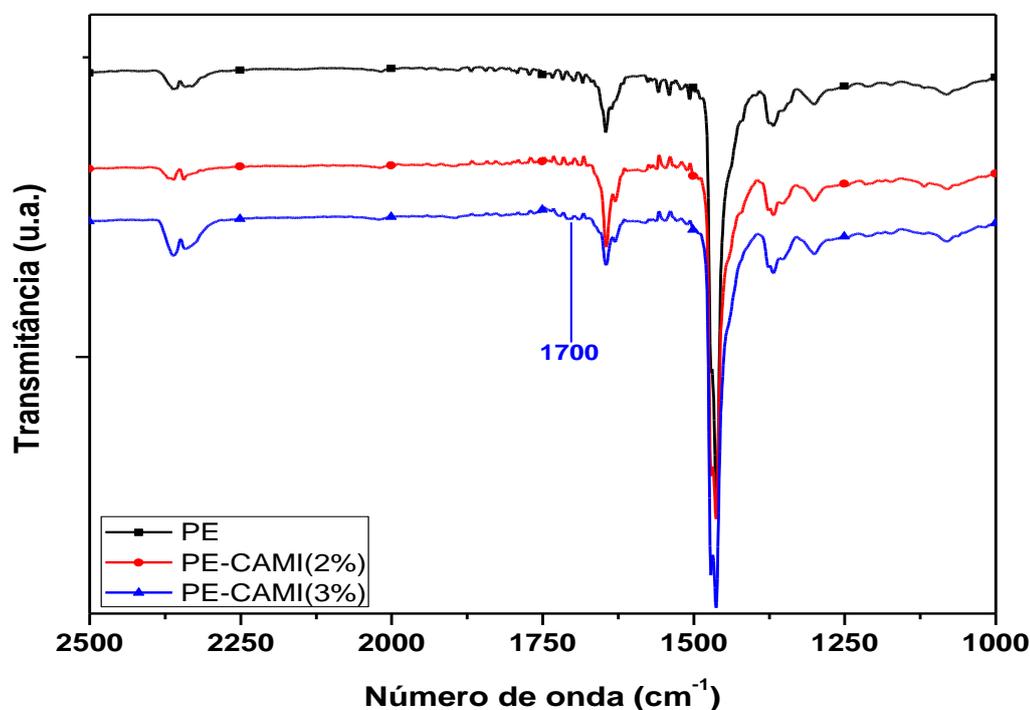


Figura 39 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI.

Em todos os resultados de FTIR/HATR pode-se notar, inclusive, que os espectros apresentaram maior relação sinal/ruído, o que era esperado, pois com a atenuação do feixe de infravermelho, pode ocorrer maior ruído, que é intrínseco aos problemas superficiais das amostras, por exemplo: rugosidade, opacidade, etc.

#### 5.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura evidenciou, conforme Figura 40, que os agentes funcionalizantes possuem comportamentos térmicos distintos do PELBD, sendo o agente PGAM com características mais próximas ao polietileno linear. O agente PGAM, por se tratar de um polietileno graftizado com anidrido maleico, apresentou um evento endotérmico próximo a  $114^{\circ}\text{C}$ , relativo à fusão cristalina do polímero; também há o evento exotérmico aproximadamente em  $86^{\circ}\text{C}$ ,

oriundo da formação da fase cristalina, e por apresentar resultados próximos ao do PELBD. Estima-se que a concentração de anidrido maleico na cadeia do agente funcionalizante é relativamente baixa, resultado que corrobora com os espectros de FTIR que apresentam baixa intensidade das deformações intrínsecas dos grupos carbonílicos do anidro maleico.

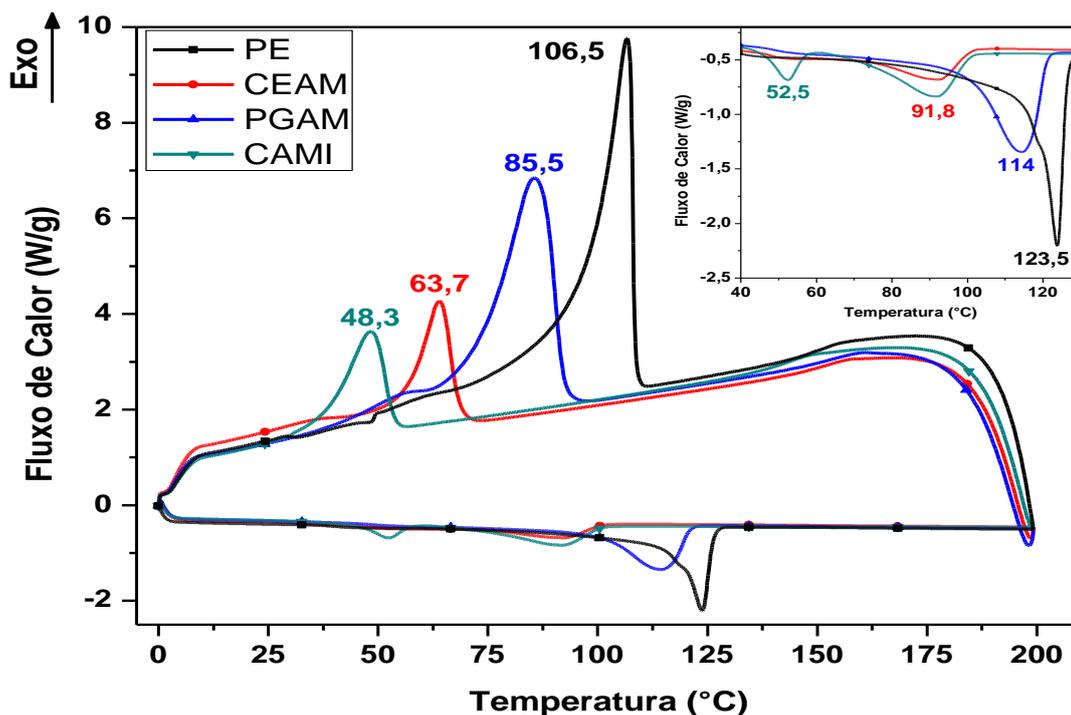


Figura 40 – Termogramas de DSC do PELBD e os agentes funcionalizantes.

Os agentes CEAM e CAMI são copolímeros de etileno com acrilato de metila e ácido metacrílicos, respectivamente e ambos possuem comportamento semelhantes com temperaturas de fusão cristalina próximas à 92°C. O evento ocorre numa faixa mais ampla de temperaturas, ou seja, o pico endotérmico é mais “alargado”, quando comparado ao pico endotérmico da amostra PELBD, isto é, o comportamento característico de um polímero mais amorfo. Pois, a presença destes agentes pode provocar o aumento do volume livre intermolecular do polietileno, o que desfavorece o empacotamento na cristalização, podendo ser confirmado durante o resfriamento, visto que ambos apresentaram menor temperatura de transição cristalina, e com menor intensidade de fluxo de calor. O agente CAMI apresentou também um evento endotérmico em 52,5°C, característico da transição

rotacional dos grupos ácidos com íons de sódio, corroborando os resultados obtidos por SADTLER et al. 1967 [89].

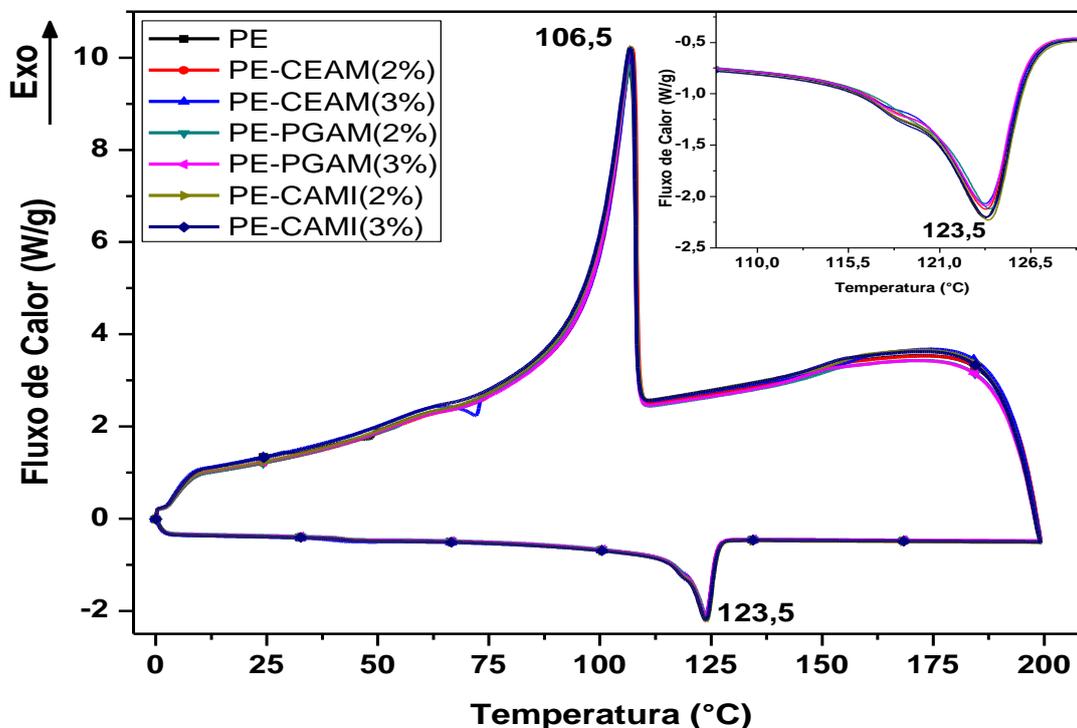


Figura 41 – Termogramas de DSC das amostras funcionalizadas.

As amostras funcionalizadas apresentaram curvas calorimétricas análogas a do polietileno sem tratamento. Ambas as amostras apresentaram temperaturas de fusão cristalina e cristalização similares nos eventos endotérmicos e exotérmicos respectivamente, conforme Figura 41. Embora intrinsecamente os aditivos possuam comportamentos calorimétricos distintos, os mesmos não influenciam quando adicionados ao PELBD nas concentrações de 2% e 3% m/m, indicando assim, que essas amostras modificadas podem ser submetidas às mesmas faixas de temperatura de uso do PELBD.

### 5.3.5 Ângulo de Contato

Na Figura 42 são mostrados os resultados do ângulo de contato das amostras durante o período de 80 dias, sendo que os filmes com 3% de CEAM com ângulos de contato em água próximos a 90°, uma redução cerca de 10%, quando comparado

aos resultados do filme sem modificação, caracterizando assim, que as amostras modificadas se tornaram mais hidrofílicas. Já para os ângulos de contato em diiodometano; líquido de caráter apolar, a redução pode ser associada às forças de dipolo permanente-dipolo induzido, promovidas pela interação entre o aditivo e o líquido, que ocorre por meio da indução de dipolos oriunda da polaridade dos grupos carbonílicos, facilitando o espalhamento do mesmo sobre a amostra, confirmando assim, os resultados obtidos por Fleming et al., 2010 [90].

