UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Eduardo de Mello Silva

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA FORMA DE FILMES PLANOS

Campina Grande – PB
2016

Eduardo de Mello Silva

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA FORMA DE FILMES PLANOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof.ª Dr.ª Laura Hecker de Carvalho

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586o Silva, Eduardo de Mello.

Obtenção e caracterização de nanocompósitos na forma de filmes planos / Eduardo de Mello Silva. – Campina Grande, 2016.

158 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profª. Drª. Laura Hecker de Carvalho".

Referências.

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompósitos. 3. Filmes Planos de PEDL/Bentonita. 4. Polietileno. 5. PE-g-MA – Agente Compatibilizante. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Título.

CDU 620.3(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Licenciado em Química pela UEPB (2009).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012).

EDUARDO DE MELLO SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NA FORMA DE FILMES PLANOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 29/02/2016

Dr.ª Laura Hecker de Carvalho
Orientadora
PPG-CEMat/UFCG

Dr.ª Edilane Larajeira
Examinadora Externa
DEQ/UEPB

Dr.ª. Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Externa
DEMAT-UFPB

Dr.Eduardo Luis Canedo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado uma vida nova, saúde, perseverança e mais esta conquista.

A minha família, por ter me dado amor, incentivo, atenção, apoio e cuidado.

A minha esposa pela ajuda, paciência, atenção e companhia em todos os momentos.

A minha orientadora, a professora Dra. Laura Hecker de carvalho, primeiro por ter me aceitado como orientando e também pelo apoio, dedicação, atenção e paciência durante estes anos de trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Luis Canedo, pela amizade, apoio, ajuda e atenção.

Aos amigos do grupo de laboratório Nanopol e aos voluntários, pela ajuda e apoio.

A Capes pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de estudos.

E a todos aqueles que me ajudaram e apoiaram, direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho trata da obtenção e caracterização de filmes planos de PEBDL/bentonita com e sem a incorporação de um agente compatibilizante (PE-g-MA). Os filmes foram obtidos por extrusão plana e suas propriedades mecânicas, de permeabilidade e térmicas foram avaliadas em função do teor (0 a 5% em massa) e do tipo de carga incorporada. Duas argilas foram utilizadas: a) uma bentonita de origem local (Paraibana) e b) uma argila organofílica comercial importada. A argila paraibana foi purificada e organofilizada antes de ser incorporada à matriz polimérica. As argilas utilizadas foram caracterizadas através da sua capacidade de troca catiônica (CTC), por difração de raios-x (DRX), por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise da composição química por energia dispersiva (EDX), análise granulométrica e por análise termogravimétrica (TGA). Os nanocompósitos obtidos na forma de filmes planos foram caracterizados por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeabilidade ao vapor de água e aos gases O_2 e CO_2, propriedades mecânicas, análise termogravimétrica (TGA) e análise da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os filmes de nanocompósitos com compatibilizante apresentaram morfologia intercalada/parcialmente esfoliada e os filmes sem a presença do compatibilizante apresentaram morfologia compatível com a de nanocompósitos intercalados/microcompósitos. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que os filmes preparados com o agente compatibilizante apresentaram propriedades superiores à da matriz pura e às dos outros sistemas preparados. A presença do agente compatibilizante reduziu significativamente a permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao gás O_2 nos filmes, mas os filmes sem a presença do agente compatibilizante apresentaram aumento desta propriedade quando comparados ao filme de PEBDL puro. As analises térmicas mostraram um aumento discreto da estabilidade térmica para os filmes de nanocompósitos preparados com o agente compatibilizante.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Filmes. Polietileno. Bentonita. PE-g-MA.

ABSTRACT

The present work deals with the manufactur and characterization of flat films of LLDPE/bentonite with and without the incorporation of a compatibilizing agent (PE-g-MA). The films were obtained by flat die extrusion and its mechanical, permeability and thermal properties were evaluated in function of clay content (0 to 5% by mass) and clay identity. Two clays were used: a) a local bentonite (from Paraiba) and b) an imported commercial organoclay. The local clay was purified and organophilized before being incorporated into the polymer matrix. The clays were characterized by cation exchange capacity (CEC), x-ray diffraction (XRD), spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR), analysis, chemical composition by dispersive energy (EDX), particle size analysis and by thermogravimetric analysis (TG). Nanocomposites obtained as flat films were characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM), water vapor, O_2 and CO_2 gas permeability, mechanical properties, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The nanocomposite films with compatibilizer showed an intercalated/partially exfoliated morphology while the morphology of the films without compatibilizer was compatible with that of intercalated nanocomposites/microcomposites. The mechanical properties of the films prepared with the compatibilizer agent were higher than those of the neat matrix and the other systems prepared. Compatibilizing agent addition significantly reduced water vapor and O_2 gas permeability in films, but the films without the presence of the compatibilizer showed an increase of this property when compared to pure LLDPE film. The influence of compatibilizer addition on CO_2 permeability was small. Thermal analyzes showed a slight increase of thermal stability for the films of nanocomposites prepared with the compatibilizing agent.

Keywords: Nanocomposites. Films. Polyethylene. Bentonite. PE-g-MA.

PUBLICAÇÕES

– SILVA, E. M.; VITORINO, M. M. B. C.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Síntese de filmes híbridos PEBDL/Bentonita. Avaliação estrutural e de permeação ao vapor de água**. In: Anais do 13° Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, p. 1-5, Natal-RN, 2015.

– SILVA, E. M.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. **Water vapor permeability of hybrid LDPE/organoclay films**. In: Anais do 2nd Brazilian Conference on Composite Materials – BCCM2, p. 1-5, São José dos Campos-SP, 2014.

– SILVA DA, J. S. S.; NUNES, R. A.; SILVA, E. M.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Influência da incorporação de argila Bentonita no desempenho e seletividade de membranas de PEBDL na separação água/óleo**. In: Anais do 7° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás – PDPETRO, p. 1-8, Aracaju-SE, 2013.

– SANTOS DOS, P. B.; MAZUR, L. P.; SILVA, E. M.; CARVALHO, L. H.; SCHNEIDER, A. L. S.; PEZZIN, A. P. T. **Desenvolvimento de nanocompósitos de PLLA com a incorporação de bentonita**. In: Anais do 12° Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, p. 1-4, Florianópolis-SC, 2013.