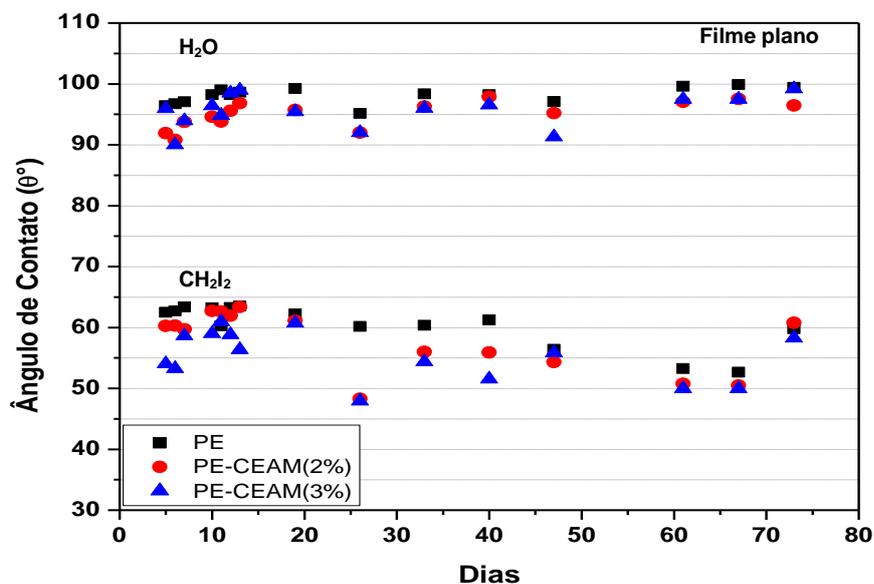


Figura 42 – Ângulo de contato dos líquidos H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-CEAM.

O agente funcionalizante PGAM, também apresentou valores de ângulo de contato em água de aproximadamente 90°. Observa-se que os ângulos em diiodometano foram próximos aos ângulos da amostra sem tratamento, indicando que, possivelmente, as forças de interação entre a superfície e o líquido apolar sejam mais fracas, quando comparadas aos resultados obtidos pelos outros agentes funcionalizantes. Contudo, conforme visualizado na Figura 43, as amostras com o PGAM se tornaram mais hidrofílicas, indicando que essa modificação também alterou as características superficiais do filme de PELBD.

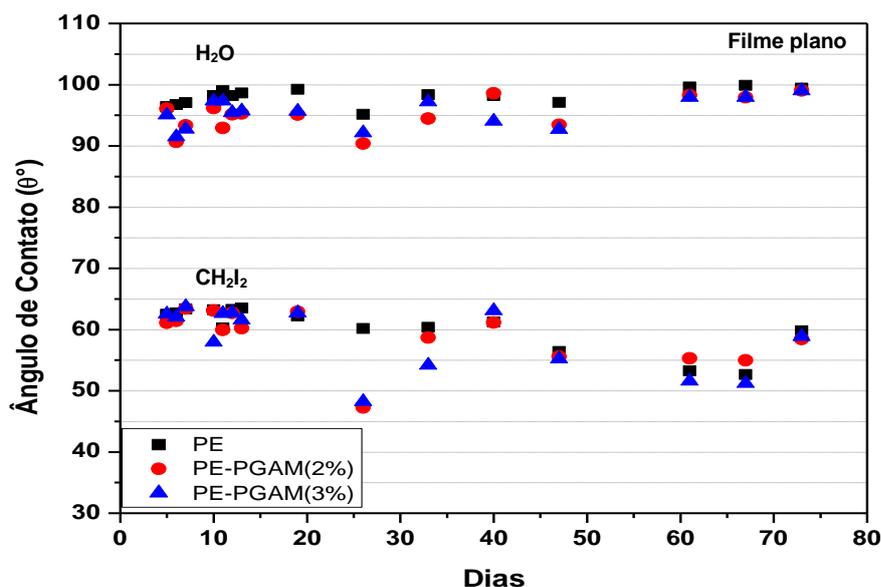


Figura 43 – Ângulo de contato dos líquidos H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-PGAM.

As amostras funcionalizadas com o agente CAMI, não mostraram resultados satisfatórios tais como as amostras com CEAM e PGAM, de acordo com a Figura 44. Contudo, nota-se que houve reduções nos ângulos de contato, principalmente nos ângulos mensurados com diiodometano, indicando que houve indução de dipolos, ou seja, força de Debye, resultado este, também presente nas amostras com os demais agentes funcionalizantes.

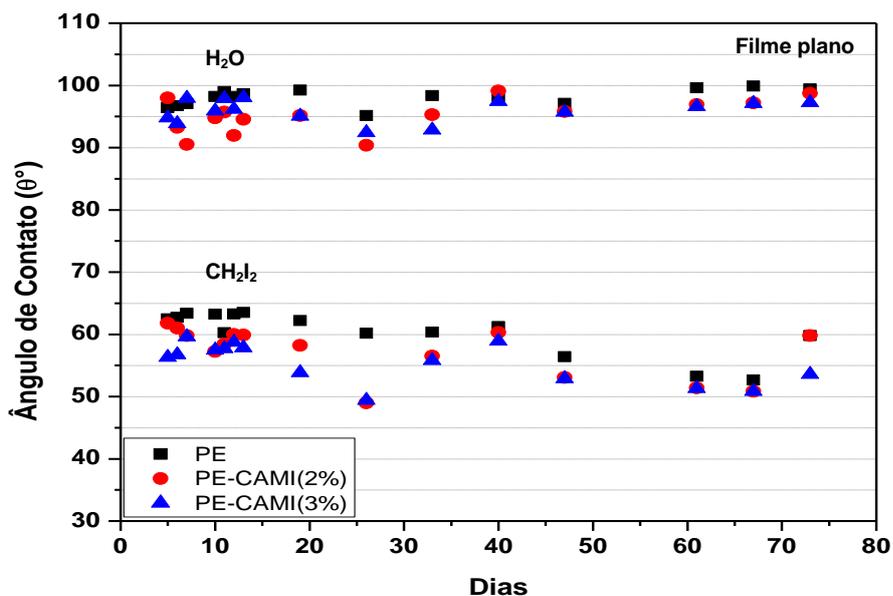


Figura 44 – Ângulo de contato dos líquidos H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> nas superfícies das amostras PE-CAMI.

### 5.3.6 Energia Livre de Superfície

A funcionalização promovida pelo agente CEAM apresentou energia de superfície superior a do polietileno sem tratamento com valores em média de 36  $\text{mJ/m}^2$  para a amostra com 3% m/m. A amostra sem tratamento obteve resultados próximos à 30  $\text{mJ/m}^2$ , o que indica em acréscimo de 20% da energia livre de superfície. A eficiência desta modificação foi semelhante à dos tratamentos convencionais, sendo que em todo o período avaliado, os resultados das amostras modificadas foram sempre superiores ao do PELBD, revelando que esta modificação apresenta notória estabilidade em função do tempo, de acordo com a Figura 45.

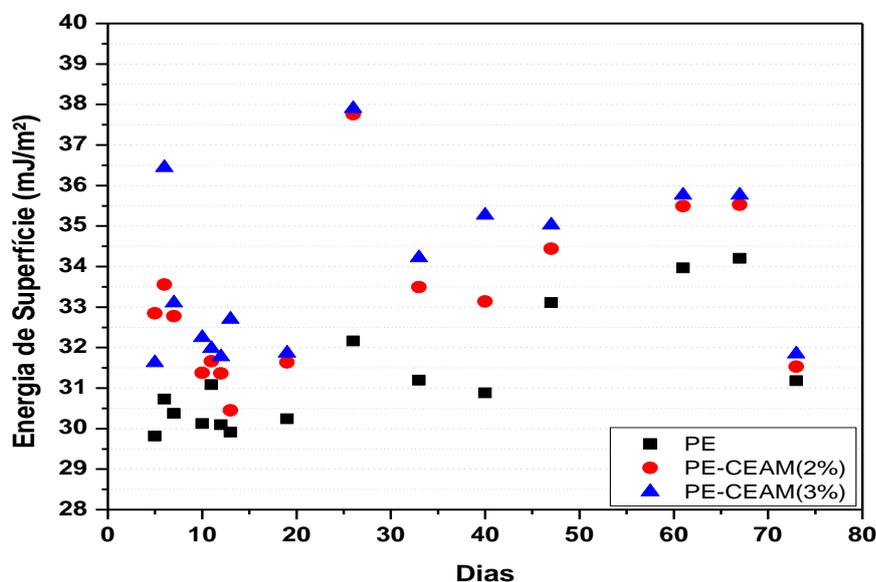


Figura 45 – Energia livre de superfície das amostras PE-CEAM.

As amostras funcionalizadas pelo agente PGAM não apresentaram resultados tão satisfatórios, quando comparados aos resultados dos demais agentes, contudo a amostra de 3% m/m do agente obteve um acréscimo de aproximadamente 10% de energia livre de superfície ao correlacionar com os valores obtidos pela amostra do PELBD sem modificação. Os valores, em média, foram próximos a 35  $\text{mJ/m}^2$  para a amostra PE-PGAM e para o polietileno, em média, de 30  $\text{mJ/m}^2$ , conforme pode ser visto na Figura 46.

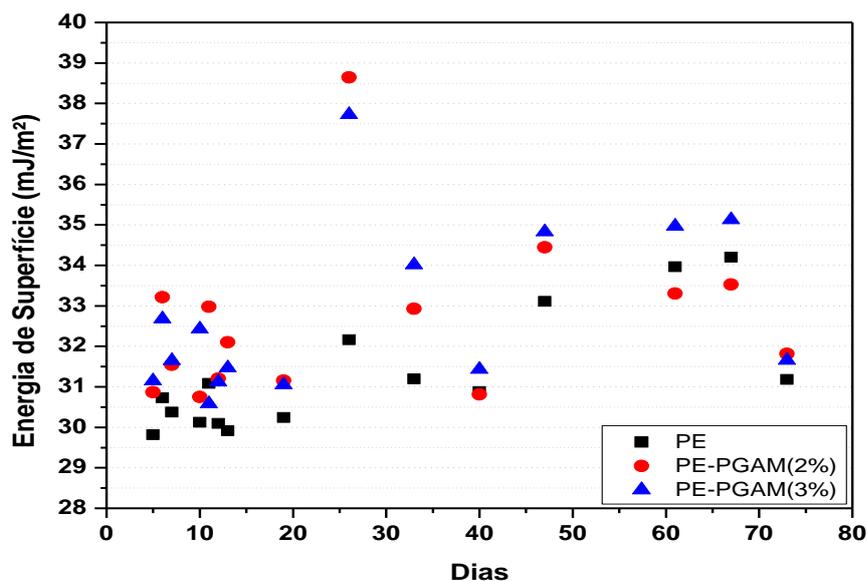


Figura 46 – Energia livre de superfície das amostras PE-PGAM.