– SILVA, E. M.; COUTINHO, M. G. F.; COSTA, R. B.; CARVALHO, L. H. Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/Bentonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 23, p. 108-114, 2013.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da polimerização do polietileno..... 22
Figura 2 – Relação entre densidade x índice de fluidez para o processamento de alguns tipos de PE..... 25
Figura 3 – Estrutura das cadeias do PEBD, PEAD e do PEBDL..... 26
Figura 4 – Estrutura molecular de polietilenos de baixa densidade lineares obtidos com (a) catalisador Ziegler-Natta heterogêneo e (b) catalisador metalocênico ou Ziegler-Natta homogêneos..... 27
Figura 5 – Imagem da bentonita vista através do MEV..... 30
Figura 6 – Estrutura da montmorilonita..... 31
Figura 7 – Representação esquemática da polimerização “in situ”..... 35
Figura 8 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação em solução..... 35
Figura 9 – Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão..... 36
Figura 10 – Representação das morfologias em nanocompósitos poliméricos..... 37
Figura 11 – Esquema da organofilização em argilas..... 41
Figura 12 – Estrutura molecular do PE-g-MA..... 45
Figura 13 – Esquema de uma extrusora monorosca mostrando suas zonas funcionais..... 48
Figura 14 – Esquema ilustrativo da produção de filmes..... 49
Figura 15 – Esquema de permeação em um filme polimérico..... 51
Figura 16 – Garrafas PET de cervejas confeccionadas com nanoargilas... 53
Figura 17 – Bandejas plásticas de tomates com e sem nanopartículas de prata..... 53
Figura 18 – Estrutura química do sal orgânico: brometo de cetil trimetil amônio..... 58
Figura 19 – Espectros no infravermelho das argilas brasgel: Argila natural (ABN); argila purificada (ABP); argila purificada e organofilizada (ABPO).. 69

Figura 20 – Difratograma das argilas (2-60°). ABN: Argila Brasgel natural, ABP: Argila Brasgel purificada..... 70
Figura 21 – Difratogramas das argilas bentonitas natural (ABN), purificada (ABPS) e purificada e organofilizada (ABPOS) (deslocadas verticalmente para melhor visualização)..... 72
Figura 22 – Distribuição granulométrica da argila bentonita natural (ABN). 73
Figura 23 – Distribuição granulométrica da argila bentonita purificada (ABP)..... 73
Figura 24 – Curva de ATG da argila Brasgel natural (ABN)..... 75
Figura 25 – Curva de ATG da argila Brasgel purificada (ABP)..... 76
Figura 26 – Difratograma da argila Cloisite 20A..... 77
Figura 27 – Espectro no infravermelho da argila Cloisite 20A..... 79
Figura 28 – Curva de TGA da argila organofílica Cloisite 20A..... 80
Figura 29 – a) Curva de torque de uma mistura de 3% de argila e 97% de polietileno em três velocidades e b) Temperatura versos tempo nas três velocidades..... 81
Figura 30 – Torque reduzido a 150°C e 60 rpm β = 0,02 1/C, n = 0,10..... 84
Figura 31 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Brasgel) sem a presença do agente compatibilizante..... 85
Figura 32 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Brasgel) com 15% do agente compatibilizante PE-g-MA..... 86
Figura 33 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Cloisite 20A) sem a presença do agente compatibilizante..... 88
Figura 34 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Cloisite 20A) com o agente compatibilizante, o PE-g-MA..... 89
Figura 35 – Perda de umidade por unidade de área de filme como função do tempo para três amostras diferentes (triplicata) do filme de PEBDL..... 91
Figura 36 – Permeação ao vapor de água em (cm^3STP/cm•h•bar) para

amostras de filmes sem agente compatibilizante (PE-g-MA), com 0 a 5% de argila Cloisite (ACO) e amostras com 0 a 5% de argila Brasgel purificada organofílica (ABPO)..... 93
Figura 37 – Permeação ao vapor de água em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com 1, 3 e 5%, dos dois tipos de carga: Cloisite (ACO) e Brasgel (ABPO)..... 95
Figura 38 – Permeação ao gás O_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes sem o agente compatibilizante, de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com argila Brasgel (ABPO)..... 99
Figura 39 – Permeação ao gás O_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com o agente compatibilizante (PE-g-MA), de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com argila Brasgel (ABPO)..... 99
Figura 40 – Permeação ao gás CO_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes sem o agente compatibilizante, de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com a argila Brasgel (ABPO)..... 103
Figura 41 – Permeação ao gás CO_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com o agente compatibilizante (PE-g-MA), de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com argila Brasgel (ABPO)..... 103
Figura 42 – Micrografias da superfície dos filmes em 400, 1000 e 5000X.. 107
Figura 43 – Análise termogravimétrica dos sistemas com concentrações de argila de 1, 3 e 5%. (a) e (b) filmes sem a presença do PE-g-MA e (c) e (d) filmes processados com o compatibilizante PE-g-MA..... 111
Figura 44 – Termogramas de DSC dos sistemas com concentrações de argila de 0,1, 3 e 5%. (a) e (b) filmes sem a presença do PE-g-MA e (c) e (d) filmes processados com 15% do agente compatibilizante PE-g-MA..... 118
Figura 45 – Fator de ruptura a tração dos filmes em N/m..... 122
Figura 46 – Módulo elástico dos filmes em (MPa)..... 122
Figura 47 – Tensão máxima dos filmes em (MPa)..... 123
Figura 48 – Tensão no escoamento dos filmes em (MPa)..... 123
Figura 49 – Elongação na ruptura dos filmes em (%)..... 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção das principais poliolefinas no Brasil..... 21
Tabela 2 – Principais tipos de polietileno..... 24
Tabela 3 – Propriedades físicas do polietileno de baixa densidade linear..... 28
Tabela 4 – Identificação das amostras..... 67
Tabela 5 – Dados de difração de raios-X: Amostra natural..... 71
Tabela 6 – Dados da difração de raios-X: Amostra purificada..... 71
Tabela 7 – Composição química da argila natural..... 74
Tabela 8 – Composição química da argila purificada..... 74
Tabela 9 – Distância interplanar basal d_{001} das amostras de argilas..... 78
Tabela 10 – Torque reduzido a 150°C e 60 rpm β=0,02 1/C, n=0,10..... 83
Tabela 11 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes híbridos..... 92
Tabela 12 – Permeabilidade ao gás O_2 dos filmes híbridos..... 98
Tabela 13 – Permeabilidade ao gás CO_2 dos filmes híbridos..... 102
Tabela 14 – Temperatura da degradação térmica da matriz pura de PEBDL e dos filmes híbridos a 10 e a 50% de perda de massa e resíduo inorgânico..... 113
Tabela 15 – Dados obtidos por DSC das amostras de filmes sem o agente compatibilizante..... 116
Tabela 16 – Dados obtidos por DSC das amostras de filmes com o agente compatibilizante..... 117
Tabela 17 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes obtidos no ensaio de tração..... 121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABN – Argila Brasgel natural

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABP - Argila Brasgel purificada

ABPO – Argila Brasgel purificada e organofilizada

ACO – Argila Cloisite 20A organofílica

ATG – Análise termogravimétrica

BR – Polibuteno

CCD – Distribuição composicional

CTC – Capacidade de troca catiônica

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EDX – Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

EPDM – Etileno-Propileno-Dieno

EPM – Etileno-Propileno

EVA – Etil vinil acetato

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformata de Fourier

IF – Índice de fluidez

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MM – Massa molar

MPa – Mega pascal

MWD – Distribuição de massa molar

N/m – Newton por metros

OxPE – Polietileno oxidado

PA6 – Poliamida 6

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEAD-g-AA – PEAD enxertado com ácido acrílico