Na Figura 47 observam-se as energias de superfície para as amostras funcionalizadas com o agente CAMI, onde a modificação é estável no decorrer do tempo avaliado, indicando boa estabilidade, sempre apresentando valores superiores aos da amostra sem funcionalização. A amostra com 3% m/m de CAMI apresentou os melhores resultados, quando comparados à amostra de PELBD, com acréscimo de aproximadamente 20% da energia de superfície. Por fim essa modificação mostrou comportamento análogo à funcionalização realizada pela adição do agente CEAM.

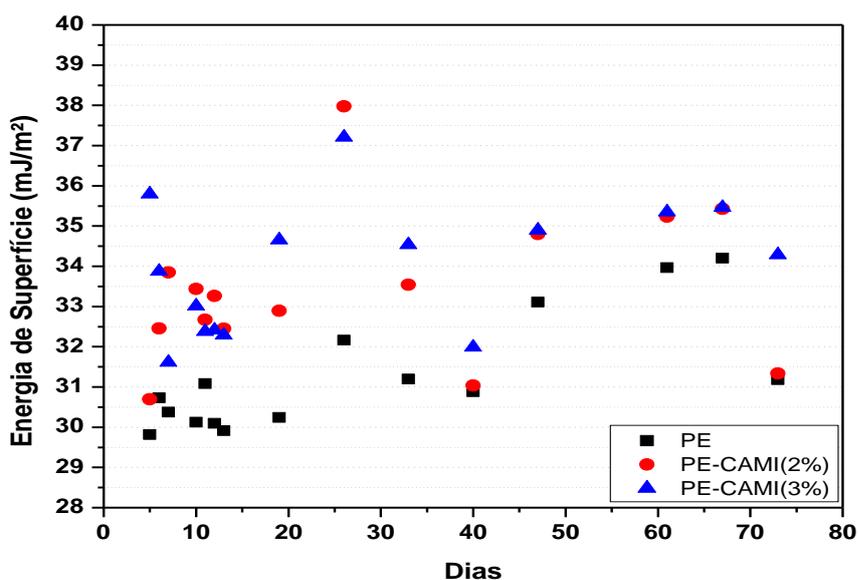


Figura 47 – Energia livre de superfície das amostras PE-CAMI.

### 5.3.7 Teste de Descolagem - *Peel Test*

Os resultados obtidos pelo ensaio de *Peel Test* indicam que as amostras de filme de PELBD, modificado com os agentes funcionalizantes apresentam um aumento na força de adesão, quando comparadas com o polietileno sem funcionalização, conforme Figura 48. Este efeito pode ser devido à maior interação entre o filme funcionalizado e a fita adesiva utilizada neste teste, visto a presença de grupos funcionais oriundos da cadeia orgânica dos agentes, como os grupos C=O e C-O-H que promovem uma polaridade na superfície do filme. Tal comportamento é corroborado pelos resultados obtidos por Balart et al., 2012 [91].

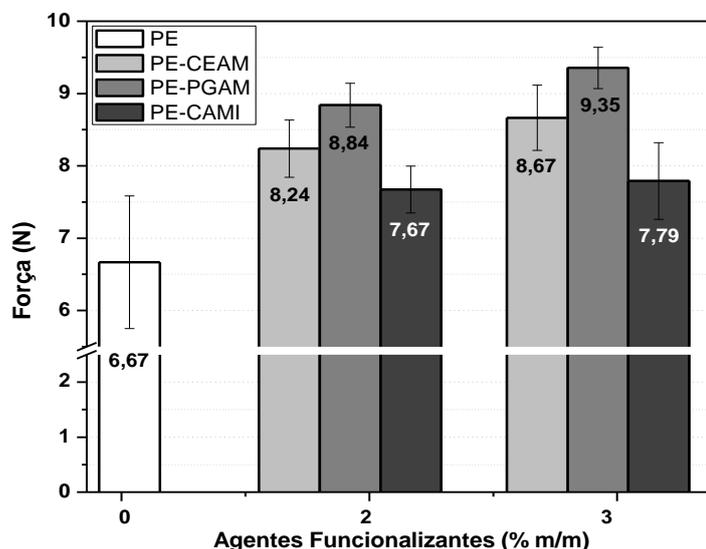


Figura 48 – Força de adesão das amostras.

Os filmes modificados com os agentes CEAM e CAMI mostraram forças de adesão maiores que a amostra sem tratamento, para as funcionalizações com adição de 2% m/m, com aumento da força de 23,5% e 15%, respectivamente. Já as amostras funcionalizadas com 3% m/m, apresentaram acréscimo de 30% para CEAM e 16,8% para CAMI, indicando, assim, que estes agentes apresentaram resultados significativos na promoção de adesão entre o filme e a fita adesiva. Já a funcionalização com o agente PGAM apresentou o melhor resultado, visto que as amostras modificadas com 2% e 3% m/m de agente apresentaram um aumento de aproximadamente 25% e 40%, quando comparadas com a amostra sem

funcionalização. Esse desempenho pode ser explicado pelas características químicas desse agente, pois os grupos carbonílicos, responsáveis pela adesão, estão menos impedidos estericamente do que os outros agentes, e também o PGAM apresenta maior concentração de grupo carbonila (C=O) em sua estrutura química.

#### 5.4 Proposta do Mecanismo de Funcionalização

A modificação do PELBD com os agentes funcionalizantes pode ter ocorrido por ligações intermoleculares, ou por enxerto na cadeia do polietileno, contudo como não foi realizado nenhum ensaio para caracterizar o mecanismo de funcionalização, essa discussão é apenas uma proposta do que pode ter ocorrido durante a extrusão do PELBD com os agentes.

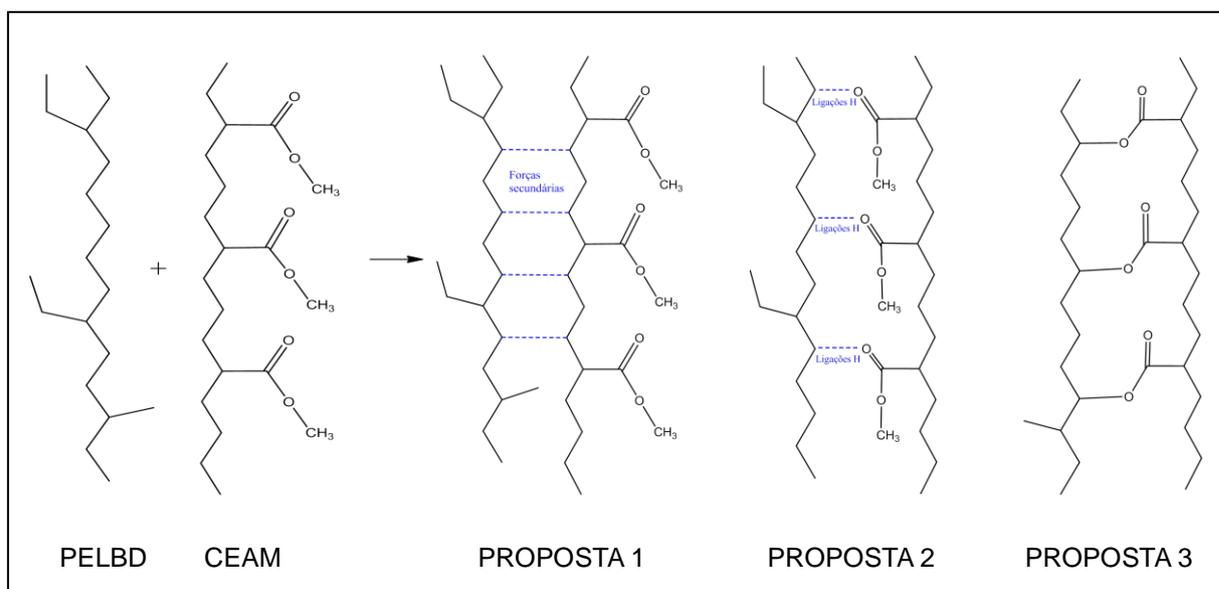


Figura 49 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-CEAM.

A Figura 49 apresenta o esquema com as propostas de possíveis funcionalizações das amostras de polietileno com o agente CEAM. Provavelmente a funcionalização deve ter ocorrido conforme a proposta 1, ou seja, somente ligações de forças secundárias (forças de Van der Waals) entre as moléculas de PELBD e CEAM, visto que a adição do agente ocorreu com baixas concentrações. Também

pode ter formado ligações de hidrogênio com a carbonila de éster do acrilato. Contudo, como essa mistura aconteceu em uma extrusora de rosca dupla, devido à alta temperatura e às forças de cisalhamento, pode ter ocorrido extrusão reativa nas ramificações do polietileno e da metila do CEAM, e assim a ligação éster entre o agente e o PELBD, conforme proposta 3.

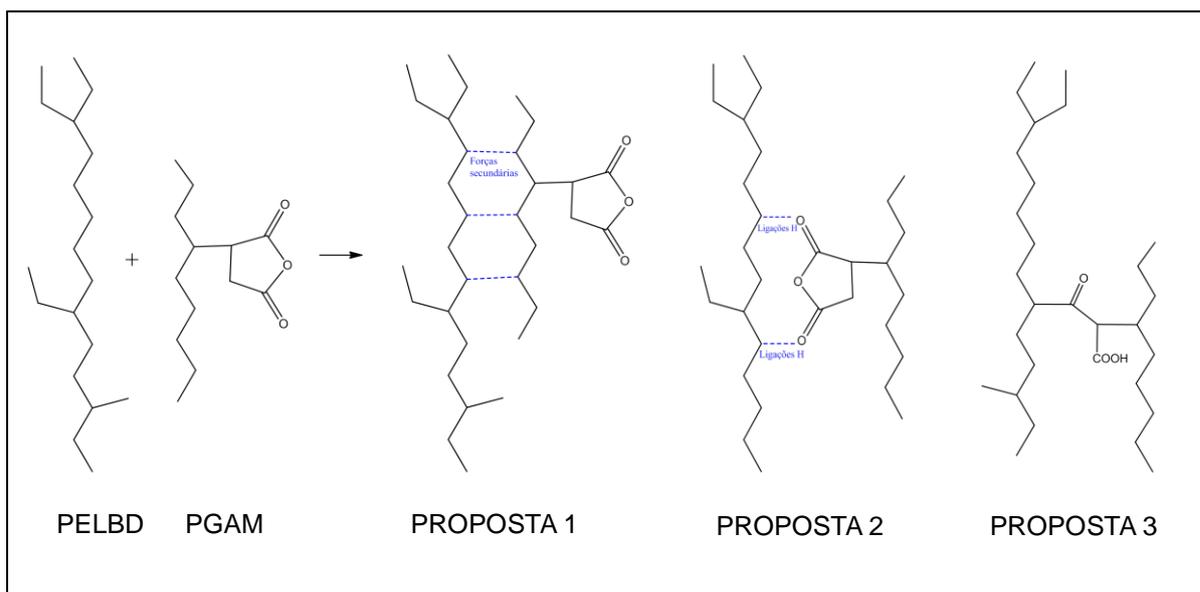


Figura 50 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-PGAM.

A funcionalização do PELBD com o agente PGAM, deve ter ocorrido por forças de Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio entre a cadeia do polietileno linear e o polietileno presente no agente PGAM, visto que se trata de um polietileno grafitizado com anidrido maleico, conforme proposta 1 e 2, respectivamente, vistas na Figura 50. Contudo, se houver cisão do anel do anidrido maleico, pode formar o composto apresentado na proposta 3, conforme resultados obtidos por Choudhury et al. (2006) [92]. Nesse caso, as propriedades de adesão poderiam ser prejudicadas, pois os grupos polares estariam entre as cadeias de polietileno, dificultando assim a adesão de tintas e outros materiais devido ao impedimento estérico, corroborando com os resultados obtidos na Figura 48.

O agente funcionalizante CAMI por ser um copolímero de etileno e ácido metacrílico parcialmente neutralizado por íons de sódio pode ter sido inserido na cadeia de PELBD pelo rompimento da ligação entre o sódio e o oxigênio [92].

Todavia, provavelmente ocorreram interações intermoleculares semelhante às funcionalizações dos demais agentes, conforme proposta 1 da Figura 51.

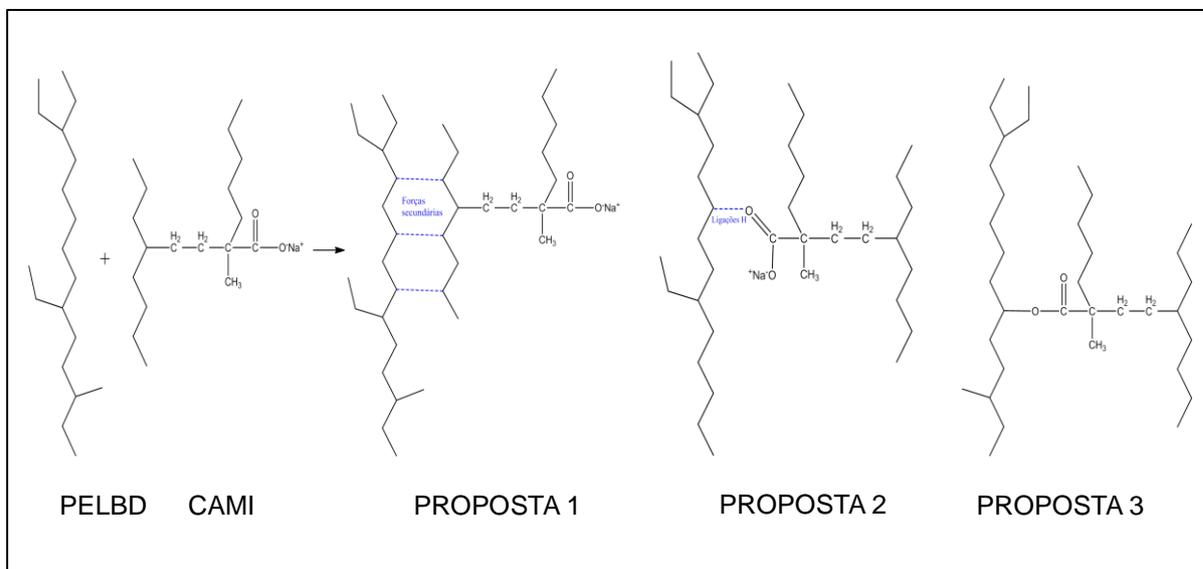


Figura 51 – Esquema com propostas de funcionalização das amostras PE-CAMI.

## 5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A obtenção das imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no modo intermitente, sendo o método mais recomendado devido as características superficiais e de dureza dos filmes. Os filmes de PELBD apresentam pouca rigidez, e o contato intermitente se diferencia do modo contato pela eliminação da força lateral que pode danificar a superfície da amostra e ainda tem a possibilidade de realizar imagens com maiores áreas e variações de topografia [93]. As imagens apresentam a topografia superficial das amostras e contraste de fases, que podem elucidar modificações mecânicas e propriedades adesivas pelo deslocamento do sinal da fase entre a frequência do piezoelétrico e a frequência de oscilação do cantilever. Contudo tais imagens dificilmente podem ser consideradas quantitativas pelos complexos parâmetros envolvidos, tais como: adesão, velocidade de varredura, força, topografia, elasticidade, e propriedades do filme e da agulha [94].

A Figura 52 mostra as imagens topográficas e contraste de fase da superfície do PELBD sem tratamento. Nestas imagens podem ser observadas as lamelas (em destaque), e na imagem de fase somente pequenos grânulos. Comparando as imagens com a amostra de PE-CEAM2% (Figura 53), pode-se verificar a existência de áreas com maior contraste de fase na matriz. Tal comportamento, pode ser associado com a presença de grupos polares (OH, CO, COOH) oriundos do agente funcionalizante. Também é possível notar o aumento da rugosidade do filme em relação à amostra de PELBD sem funcionalização (Figura 52-a e Figura 53-a).

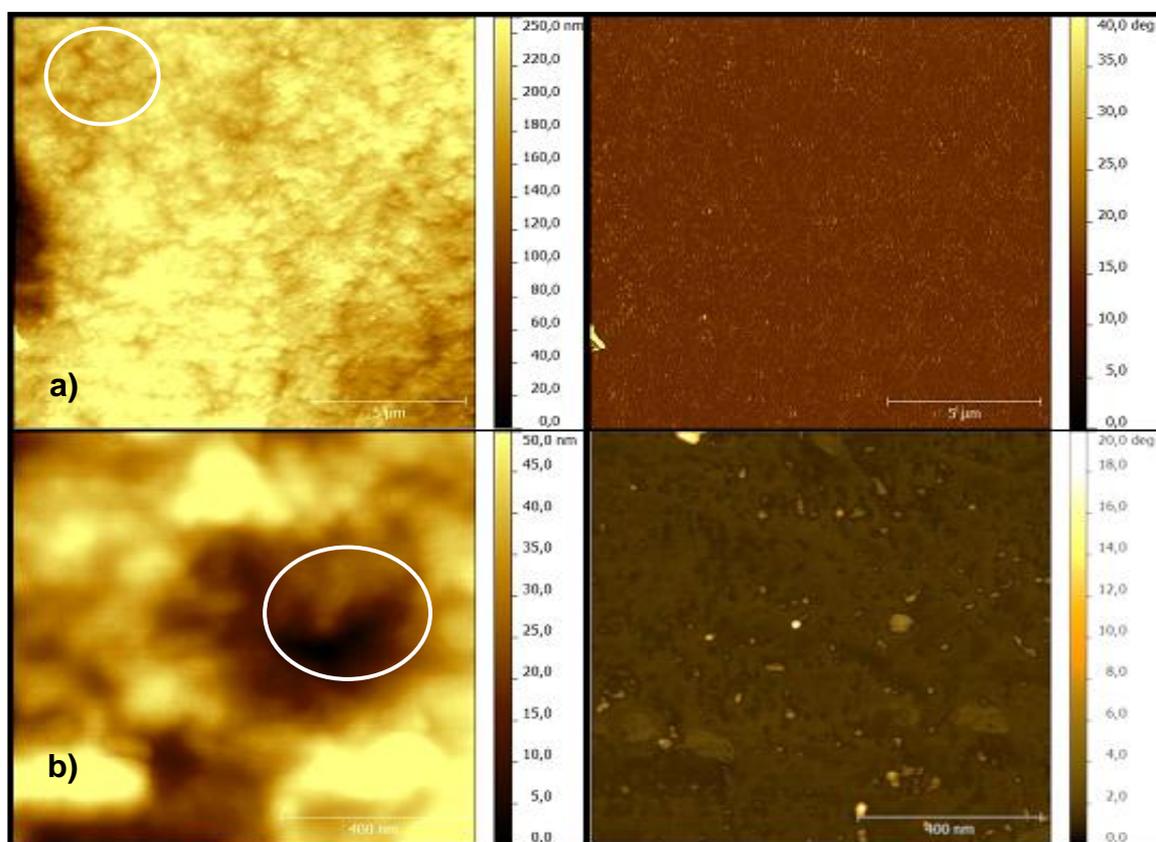


Figura 52 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PELBD: a) 15x15  $\mu\text{m}$ ; b) 1x1  $\mu\text{m}$ .

Na imagem com área de varredura de 1  $\mu\text{m}^2$  (Figura 53-b) verifica-se maior rugosidade e variação de fase do filme em correlação com a Figura 52-b, provavelmente, acarretada pela modificação superficial induzida pelos sítios polares do agente. Tal efeito pode ser explicado pela densidade eletrônica do agente funcionalizante que influenciou na detecção da sonda do AFM.