PEAD-g-MA – PEAD enxertado com anidrido maleico

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear

PEBDL-g-MA – PEBDL enxertado com anidrido maleico

PE-g-MA – Polietileno enxertado com anidrido maleico

PEMD – Polietileno de média densiade

PET – Politereftalato de etileno

PIB – Poliisobutileno

PP – Polipropileno

PP-g-MA – PP enxertado com anidrido maleico

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

RPM – Rotações por minuto

SEBS-g-MA – Estireno-co-etileno-co-butadieno-co-estireno enxertado com anidrido maleico

STP – Condições padrão de temperatura e pressão

Tg – Transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

Tm – Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....20
2.1 O polietileno (PE).....**20**
2.2 Polietileno de baixa densidade linear.....**25**
2.3 Argila Bentonita.....**29**
2.4 Nanocompósitos poliméricos.....**33**
2.4.1 Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos..... **34**
2.4.2 Morfologia dos nanocompósitos poliméricos.....**36**
2.4.3 Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita.....**39**
2.4.4. O PE-g-MA em nanocompósitos poliméricos.....**44**
2.5. Processamento de filmes poliméricos.....**47**
2.6. Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos.....**50**
2.7 Filmes de nanocompósitos (PE/argila) **54**
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....57
3.1 Materiais.....**57**
3.2 Métodos (Preparação e obtenção dos híbridos).....**59**
3.2.1 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....**59**
3.2.2 Purificação da argila Brasgel.....**60**
3.2.3 Organofilização da argila Bentonita nacional (Brasgel) **60**
3.2.4 Processamento dos nanocompósitos na forma de filmes planos.....**61**
3.3. Caracterização dos sistemas.....**61**
3.3.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).....**61**
3.3.2 Difração de raios-X (DRX).....**61**
3.3.3 Ensaio de permeabilidade ao vapor de água.....**62**
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....**63**
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....**64**
3.3.6 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....**64**
3.3.7 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono.**64**
3.3.8 Análise da composição química por energia dispersiva (EDX).....**65**

3.3.9 Análise granulométrica por difração a laser.....65
3.3.10 Propriedades mecânicas.....65
3.3.10.1 Resistência à tração.....66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....68
4.1 Caracterizações das argilas.....68
4.1.1 FTIR das argilas bentonitas - Brasgel.....68
4.1.2 DRX das argilas - Brasgel.....70
4.1.3 Granulometria a laser das argilas Brasgel.....72
4.1.4 Análise da composição química por energia dispersiva (EDX) – argilas Brasgel.....74
4.1.5 Análise Termogravimétrica (ATG) das argilas - Brasgel.....75
4.1.6 DRX da argila organofílica Cloisite 20A.....77
4.1.7 FTIR da argila Cloisite 20A.....78
4.1.8 Avaliação da estabilidade térmica da argila organofílica Cloisite 20A.....79
4.2 Efeito das condições de processamento.....80
4.3 Caracterização dos filmes.....84
4.3.1 Difração de raios-X (DRX) dos filmes.....85
4.3.2 Permeabilidade ao vapor de água.....90
4.3.3 Ensaios de permeabilidade aos gases: CO_2 e O_2.....97
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura 106
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA) 110
4.3.6 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....116
4.3.7 Propriedades Mecânicas.....121
5. CONCLUSÃO.....127
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....130
ANEXOS.....140

1. INTRODUÇÃO

A exploração e uso racional de recursos naturais no desenvolvimento de compósitos poliméricos têm se intensificado nas últimas décadas. Dentre outros aspectos, estimula-se o uso racional e sustentável de recursos naturais, o emprego de materiais menos agressivos ao meio-ambiente e a reciclagem de materiais. A nanotecnologia também se insere neste contexto na medida em que nanocompósitos apresentam propriedades elevadas com baixas concentrações de carga e que as nanocargas empregadas na grande maioria dos nanocompósitos poliméricos são silicatos em camadas quimicamente modificados como as argilas bentonitas. O Brasil é produtor de bentonitas e o maior volume explorado é o das bentonitas Paraibanas.

Nas últimas décadas, diversos setores industriais, dentre eles o de embalagens, têm buscado introduzir e desenvolver novos materiais plásticos para atender crescentes demandas de competitividade, segurança e preservação ambiental. A presente proposta segue esta linha, já que trata da incorporação de cargas minerais nanoparticuladas, de importância regional, como elemento de reforço numa matriz polimérica sintética largamente utilizada no setor de embalagens na forma de filmes planos e de filmes soprados.

Nanocompósitos poliméricos têm atraído muito interesse científico e tecnológico nos últimos anos por compreenderem uma nova classe de materiais híbridos que apresentam, em baixos níveis de carregamento, propriedades superiores ou equivalentes às exibidas por compósitos convencionais. Isto permite uma redução no dispêndio de energia, no desgaste e nos custos de manutenção dos equipamentos já que a reologia destes sistemas permanece quase que inalterada se comparada à da resina polimérica pura (Camargo et al., 2009).

Em nanocompósitos poliméricos, substâncias inorgânicas, de dimensões nanométricas, são dispersas em uma matriz polimérica. Dentre os sistemas mais promissores destaca-se o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas (Esteves et al., 2004). Nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são

similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois utilizam cargas para obter propriedades não disponíveis nos polímeros puros. Ao contrário do observado para compósitos poliméricos tradicionais, os nanocompósitos mostram melhoramento de propriedades (mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional) em baixos níveis de carregamento (1-5% em massa). Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não apenas possuem dimensões nanométricas, mas estão dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (Paul; Robeson, 2008). Os silicatos em camadas estão entre as cargas mais utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos (Markarian, 2005) e a argila bentonita, formada por silicatos em camadas, vem sendo muito empregada para este fim. Isto porque, este argilomineral, além de ser atóxico, naturalmente abundante e de baixo custo, pode ser expandido e mesmo intercalado/delaminado por moléculas orgânicas sob condições apropriadas (Coelho, 2007). Quando esses silicatos em camadas são utilizados na produção de nanocompósitos poliméricos, seguidamente necessitam ser quimicamente modificados (reação de organofilização) para torná-los mais compatíveis com os polímeros e permitir a intercalação da matriz polimérica no interior das galerias da argila. A qualidade ou pureza da argila utilizada para a organofilização é fundamental para que nanocompósitos poliméricos de qualidade sejam obtidos, já que os contaminantes presentes na matéria-prima (minerais acessórios e/ou matéria orgânica) não expandem nem intercalam e podem acabar dominando as propriedades do produto final (Leite et al., 2010).

Vale salientar que a maior reserva latino-americana, e responsável por 62% da produção brasileira de bentonita, encontra-se na região Nordeste, especialmente no estado da Paraíba – Município de Boa Vista (MSPC, 2010). Portanto, propor novas utilizações para este argilomineral é importante para a nossa região.

Dentre as dificuldades associadas à produção de compósitos e nanocompósitos de qualidade inclui-se, além da pureza dos insumos e da qualidade da argila organofílica utilizada, a escolha criteriosa das condições de processamento e moldagem das formulações (Mazumdar, 2002).

Resumidamente, ao processar polímeros, blendas, compósitos e nanocompósitos, é fundamental considerar a reologia do sistema e o rigor das condições experimentais adotadas. Condições por demais severas levam à degradação dos materiais, enquanto as muito brandas levam à má dispersão dos materiais constituintes do sistema. Em ambos os casos, propriedades inferiores às esperadas são observadas. Estudos sobre o processamento de nanocompósitos indicam que condições de mistura (temperatura, taxa de cisalhamento) intermediárias são mais eficazes na produção de sistemas nanocompósitos esfoliados e que, o uso de extrusora dupla rosca co-rotativa ou de mono rosca com elementos de mistura no processamento destes sistemas, gera produtos de qualidade superior (Kaempfer, 2002).

Este trabalho destina-se a utilização, purificação e organofilização de argilas bentonitas bem como o processamento e caracterização de nanocompósitos poliméricos na forma de filmes planos.

Sendo assim, pretende-se desenvolver e caracterizar morfológica, térmica, mecanicamente e em permeabilidade, nanocompósitos poliméricos, na forma de filmes planos. Para tanto, duas bentonitas organofílicas nanoparticuladas, sendo uma delas comercial importada e a outra de origem local (Paraibana), purificada por sonicação e organofilizada em nossos laboratórios, foram incorporadas a uma matriz polimérica de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) de grade específico para a fabricação de filmes planos. Algumas formulações foram compatibilizadas com polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA). Filmes planos com teores de argila de até no máximo 5% em massa de carga mineral foram produzidos por extrusão plana e caracterizados.

A caracterização dos filmes realiza-se em três níveis: a) difração de raios-x (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram às técnicas utilizadas para avaliar a estrutura e o grau de dispersão da carga nos filmes; b) Ensaios de permeabilidade (ao vapor H_2O, CO_2 e O_2) foram conduzidos para avaliar propriedades de transporte, que é uma das mais importantes nas aplicações práticas de filmes poliméricos para o setor de

embalagens, associando sua estrutura (determinada no item a) com as propriedades observadas; c) as propriedades mecânicas utilizadas na indústria para controle de qualidade (tensão, fator de ruptura, módulo elástico) foram determinadas com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica do uso desses filmes no setor de embalagens.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Polietileno (PE)

Os polímeros olefínicos ou poliolefinas, são os polímeros sintéticos mais utilizados no mundo. As poliolefinas compõem a classe de materiais mais baratos e populares, por apresentarem características e formas aplicáveis tanto à produção de embalagens quanto à manufatura de materiais mais complexos como os médico-hospitalares. Essas características lhe são atribuídas por não apresentarem toxidade, serem facilmente processáveis, possuírem baixo custo e por terem boa resistência química (Galli, 2001).

As poliolefinas são polímeros derivados das olefinas. As olefinas são monômeros que possuem em sua estrutura uma insaturação entre carbonos. Essa insaturação permite a adição de reagentes aos dois átomos de carbono da dupla ligação através da ruptura desta ligação.

Esta classe de polímeros sintéticos é também conhecida como plásticos “commodities”, por sua versatilidade e emprego para vários artigos. Possuem baixo custo e baixo nível de exigência mecânica, alta produtividade e são facilmente processáveis. Correspondem a aproximadamente 90% da produção total de polímeros no mundo (BNDES, 2013).

Os principais tipos de poliolefinas são: o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polibuteno (BR), policloreto de vinila (PVC), poliisobutileno (PIB). Dentre estas poliolefinas o PE e o PP são os mais utilizados, representam metade de toda produção de polímeros do mundo (Canevarolo Junior, 2004).

No Brasil as poliolefinas possuem uma grande produtividade na indústria de polímeros. A Tabela 1 a seguir, mostra o volume de produção das principais poliolefinas produzidas no Brasil no ano de 2005.

Tabela 1 – Produção das principais poliolefinas no Brasil – 2005

Produto	**Empresa**	**Produção (em ton/ano)**
PEBD	Braskem	210.000
	Dow Brasil	144.000
	Polietilenos União	130.000
	Politeno	150.000
	Triunfo	160.000
	Total	**794.000**
PEBDL	Braskem	300.000
	Ipiranga	150.000
	Politeno	210.000
	Riopol	540.000
	Total	**1.200.000**
PEAD	Braskem	200.000
	Ipiranga	550.000
	Polialden	130.000
	Politeno	210.000
	Riopol	540.000
	Solvay Polietileno	82.000
	Total	**1.712.000**
PP	Braskem	650.000
	Ipiranga	150.000
	Suzano	740.000
	Total	**1.540.000**
PVC	Braskem	475.000
	Solvay Indupa	236.000
	Total	**711.000**

Fonte: PIE, (2006), apud Passos, (2007).

O gás eteno, ou etileno como é conhecido, é um dos reagentes mais importantes da indústria petroquímica e da química orgânica de polímeros. Quase metade do etileno produzido por estas indústrias, é utilizado como reagente na produção de polietileno. O restante do etileno produzido é destinado à produção de reagentes como o ácido acético, etanol, etileno glicol e outros; bem como para síntese de três importantes monômeros: o cloreto de vinila, o acetato de vinila e o estireno (BNDES, 2013).

Produzido para fins comerciais desde 1940 o polietileno é hoje o plástico mais vendido no mundo, totalizando cerca de 40% do mercado mundial (Horrocks e Price, 2001). Isso decorre principalmente pelo fato do PE possuir baixo custo, ser quase transparente ou translúcido, fácil de processar, não ser higroscópico, ou tóxico, etc. (Michaeli, 1995).

O polietileno é preparado através da polimerização por adição do gás eteno. A Figura 1 a seguir, mostra este esquema de polimerização.

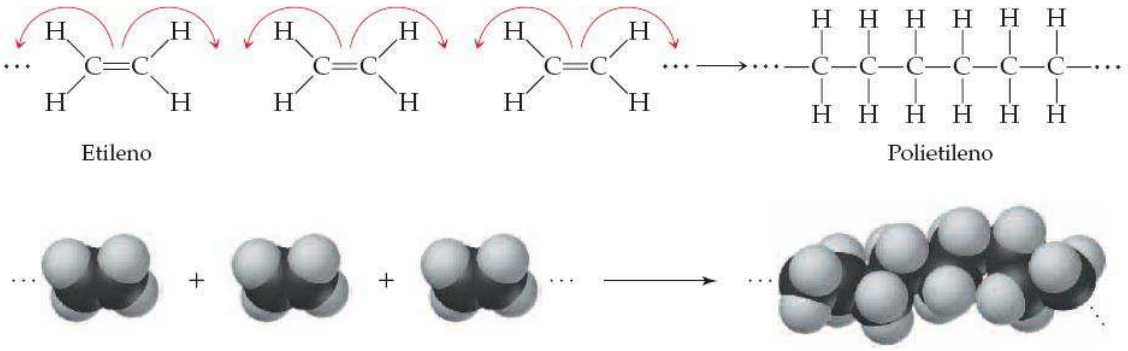


Figura 1 – Esquema da polimerização do polietileno (Young, 1990).