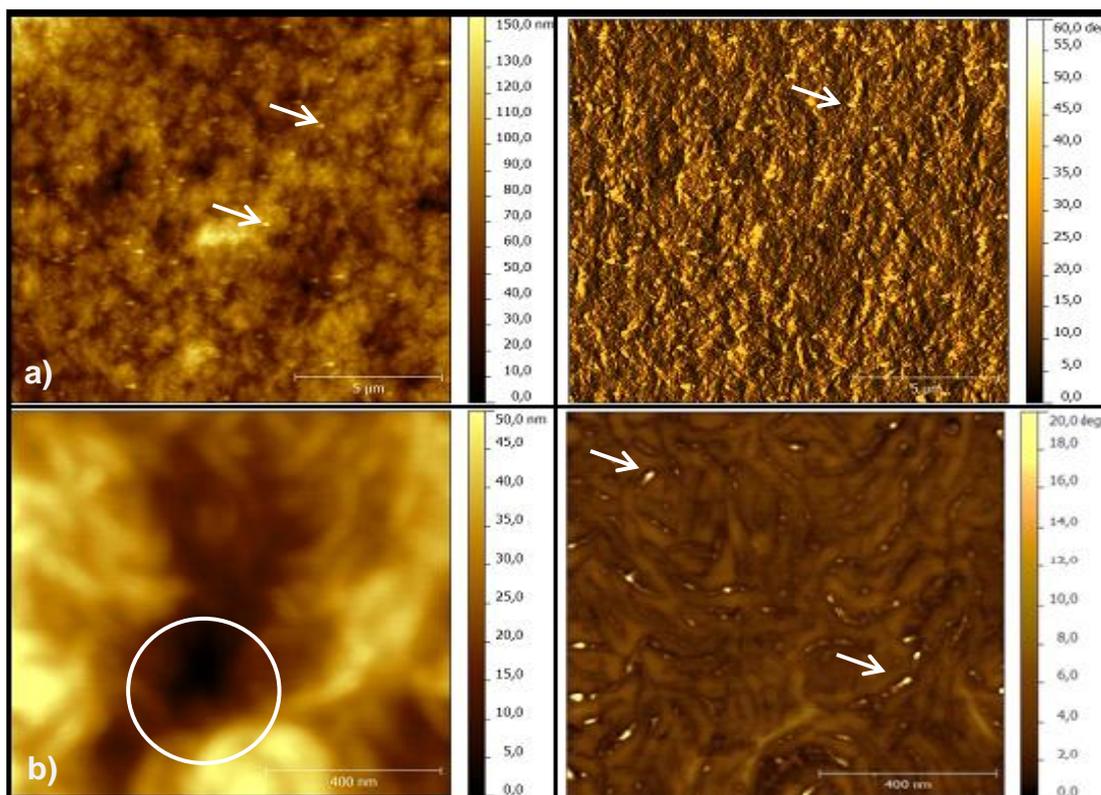


Figura 53 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CEAM2%: a) 15x15  $\mu\text{m}$ ; b) 1x1  $\mu\text{m}$ .

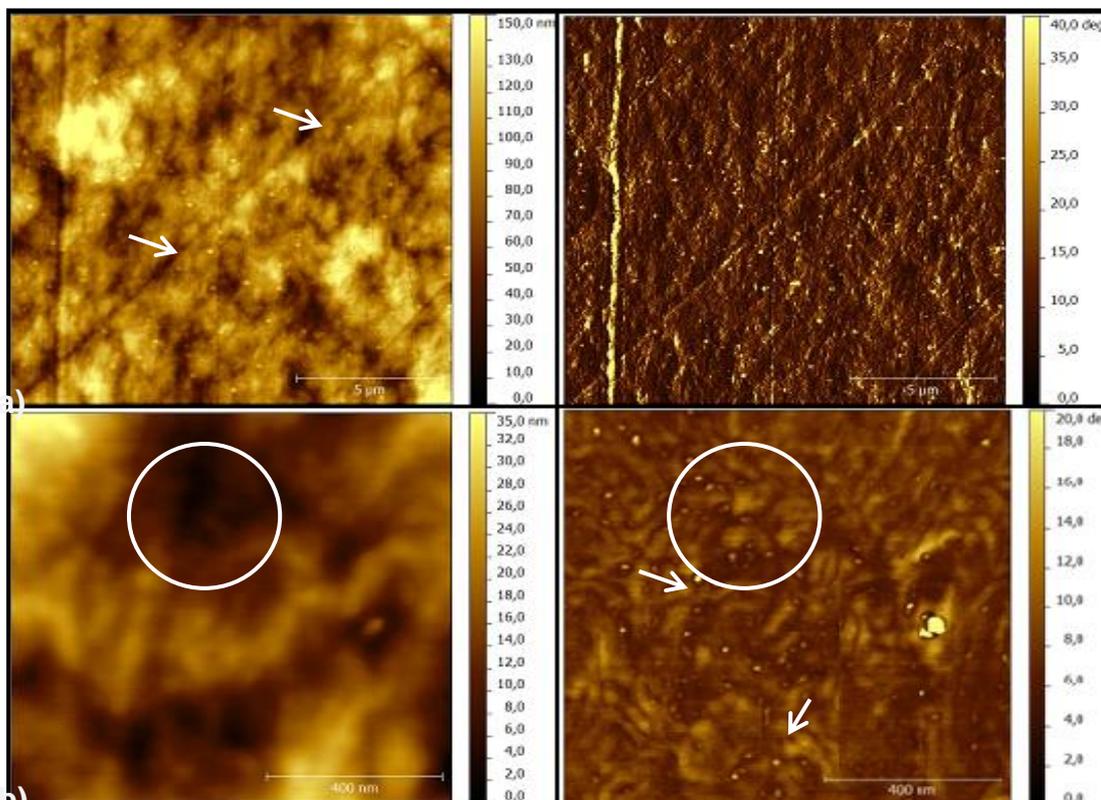


Figura 54 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CEAM3%: a) 15x15  $\mu\text{m}$ ; b) 1x1  $\mu\text{m}$ .

A amostra modificada com adição de 3% m/m do agente CEAM apresentou maiores variações de fase (Figura 54) quando comparada com a amostra funcionalizada com 2%, indicando assim, que com o aumento da concentração, proporcionalmente haverá maiores contrastes de fase, conforme observado na Figura 54-b, onde existe a presença de grânulos mais pronunciados e com maior ocorrência, confirmando os resultados obtidos por Wang e Han (2009) [73].

O contraste de fase é mais notório entre as lamelas do polietileno, havendo então a possibilidade da discussão de que o agente funcionalizante CEAM se introduz entre a fase amorfa e cristalina do PELBD; tal argumentação é baseada pelo comportamento similar das amostras com CEAM, de acordo com a Figura 53 e Figura 54.

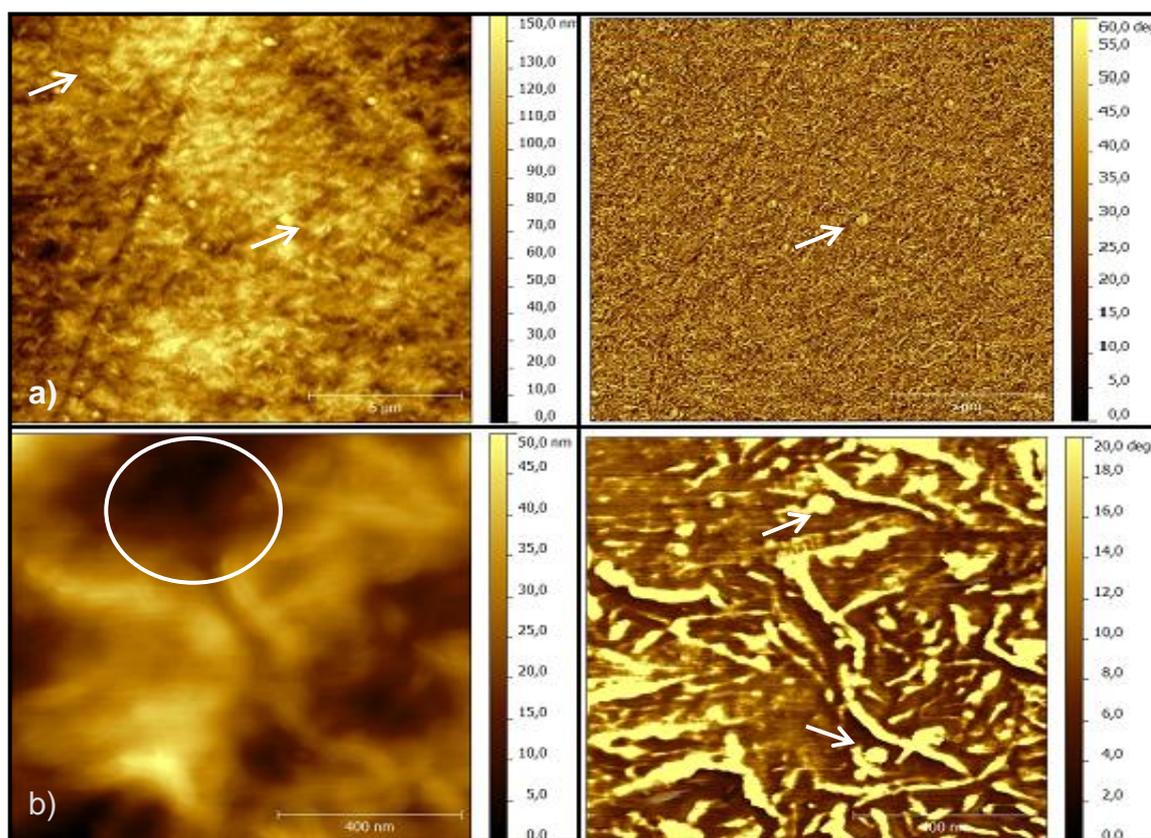


Figura 55 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-PGAM2%: a) 15x15 µm; b) 1x1 µm.

A funcionalização realizada pelo agente PGAM (Figura 55 e Figura 56) promoveu modificações superficiais similares às do agente CEAM. Torna-se

importante enfatizar que a diferença principal entre os agentes foi o maior tamanho dos grânulos, isto é, da área de contraste de fase, sendo que com o aumento da concentração do PGAM maior foi a ocorrência deste evento. Salienta-se que a estrutura lamelar do PELBD continua presente.

Na Figura 56-b, a presença do agente PGAM é mais evidente devido à variação do diâmetro de 40 para 150 nm, e o contraste de fase de acordo com a maior densidade eletrônica, nota-se ainda que embora haja contraste de fase devido a polaridade dos grupos funcionais a variação da topografia não é tão percebida como na imagem de fase, ou seja, tal contraste não ocorre devido ao relevo, e sim promovido pela grande variação de fase, por conseguinte, pela maior densidade eletrônica. Este comportamento não é inerente às propriedades e morfologia do PELBD, só podendo ser atribuído aos agentes funcionalizantes.