O polietileno é um polímero semicristalino, cujas grandes cadeias possibilitam arranjos ordenados e desordenados o que podem ser descritos como regiões cristalinas e amorfas, respectivamente (Korschiwitz, 1990).

Os polietilenos não sofrem reação química com os produtos químicos utilizados comumente, devido à sua natureza parafínica, sua elevada massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas acima de 60°C são parcialmente solúveis em todos os solventes orgânicos (Coutinho, 2003).

A maneira como o polietileno é sintetizado, determina se este será de alta ou de baixa densidade e também o seu grau de cristalinidade. Com o aumento da cristalinidade no polietileno aumentarão também algumas propriedades como: densidade, rigidez e resistência (Odian, 2004).

Em 1933, R.O. Gibson e outros químicos da I.C.I. (Imperial Chemical Industries) na Inglaterra, sintetizaram pela primeira vez o polietileno, utilizando-se de altas temperaturas e pressões. Posteriormente este polímero, por ser um bom isolante, foi muito empregado para o recobrimento de fios elétricos, e na

fabricação de garrafas, mangueiras e outros utensílios. Estudos realizados em 1940, por espectroscopia do infravermelho revelaram que a cadeia deste PE era ramificada (Guitián, 1995).

Por exigir a polimerização do gás eteno em altas pressões e altas temperaturas, os pesquisadores se interessaram em descobrir um método de obtenção do PE em condições mais amenas. Então, em 1953 na Alemanha, o professor K. Ziegler e seus colaboradores descobriram um método de obtenção do PE a baixas temperaturas e em baixa pressão. Descobriram que certos cloretos metálicos (como o tetracloreto de titânio, $TiCl_4$) agindo conjuntamente com compostos organoalumínicos (como o trietil-alumínio $Al(C_2H_5)_3$) geravam catalisadores ativos para a obtenção de um polietileno de alta massa molar, em baixas pressões e temperatura inferior a 100°C (Guitián, 1995).

Segundo Guitián (1995), o professor G. Natta em 1954, utilizou-se do catalisador de Ziegler e obteve com êxito um polipropileno linear isotático com excelentes propriedades físicas e mecânicas. Este novo método de polimerização ficou conhecido como “polimerização por coordenação” e os catalisadores utilizados neste método foram denominados: Catalisadores de Ziegler-Natta.

O PE preparado em altas pressões e temperatura é obtido através da polimerização por adição. A polimerização é iniciada com a formação de radicais livres, através da utilização de iniciantes, como o oxigênio, peróxidos ou compostos azo. Já o PE preparado a baixas pressões, é obtido através da polimerização por adição iniciada por catalisadores de coordenação.

O Polietileno produzido sob alta pressão e alta temperatura (PE de alta pressão), possui cadeia altamente ramificada, pois estas condições de preparo, além de provocar a polimerização normal da cadeia do polietileno, também geram reações secundárias de transferência de cadeia intra e intermoleculares. As reações intramoleculares geram ramificações curtas que possuem de dois a cinco átomos de carbono. As reações de transferência intermoleculares geram ramificações longas, que podem chegar a ter o comprimento de meia molécula de polímero (Akcelrud, 2007).

O PE obtido a baixas pressões (utilizando-se de catalisadores específicos) possui cadeia praticamente linear, pois, durante a sua preparação, praticamente só ocorrem a reações de adição, havendo ausência quase que total de reações secundárias de transferência.

Devido às suas ramificações, as cadeias do PE ramificado não se empacotam tão bem umas sobre as outras como as cadeias do PE linear e, portanto o PE ramificado possui baixa densidade e o PE linear possui alta densidade. Estes dois polietilenos passaram a se chamar: Polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), respectivamente (Mulcahy, 1994).

A linearidade da cadeia do PEAD faz com que a orientação e o alinhamento das cadeias sejam melhores, o que proporciona uma maior área de interação para as forças intermoleculares (forças de Van der Waals) que agem com mais intensidade no PEAD do que no PEBD. Esta maior interação confere ao polietileno de alta densidade uma maior cristalinidade do que o polietileno de baixa densidade. Sendo maior a cristalinidade do PEAD, este polietileno possuirá conseqüentemente propriedades físicas e mecânicas superiores às do PEBD (Akcelrud, 2007).

A Tabela 2 mostra os três principais tipos de polietilenos com maior representatividade comercial:

Tabela 2 – Principais tipos de polietileno.

Nome	**Sigla**	**Densidade**
Polietileno de Alta Densidade	PEAD	> 0,941 g/cm^3
Polietileno de Baixa Densidade	PEBD	0,910 – 0,925 g/cm^3
Polietileno de Baixa Densidade Linear	PEBDL	0,920 – 0,940 g/cm^3

Quanto maior a massa molar (MM) e a distribuição de massa molar (MWD), maior será a probabilidade de correr o entrelaçamento entre as moléculas do polímero tornando-o mais viscoso e conseqüentemente com uma menor taxa ou índice de fluidez (Bretas e D'ávila, 2000).

O índice de fluidez (IF) é também um excelente indicador das características do polietileno, pois impacta nos processos de transformação e aplicação do produto. O IF indicará com precisão o comportamento de fusão e vazão do PE (Bretas e D'ávila, 2000). Os polietilenos com menor índice de fluidez apresentarão maior viscosidade quando fundidos e melhores propriedades mecânicas (Braskem, 2008). Por exemplo, para a produção de filmes é utilizado um polietileno de menor índice de fluidez que um PE para a produção de tubos e folhas. Resinas para injeção geralmente apresentam índice de fluidez elevado. Na Figura 2 encontra-se um esquema da relação entre o índice de fluidez, densidade e o processamento de alguns polietilenos.

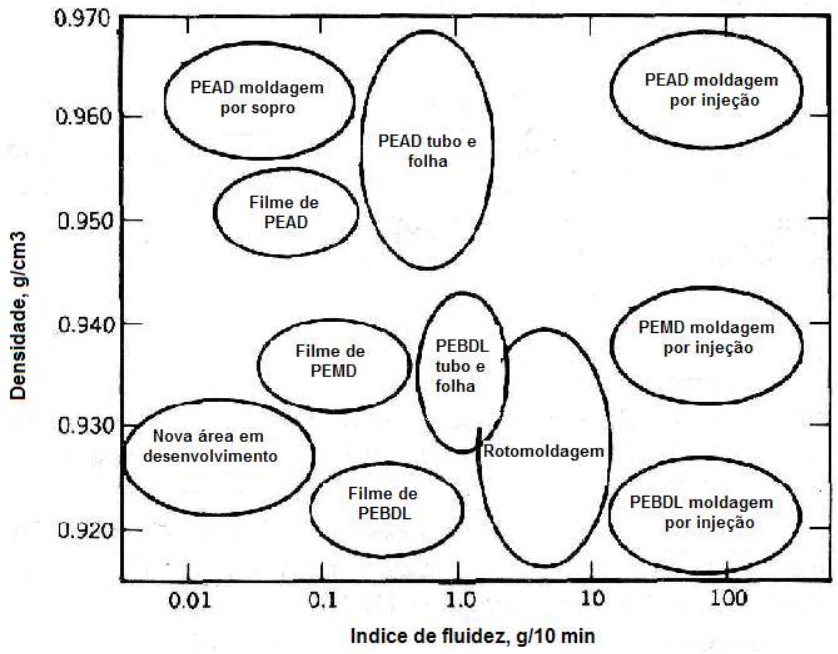


Figura 2 – Relação entre densidade x índice de fluidez para o processamento de alguns tipos de PE (Krosschw, 1990).

2.2 Polietileno de baixa densidade linear

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é um copolímero formado por etileno e uma α-olefina (buteno-1, ou hexeno-1 ou octeno-1). Comparado com o PEBD, o PEBDL apresenta menos ramificações e estas são ramificações são mais curtas e compactas. É também o número de ramificações que o diferencia do PEAD (Figura 3) (Mulcahy, 1994).

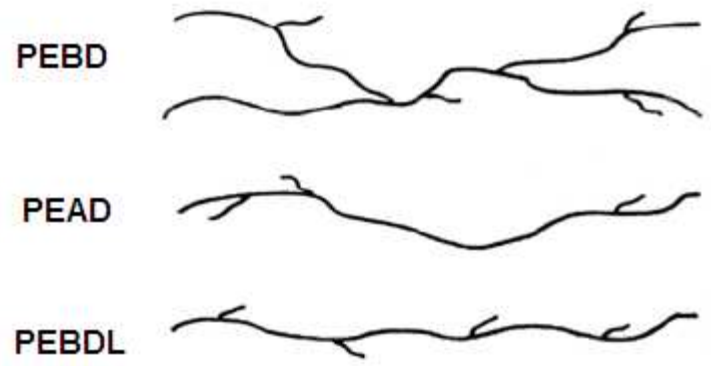


Figura 3 – Estrutura das cadeias do PEBD, PEAD e do PEBDL (Wasilkoski, 2002, apud Leguenza, 1999).

No processo de obtenção do PEBDL, utilizam-se baixas temperaturas e pressões em reações que ocorrem pelo mecanismo de coordenação aniônico. O mecanismo aniônico se inicia com catalisadores metálicos, a propagação se dá por adição do monômero na ligação do metal de transição e a terminação por agentes de transferência como o hidrogênio que é o agente de transferência mais utilizado neste mecanismo de polimerização. Os catalisadores metalocênicos geram ramificações mais curtas e mais homogêneas, sendo estas as preferidas (Odian, 2004).

Dependendo do teor de ramificações e da massa molar da olefina empregada, obtêm-se diferentes estruturas de PEBDL e conseqüentemente diferentes cristalinidades que afetarão as propriedades físicas do produto final (Guerrini et al., 2004).

A estrutura, distribuição da massa molecular (MWD) e a distribuição composicional (CCD) do PEBDL obtido, dependem do tipo de catalisador empregado na sua obtenção (Guerrini et al., 2004). A Figura 4 ilustra tipos de estruturas moleculares de polietilenos obtidos com dois tipos de catalisadores diferentes:

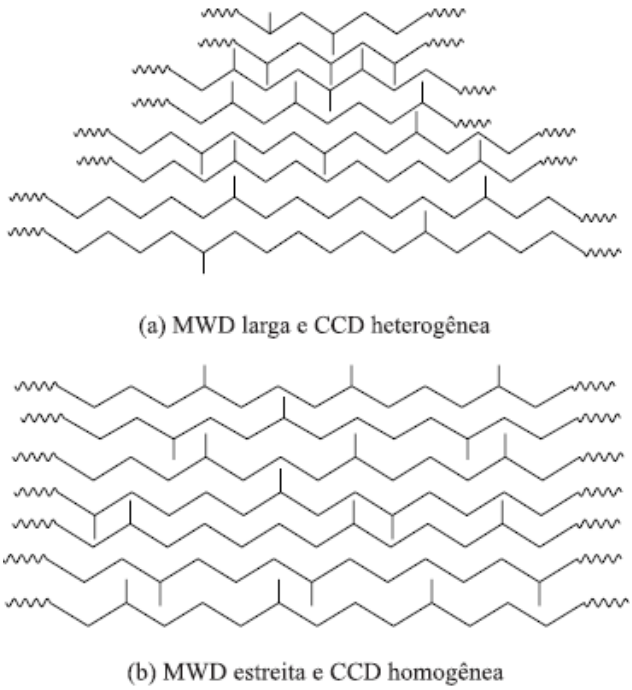


Figura 4 – Estrutura molecular de polietilenos de baixa densidade lineares obtidos com (a) catalisador Ziegler-Natta heterogêneo e (b) catalisador metalocênico ou Ziegler-Natta homogêneos (Becker et al., 2002).

Por apresentar ramificações de cadeias curtas, diferentemente do PEBD que apresenta ramificações longas em sua estrutura, o PEBDL apresenta maior cristalinidade e significativo aumento nas propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão se comparado ao PEBD.

O polietileno de baixa densidade linear é parcialmente cristalino e apresenta temperatura de transição vítrea (Tg) entre – 30°C e – 25°C e temperatura de fusão (Tm) entre: 120 e 130°C. (Hadjichristidis et al., 2000).

A Tabela 3 ilustra as principais propriedades físicas do PEBDL:

Tabela 3 – Propriedades físicas do polietileno de baixa densidade linear.

Propriedades	**PEBDL**
Densidade (g/cm^3)	0,910 – 0,925
Temperatura de fusão (°C)	125
Tensão de ruptura (MPa)	14 – 21
Elongação até a ruptura (%)	200 – 1200
Módulo de flexão (MPa)	248 – 365
Resistência ao impacto izod (J/m)	–
Dureza (Shore D)	41 – 53

Fonte: Torres, (2002).

Segundo Doak (1986), o polietileno de baixa densidade linear utilizado na produção de filmes apresenta massa molar de aproximadamente 200.000 g/mol e pequenas ramificações em sua estrutura. Essas ramificações inibem a formação de extensas regiões cristalinas, tornando-o mais amorfo, mais deformável e conseqüentemente mais borrachoso que o polietileno de alta densidade, tornando-o mais aplicável a extrusão para filmes planos e soprados.

Por possuir propriedades melhores que a do PEBD, o PEBDL substitui o PEBD em vários itens como embalagens de primeira necessidade. Uma de suas principais características é a de ser um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente (Guerrini et al., 2004).

O polietileno linear de baixa densidade vem ganhando mais espaço no mercado mundial de vendas, superando as resinas de baixa densidade convencional, que apresentam tendências de queda na produção. Os dados da produção do polietileno linear de baixa densidade apontaram crescimento de 25% durante os anos de 1999 a 2000, enquanto que neste mesmo período o polietileno de alta densidade cresceu 17%, e o de baixa densidade caiu 2% (Coutinho et al., 2003).

Por ser um polietileno de produção recente e por apresentar vantagens de propriedades finais de produtos, a produção do PEBDL, no país, vem crescendo mais significativamente que a dos demais polietilenos na indústria petroquímica. Segundo dados da Coplast (2010), a produção de PEBDL do ano de 2005 à 2006 teve um aumento na produção de 32,5% enquanto que o

PEBD e o PEAD tiveram respectivamente aumentos de 2,1% e 8,1% em suas produções na indústria petroquímica brasileira.