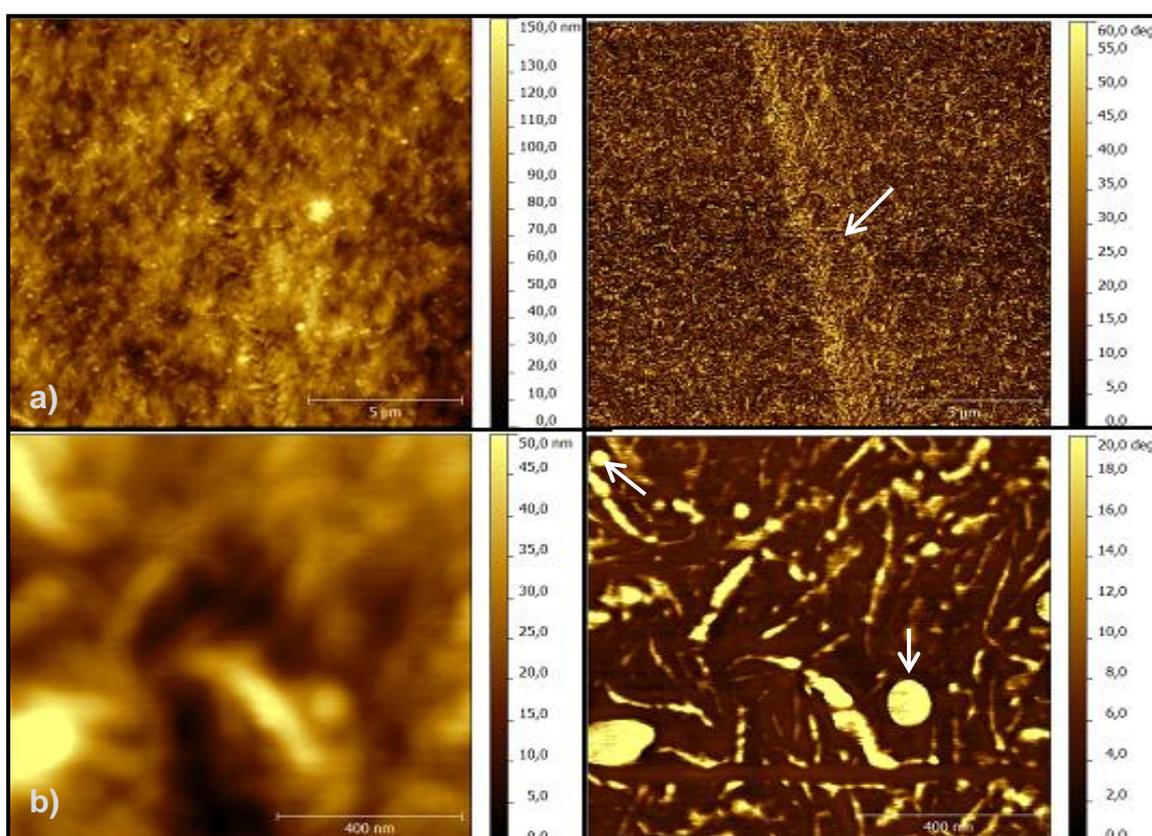


Figura 56 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-PGAM3%: a) 15x15  $\mu\text{m}$ ; b) 1x1  $\mu\text{m}$ .

Os filmes funcionalizados com o agente CAMI não apresentaram variações de contraste de fase tão evidentes como os demais agentes. Contudo na Figura 57-a nota-se a presença dos grânulos em menores quantidades, e a imagem topográfica apresentou uma depressão de aproximadamente 300 nm, tal relevo deve ter sido ocasionado durante o processamento do filme. Na mesma região, na imagem de contraste de fase, evidencia-se uma orientação proporcionada pelo processamento por extrusão, promovendo a formação de estruturas cristalinas em direção à orientação da extrusão, visível na imagem de fase da Figura 56-a.

Já na Figura 57-b, com área de varredura de  $1\mu\text{m}^2$ , são observadas as estruturas lamelares do PELBD, e alguns contrastes de fase, embora sutis, que podem ser oriundos do agente funcionalizante.

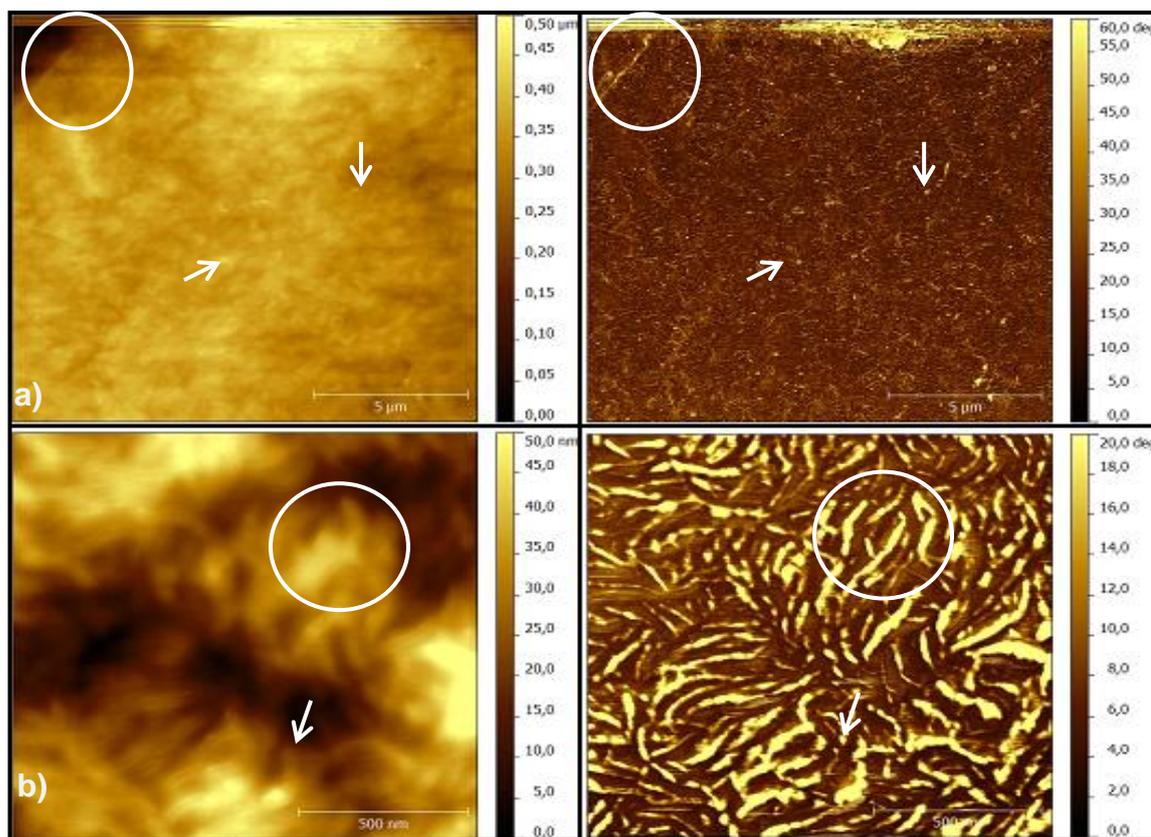


Figura 57 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CAMI2%: a)  $15 \times 15 \mu\text{m}$ ; b)  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .

A funcionalização com 3% m/m do agente CAMI na matriz de polietileno linear também mostrou as lamelas, conforme Figura 58-a, e a presença de alguns picos

topográficos de aproximadamente 200 nm de altura. Mas, nota-se que é somente algum relevo da superfície da amostra, visto que tal evento não apresentou contraste de fase, contudo existem pequenos relevos que também estão presentes na imagem de fase. Tais relevos podem ser atribuídos à modificação proporcionada pelo agente funcionalizante.

Na Figura 58-b, a variação topográfica é mais realçada, tornando melhor a visualização do contraste de fase que ocorreu na área avaliada. Observa-se que mesmo em picos topográficos ocorreu a presença do agente CAMI, e embora a variação seja de aproximadamente 50 nm de altura, o sinal da fase não apresentou significativas oscilações.

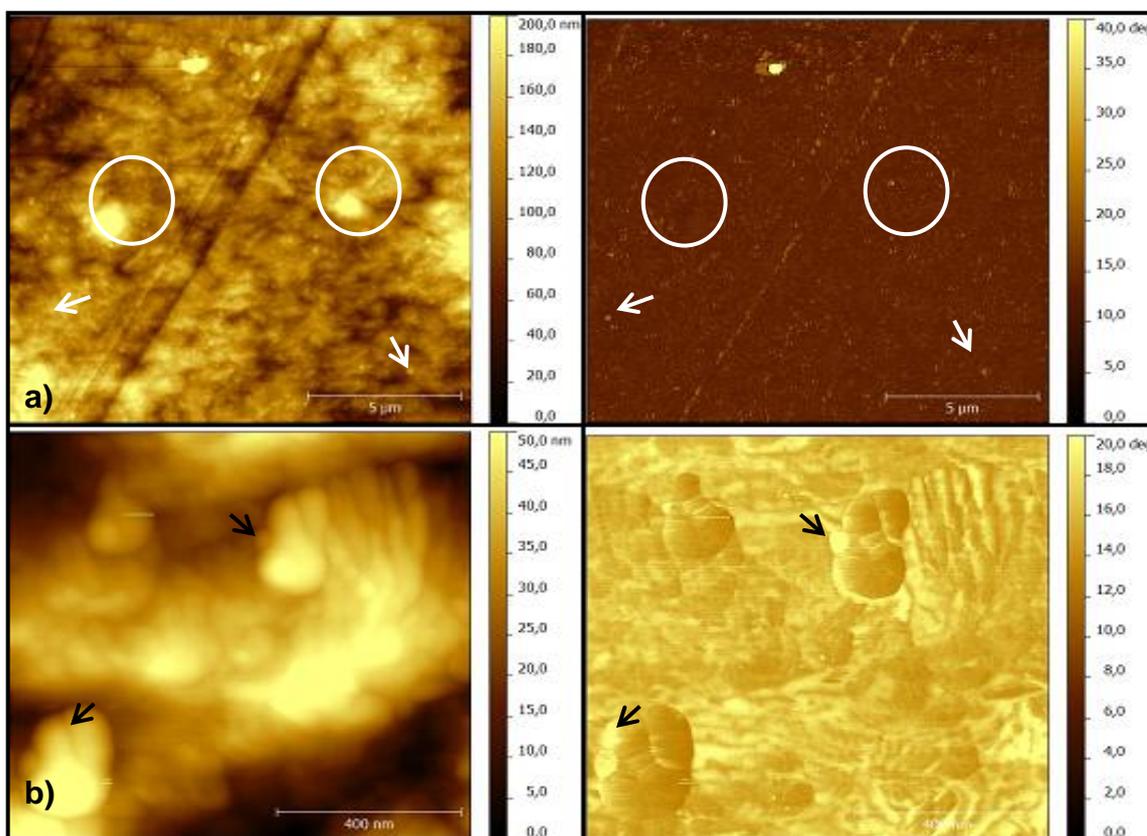


Figura 58 – Imagens topográficas (esquerda) e contraste de fase (direita) do filme plano de PE-CAMI3%: a) 15x15  $\mu\text{m}$ ; b) 1x1  $\mu\text{m}$ .