Por apresentar pouca permeabilidade à água e também por possuir boa termossoldagem, este polímero (PEBDL) é o PE mais empregado para produção de filmes para alimentos (Gomes et al., 2005).

As principais aplicações do PEBDL são: filme para embalagens industriais e agrícolas, fraldas descartáveis e absorventes, embalagem para ração animal, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, bolsas de gelo, utensílios domésticos, canos e tubos (Coutinho et al., 2003).

2.3 Argila Bentonita

Segundo a Norma P-TS-4 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), argila é *"uma rocha, geralmente plástica, constituída essencialmente por silicatos de alumínio hidratados, denominados minerais de argila ou argilominerais, que pode conter sílica livre e outras impurezas"*.

As argilas se apresentam em camadas lamelares, que formam aglomerados, na qual possuem dimensões entre nano e mícron. O empilhamento das lamelas leva a uma distância regular entre suas camadas que são conhecidas por galerias (Tedesco, 2007).

A Figura 5 mostra a imagem de uma argila bentonita vista através de um microscópio eletrônico de varredura. Observa-se a sua estrutura (macroscópica) em camadas:

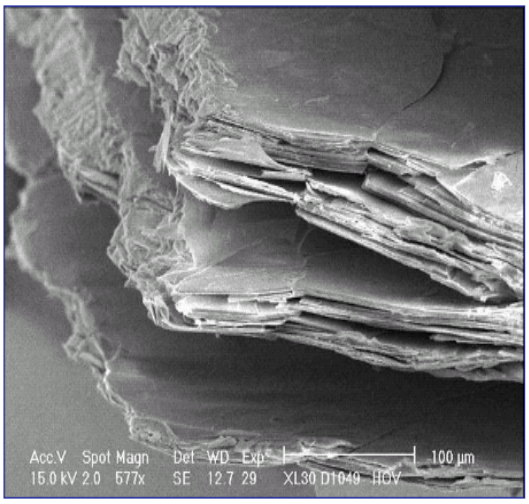


Figura 5 – Imagem da bentonita vista através do MEV (Diaz, 1994).

As argilas do grupo das esmectíticas apresentam predominantemente em sua estrutura, um ou mais, argilominerais esmectíticos e o restante de sua estrutura é composta por minerais acessórios (quartzo, feldspato, micas, etc) e fases associadas (materiais amorfos e matéria orgânica) (Ferreira et al., 2008; Utracki, 2004). Apresentam também em sua estrutura, vários tipos de água como, por exemplo, água de superfície ou água livre, e água adsorvida (Bergaya et al., 2006).

Por permitirem a intercalação de moléculas de água e outras moléculas orgânicas, variando assim à distância interplanar basal, as argilas do grupo das esmectitas são chamadas de argilas expansíveis (Souza Santos, 1975).

As argilas esmectíticas são geralmente e tecnologicamente chamadas de argilas “bentonitas”. O nome “bentonita” advém da descoberta de uma jazida de argilas, com características singulares, no ano de 1898 pelo geólogo W. C. Knight (1858-1903) no Fort Benton, Wyoming, EUA. Sua coloração varia do branco ao verde oliva, avermelhada e do marrom para o azul (Picard, 2011; Ferreira et al., 2008).

Bentonitas são materiais de baixo custo com ampla gama de aplicações em vários países. São rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais (esmectíticos) tais como montmorilonita (geralmente > 80%), beidelita, saponita, nontronita e hectorita. Bentonitas

podem também conter outros argilominerais e minerais não argilosos (Utracki, 2004). As bentonitas contêm também matéria orgânica como impurezas intrínsecas. A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico (Coelho et al., 2007).

As argilas bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, apresentando em sua estrutura, predominantemente, cátions trocáveis de cálcio e magnésio. As argilas de Boa Vista – PB são uma das poucas argilas brasileiras que apresentam grande quantidade de sódio como cátion trocável (Ferreira et al., 2008).

A montmorilonita (principal componente da argila bentonita) é um argilomineral do grupo das esmectitas, ou seja, um aluminosilicato hidratado com estrutura cristalina formada por camadas compostas de duas folhas tetraédricas (sílica) e uma folha central octaédrica (alumina), unidas entre si por oxigênios comuns. As camadas triplas estão unidas por ligações fracas, o que permite sua separação com relativa facilidade em condições apropriadas (Coelho et al., 2007).

A estrutura geométrica do argilomineral Montmorilonita é mostrada na Figura 6:

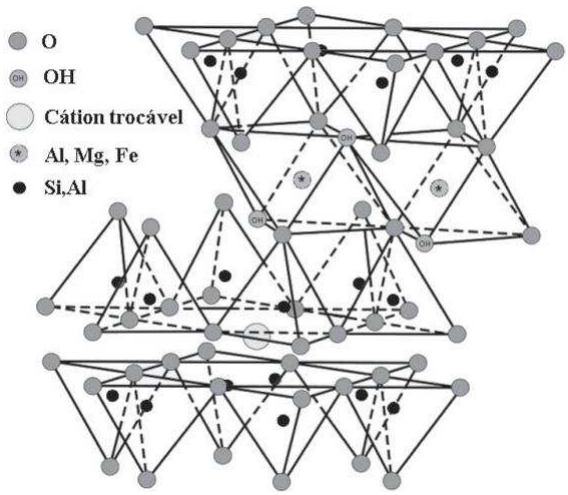


Figura 6 – Estrutura da montmorilonita (Coelho et al., 2007).

Existem duas variedades de bentonitas, uma expansiva e outra não expansiva, diferindo esta da primeira por apresentar cátions mais

hidrossolúveis. A expansiva pode apresentar capacidade de troca catiônica (CTC) numa faixa entre 60 a 170 meq; uma área de superfície que pode chegar a até 800 m^2/g e quando dispersa em água podem aumentar em até vinte vezes o seu volume (Diaz, 1994).

A célula unitária da montmorilonita tem a seguinte fórmula teórica:

$$Al_{3,33}Mg_{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4M^+_{0,67} \quad (1)$$

Em que o M^+ é o cátion monovalente que balanceia a carga negativa da célula unitária e pode ser também trocável de forma reversível por outros cátions (Coelho et al., 2007).

Dependendo do tipo de cátion trocável a bentonita poderá ser sódica, cálcica ou lítica, se estes forem respectivamente os cátions de Na^+, Ca^{2+} e Li^+. As bentonitas sódicas expandem mais, apresentando um aspecto de gel, enquanto que as cálcicas praticamente não se expandem (Luz e Oliveira, 2008).