As imagens topográficas em 3D facilitam a visualização das alterações morfológicas que ocorreram na superfície dos filmes, conforme Figura 59, que apresenta os filmes das amostras de PELBD sem funcionalização, e funcionalizadas

com adição de 3% m/m dos agentes. Nos filmes funcionalizados verifica-se maiores incidências de relevos superficiais, quando comparados ao filme de polietileno. Na Figura 59-b observa-se a orientação causada pelo processamento da extrusão; já os filmes funcionalizados com o agente CAMI apresentam picos de altura próximos à 200 nm, embora conforme Figura 58-a, tais relevos não podem ser atribuídos aos agentes funcionalizantes, visto que não apresentaram variações na imagem de contraste de fase

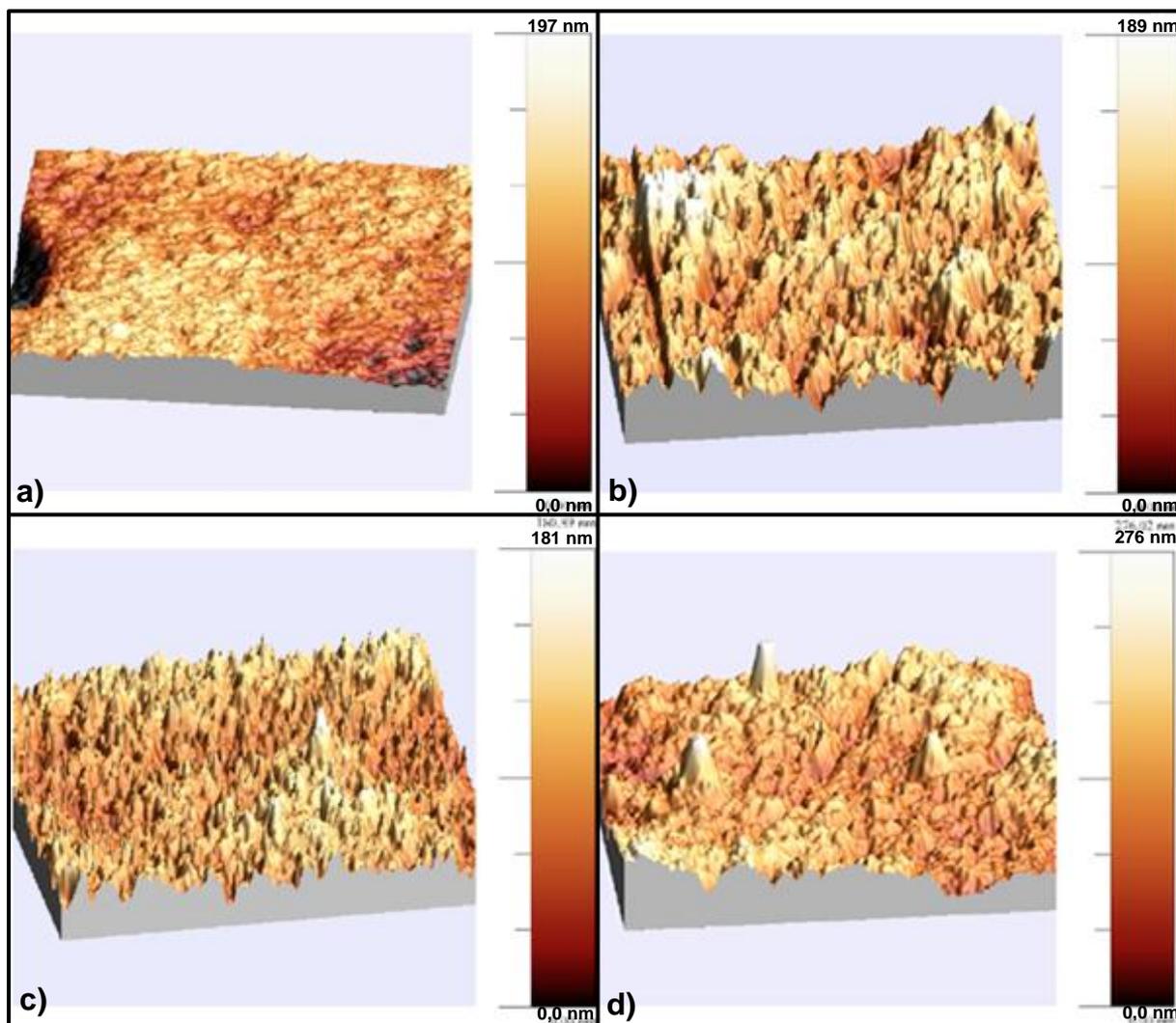


Figura 59 – Imagens AFM em 3D da superfície ( $15 \times 15 \mu\text{m}$ ) do filme plano: a) PELBD; b) PE-CEAM3%; c) PE-PGAM3%; d) PE-CAMI3%.

Por fim, a microscopia de força atômica possibilitou a compreensão e o conhecimento das modificações superficiais proporcionadas pelos agentes

funcionalizantes utilizados neste trabalho, embora a concentração dos mesmos na matriz polimérica seja relativamente baixa, com esta técnica pode-se avaliar o comportamento dos agentes. Já a utilização concomitante das imagens topográficas e do contraste de fase, elucidou mais claramente as modificações superficiais promovidas pelos agentes, visto que ocorreu a existência de contraste de fase, oriundos da variação da densidade eletrônica, mas que não apresentaram alteração topográfica, isto é, a presença do agente pode ocorrer mesmo sem alterar o relevo superficial.

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ As amostras funcionalizadas com CEAM apresentaram propriedades ópticas superiores às do PELBD, indicando que não houve detrimento das aplicações comerciais que podem ser empregadas;
- ✓ As espectroscopias de FTIR e FTIR/HATR evidenciaram que a funcionalização realmente ocorreu, visto que os espectros apresentavam picos característicos de cada agente funcionalizante, e a análise de índice de carbonila indicou que a modificação é estável, diferentemente de outros tratamentos convencionais;
- ✓ Os ensaios termogravimétricos de TGA/DTG mostrou que os agentes CEAM e CAMI promovem um decréscimo de 4 e 8°C na temperatura onde a cinética de degradação é máxima, respectivamente, quando comparado com o PELBD;
- ✓ A funcionalização não modificou as propriedades térmicas das amostras, visto que não foi observada nenhuma alteração considerável na temperatura de fusão cristalina obtida por DSC;
- ✓ A funcionalização promove aumento da energia de superfície, bem como a redução dos ângulos de contato, tornando os filmes modificados menos hidrofóbicos, isto é, com tendência ao comportamento hidrofílico e assim, melhorando a adesão dos mesmos;
- ✓ A microscopia de força atômica (AFM) elucidou o comportamento dos agentes na matriz de PELBD, indicando que os mesmos se acomodam na fase amorfa do polímero;

- ✓ Os agentes promoveram significativo aumento nas forças de adesão da superfície dos filmes funcionalizados;
- ✓ A concentração de 3% m/m é a mais indicada, pois foi a que apresentou melhores resultados, principalmente nas amostras com agente PGAM;
- ✓ Finalmente, a funcionalização pode ser uma alternativa aos tratamentos convencionais, tais como descarga corona, plasma, entre outros.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Adicionar maiores concentrações de agentes funcionalizantes na matriz polimérica;
- ✓ Realizar outros procedimentos para conformação dos corpos de prova, tais como, moldagem por compressão, injeção, dentre outros;
- ✓ Promover funcionalização por modificação química de outros polímeros termoplásticos, como por exemplo, polipropileno, polietileno de alta densidade;
- ✓ Utilização de outras técnicas de tratamentos superficiais e fazer comparativos nos resultados obtidos, bem como, avaliar a estabilidade do tratamento;
- ✓ Avaliar o desempenho dos filmes em relação à adesão de tintas comercialmente utilizadas para flexografia e outros processos industriais.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Galembeck, F., *Superfícies de Polietilenos, Suas Características e Sua Adesão*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1991. **Nov/Dez**: p. 34-38.
2. Arakaki, L.N.H. and C. Airoidi, *O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros*. Química Nova, 1999. **22**(2): p. 246-253.
3. Kato, K., et al., *Polymer surface with graft chains*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(2): p. 209-259.
4. Morent, R., et al., *Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(18): p. 7847-7854.
5. Nogueira, L.M., et al., *Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007. **17**(2): p. 158-165.
6. Santana, R.M.C. and S. Manrich, *Synthetic paper from plastic waste: Influence of a surface treatment with corona discharge*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(6): p. 3420-3427.
7. Zhang, Y., J. Chen, and H. Li, *Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation*. Polymer, 2006. **47**(13): p. 4750-4759.
8. Wu, S., Z. Chen, and X. Xu, *Study on structure and properties of HDPE functionalized by ultraviolet irradiation in air and O<sub>2</sub> atmosphere*. Materials Letters, 2003. **57**(22-23): p. 3495-3499.
9. Santos, J.M., et al., *Improved adhesion of polyethylene by copolymerisation of ethylene with polar monomers*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(13): p. 4191-4196.
10. Fávaro, S.L., et al., *Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO<sub>4</sub>/HCl solutions*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(7): p. 1219-1226.
11. Sellin, N. and J.S.d.C. Campos, *Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge*. Materials Research, 2003. **6**: p. 163-166.
12. Vasile, C. and M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*. 2005, Shropshire: Rapra Technology Limited. 188.
13. Peacock, A.J., *Handbook of Polyethylene : Structures, Properties and*

- Applications*. 2000, Baytown: Marcel Dekker, Inc. 537.
14. Mathias, I., *Funcionalização de PEUAMM com anidrido maleico via moagem de alta energia - Dissertação de Mestrado*. 2010, Universidade Estadual de Ponta Grossa: Ponta Grossa. p. 56.
  15. Callister Jr., W.D., *Materials Science and Engineering: An Introduction* 7th ed. 2007, New York: John Wiley & Sons, Inc.
  16. Coutinho, F.M.B., I.L. Mello, and L.C.d. Santa Maria, *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros, 2003. **13**: p. 01-13.
  17. Quental, A.C., L.S. Hanamoto, and M.I. Felisberti, *Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I.: determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos*. Polímeros, 2005. **15**: p. 274-280.
  18. Becker, M.R., *Preparação e avaliação das propriedades de misturas de polietileno de baixa densidade com polietileno linear de baixa densidade - Dissertação de Mestrado*. 2002, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 84.
  19. Blitz, J.P. and D.C. McFaddin, *The characterization of short chain branching in polyethylene using fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **51**(1): p. 13-20.
  20. Guerrini, L.M., et al., *Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE*. Polímeros, 2004. **14**: p. 38-45.
  21. Schultz, M.E.R., *Modificação química de polietileno linear de baixa densidade e aplicação em blendas com poli(tereftalato de etileno) - Tese de Doutorado*. 2004, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 189.
  22. Sellin, N., *Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona - Tese de Doutorado*. 2002, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 124.
  23. Song, J., et al., *Flame treatment of low-density polyethylene: Surface chemistry across the length scales*. Applied Surface Science, 2007. **253**(24): p. 9489-9499.
  24. Kim, K.S., et al., *Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy*. Polymer, 2003. **44**(20): p. 6287-6295.
  25. Shojaei, A., R. Fathi, and N. Sheikh, *Adhesion modification of polyethylenes for metallization using radiation-induced grafting of vinyl monomers*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7519-7529.
  26. Pinto, G.V.V.V., et al., *Caracterização físico-química da superfície de filmes de*

- poli(tereftalato de etileno)*. Polímeros, 1999. **9**: p. 184-188.
27. Kisin, S., *Adhesion changes at metal-polymer interfaces: Study of the copper-(acrylonitrile-butadiene-styrene) system - Thesis*. 2006, Eindhoven University of Technology: Eindhoven. p. 142.
  28. Beholz, L.G., C.L. Aronson, and A. Zand, *Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acidic media*. Polymer, 2005. **46**(13): p. 4604-4613.
  29. Marmur, A., *Equilibrium contact angles: theory and measurement*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **116**(1-2): p. 55-61.
  30. Zisman W, A., *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 1-51.
  31. Carneiro, M.P., *Caracterização das propriedades de superfície de filmes de polipropileno tratados com descarga corona - Dissertação de Mestrado*. 2001, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 91.
  32. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th ed. 2006, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. . 866.
  33. Geoghegan, M. and G. Krausch, *Wetting at polymer surfaces and interfaces*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(2): p. 261-302.
  34. Meiron, T.S., A. Marmur, and I.S. Saguy, *Contact angle measurement on rough surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 637-644.
  35. Costa, A.C., *Modificação de superfície de polietileno de alta e de baixa densidade - Dissertação de Mestrado*. 1982, Universidade Estadual de Campinas: Campinas. p. 99.
  36. Gindl, M., et al., *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **181**(1-3): p. 279-287.
  37. Chan, C.M., *Polymer Surface Modification and Characterization*. 1994, Munich: Hanser Gardner Publications.
  38. Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, eds. *Polymer Handbook*. 4th ed. 1998, Wiley - Interscience: New York. 2317.
  39. Fowkes, F.M., *Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion*, in *Contact Angle*,

- Wettability, and Adhesion*. 1964, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 99-111.
40. Wu, S., *Calculation of interfacial tension in polymer systems*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1971. **34**(1): p. 19-30.
  41. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
  42. Schwarcz, A. and R.S. Farinato, *Surface tension of polymers with long unbranched side chains*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1973. **11**(4): p. 813-813.
  43. Ko, Y.C., B.D. Ratner, and A.S. Hoffman, *Characterization of hydrophilic-hydrophobic polymeric surfaces by contact angle measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **82**(1): p. 25-37.
  44. van Oss, C.J., M.K. Chaudhury, and R.J. Good, *Monopolar surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 1987. **28**: p. 35-64.
  45. Chaudhury, M.K., *Interfacial interaction between low-energy surfaces*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1996. **16**(3): p. 97-159.
  46. Kloubek, J., *Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids*. Advances in Colloid and Interface Science, 1992. **38**: p. 99-142.
  47. Hansen, F.K., *The measurement of surface energy of polymers by means of contact angles of liquids on solid surfaces*. 2004, University of Oslo: Oslo. p. 12.
  48. Deshmukh, R. and N. Bhat, *The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films*. Materials Research Innovations, 2003. **7**(5): p. 283-290-290.
  49. Mazzola, L., E. Bemporad, and F. Carassiti, *Flame treatment on plastic: A new surface free energy statistical prediction model and characterization of treated surfaces*. Applied Surface Science, 2011. **257**(6): p. 2148-2158.
  50. Pijpers, A.P. and R.J. Meier, *Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **121**(1-3): p. 299-313.
  51. Pascoe, R.D. and B. O'Connell, *Flame treatment for the selective wetting and separation of PVC and PET*. Waste Management, 2003. **23**(9): p. 845-850.
  52. Farris, S., et al., *The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review*. Polymer, 2010. **51**(16): p. 3591-3605.
  53. Borcia, G., C.A. Anderson, and N.M.D. Brown, *The surface oxidation of*

- selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I.* Applied Surface Science, 2004. **221**(1-4): p. 203-214.
54. Banik, I., et al., *A closer look into the behavior of oxygen plasma-treated high-density polyethylene.* Polymer, 2003. **44**(4): p. 1163-1170.
55. Cui, N.-Y. and N.M.D. Brown, *Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma.* Applied Surface Science, 2002. **189**(1-2): p. 31-38.
56. Švorčík, V., et al., *Modification of surface properties of polyethylene by Ar plasma discharge.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006. **244**(2): p. 365-372.
57. Novák, I., et al., *Polymer matrix of polyethylene porous films functionalized by electrical discharge plasma.* European Polymer Journal, 2008. **44**(8): p. 2702-2707.
58. Sanchis, R., et al., *Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma.* International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008. **28**(8): p. 445-451.
59. Kessler, F., *Funcionalização superficial de materiais poliméricos induzida por radiação eletromagnética em presença de gases e vapores reativos - Dissertação de Mestrado.* 2010, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 132.
60. Pascual, M., et al., *Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface.* Journal of Materials Science, 2008. **43**(14): p. 4901-4909-4909.
61. Yovcheva, T.A., et al., *Corona-charged polypropylene electrets analyzed by XPS.* Journal of Electrostatics, 2007. **65**(10-11): p. 667-671.
62. Lei, J. and X. Liao, *Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge.* European Polymer Journal, 2001. **37**(4): p. 771-779.
63. Park, S.-J. and J.-S. Jin, *Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film.* Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **236**(1): p. 155-160.
64. Meiron, T.S. and I.S. Saguy, *Wetting properties of food packaging.* Food Research International, 2007. **40**(5): p. 653-659.
65. Švorčík, V., et al., *Comparative investigation of effects induced in PE by implantation with C+ and O+ ions.* Journal of Materials Science Letters, 1999. **18**(16): p. 1273-1275-1275.

66. Svorčík, V., et al., *AFM surface investigation of polyethylene modified by ion bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **142**(3): p. 349-354.
67. Sprang, N., D. Theirich, and J. Engemann, *Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene*. Surface and Coatings Technology, 1995. **74-75**(Part 2): p. 689-695.
68. Pasanphan, W. and S. Chirachanchai, *Polyethylene film surface functionalized with chitosan via [gamma]-ray irradiation in aqueous system: An approach to induce copper(II) ion adsorptivity on PE*. Reactive and Functional Polymers, 2008. **68**(8): p. 1231-1238.
69. Jain, I.P. and G. Agarwal, *Ion beam induced surface and interface engineering*. Surface Science Reports, 2011. **66**(3-4): p. 77-172.
70. Kavc, T., et al., *Surface Modification of Polyethylene by Photochemical Introduction of Sulfonic Acid Groups*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(4): p. 1053-1059.
71. Daniloska, V., et al., *UV light induced surface modification of HDPE films with bioactive compounds*. Applied Surface Science, 2010. **256**(7): p. 2276-2283.
72. Wang, H. and J. Han, *AFM study of the morphologic change of HDPE surface photografted with glycidyl methacrylate*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(1): p. 171-179.
73. Moad, G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*. Progress in Polymer Science, 1999. **24**(1): p. 81-142.
74. Qiu, W., T. Endo, and T. Hirotsu, *A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins*. European Polymer Journal, 2005. **41**(9): p. 1979-1984.
75. Maurano, C.H.F., G.B. Galland, and R.S. Mauler, *Influência da estrutura de diferentes copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas na funcionalização com anidrido maleico*. Polímeros, 1998. **8**: p. 79-88.
76. Sclavons, M., et al., *Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction*. Polymer, 2005. **46**(19): p. 8062-8067.
77. Campos, P.G.S., M.C.A. Fantini, and D.F.S. Petri, *Grafting of tetrahydrophthalic and maleic anhydride onto polyolefins in solution*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004. **15**: p. 532-540.
78. Anbarasan, R. and V. Dhanalakshmi, *Melt grafting of metal salts onto LLDPE backbone - An FTIR study*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010. **76**(1): p. 37-44.

79. Zhao, H., et al., *Studies on blends of LLDPE and ethylene-methacrylic acid random copolymer*. European Polymer Journal, 1999. **35**(2): p. 355-360.
80. Cai, C., et al., *Grafting acrylic acid onto polypropylene by reactive extrusion with pre-irradiated PP as initiator*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(3): p. 370-372.
81. Hummel, D.O. and F. Scholl, *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. 2nd ed. Vol. 2. 1978, Munich: Carl Hanser Verlag. 578 p.
82. Pavia, D.L., et al., *Introduction to Spectroscopy*. 4th ed. 2009, Bellingham: Brooks/Cole. 745 p.
83. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 1994, Middlesex: John Wiley & Sons. 158 p.
84. Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. 2005, New York: John Wiley & Sons. 550 p.
85. Villalobos, R., et al., *Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure*. Food Hydrocolloids, 2005. **19**(1): p. 53-61.
86. Trezza, T.A. and J.M. Krochta, *The Gloss of Edible Coatings as Affected by Surfactants, Lipids, Relative Humidity, and Time*. Journal of Food Science, 2000. **65**(4): p. 658-662.
87. ASTM, *E313-10 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates*. 2010. p. 6.
88. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1th ed. 2004, New York: John Wiley & Sons. 245 p.
89. Sadtler Research Laboratories, I., *D.T.A Reference Thermograms - Polymer & Related Products*. 1967, Philadelphia. 700.
90. Fleming, R., et al., *Plasma treatment of polyacrylonitrile/vinyl acetate films obtained by the extrusion process*. Polymer Bulletin, 2011. **66**(2): p. 277-288.
91. Balart, J., et al., *Improvement of adhesion properties of polypropylene substrates by methyl methacrylate UV photografting surface treatment*. Materials & Design, 2012. **33**: p. 1-10.
92. Choudhury, A., M. Mandira, and B. Adhikari, *Recycling of polyethylene/nylon 6 based waste oil pouches using compatibilizer*. Indian Journal of Chemical Technology, 2006. **13**: p. 8.
93. Herrmann, P.S.P., et al., *Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*. Polímeros, 1997. **7**: p. 51-61.

94. Bowen, W.R. and N. Hilal, *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*. 1th ed. 2009, Oxford: Elsevier. 290 p.