As bentonitas sódicas adsorvem água em ambiente atmosférico apenas na superfície das camadas de átomos. Em meio aquoso ela adsorve completamente, ocorrendo a delaminação (separação de suas camadas) ou desfolhamento, até sua completa dispersão. As bentonitas cálcicas ou líticas em meio à umidade atmosférica adsorvem apenas superficialmente água e em meio aquoso quase não se dissolvem, ocorrendo apenas pequeno inchamento e precipitação de suas partículas (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Os Estados Unidos é o maior produtor de argila bentonita no mundo, sua produção corresponde a 43% da demanda mundial, em segundo vem a Grécia com 9,4% e em terceiro a Turquia com 8,5%. O Brasil é responsável por 2% da produção mundial desta argila (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Oliveira, 2004).

Os principais segmentos consumidores de argila bentonítica no mercado nacional são: indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo); indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro); indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia verde –

demonstrando ser o melhor aglomerante utilizado pelas indústrias de fundição em seus processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas); indústria de tintas e vernizes (espessante); indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos); indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, metrôs, aterros sanitários); perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos); indústria alimentícia animal (componente inerte – veículo – para rações); indústria farmacêutica e de cosméticos (Oliveira, 2004).

Mais recentemente as argilas, principalmente as bentonitas, passaram a ser aplicadas na produção de nanocompósitos poliméricos. A Paraíba apresenta-se como o principal estado produtor dessa substância e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentrada no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A (MSPC, 2010).

2.4 Nanocompósitos poliméricos

Compósitos poliméricos resultam da adição de materiais de natureza variada, a polímeros. Num compósito polimérico um dos materiais (polímero) é a matriz e, o mais resistente deles é conhecido como carga ou reforço. A adição de reforços em matrizes poliméricas eleva as propriedades finais do produto em relação à matriz.

Os compósitos poliméricos, por possuírem múltiplos componentes, apresentam propriedades únicas, não encontradas em seus componentes individuais, a um custo mais baixo, o que é outra vantagem. Os reforços podem ser naturais ou sintéticos, sendo as cargas minerais e as fibras sintéticas os mais utilizados em matrizes poliméricas (Silva et al., 2013).

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem fortemente da identidade dos seus componentes, teor, forma, tamanho, dispersão e porosidade do reforço, bem como sua afinidade com a matriz. Para uma dada carga, a relação l/d e tamanho da carga (reforço), afetam fortemente as propriedades finais do compósito.

Mais recentemente, surgiu uma sub-classe de materiais compósitos de matriz polimérica, conhecida como nanocompósitos poliméricos. Neste caso, partículas nanométricas (cuja maior dimensão é inferior a 100 μm) são incorporadas à matriz. A elevada área superficial dessas partículas, sua afinidade com a matriz e capacidade de esfoliação são responsáveis por aumentos significativos nas propriedades mecânicas e de barreiras desses sistemas em baixos níveis de carregamento (Silva et al., 2013).

2.4.1 Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos

Segundo Nyambo et al. (2008), Botan et al. (2011), e Sahu e Pugazhenthi (2011) os três principais métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos são:

1) A polimerização *in situ*

Nesta técnica, as moléculas de monômeros polimerizam entre as camadas da argila com ou sem a adição de um catalisador. Neste caso, incham-se as camadas da argila com os monômeros para que a polimerização ocorra entre estas camadas. Nanocompósitos tendo como matriz polietileno, o PET, polipropileno ou nylon 6, por exemplo, podem ser preparados por este método;

A Figura 7 mostra a formação de um nanocompósito esfoliado através da polimerização *in situ*, nas galerias de uma argila organofílica:

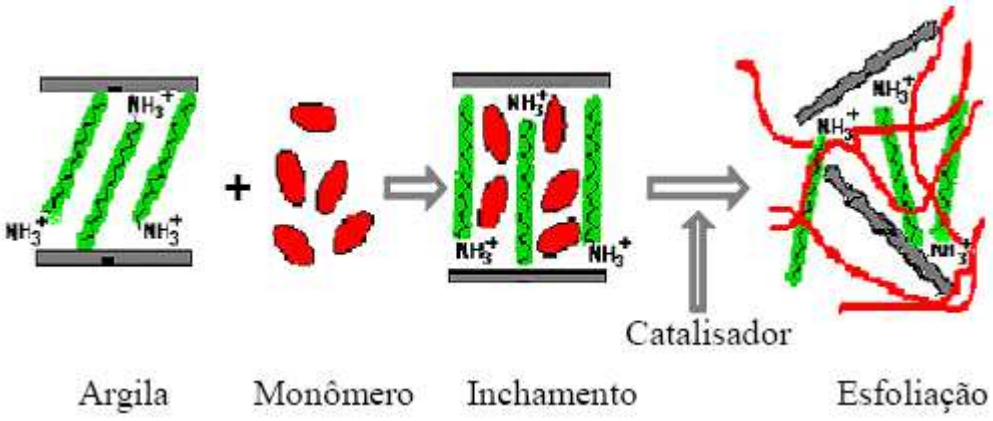


Figura 7 – Representação esquemática da polimerização “in situ” (Mignoni, 2008).

2) Intercalação em solução

A argila é dispersa em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar basal entre suas camadas, para que possa ser dispersa em uma solução contendo polímero de modo que as moléculas do polímero possam se difundir entre as camadas da argila. Posteriormente o solvente é evaporado para se obter o nanocompósito com estrutura esfoliada ou intercalada;

Na Figura 8 está representada, esquematicamente, a preparação de nanocompósitos poliméricos por intercalação em solução:

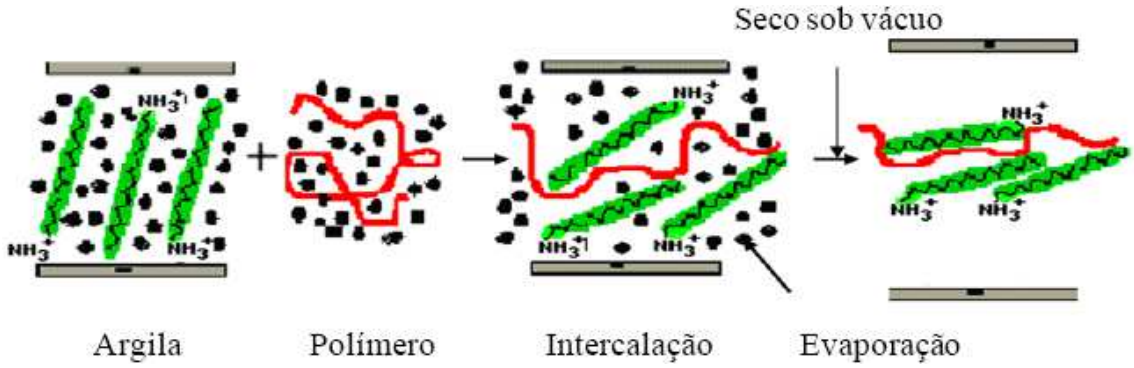


Figura 8 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação em solução (Mignoni, 2008).

3) Intercalação no estado fundido

Neste método a argila organofílica é dispersa no polímero no seu estado fundido. O polímero no estado pastoso (fundido) penetra entre as camadas da argila formando o nanocompósito esfoliado ou intercalado (Botan et al., 2011).

Na Figura 9 está à representação da preparação de nanocompósitos através da intercalação no estado fundido:

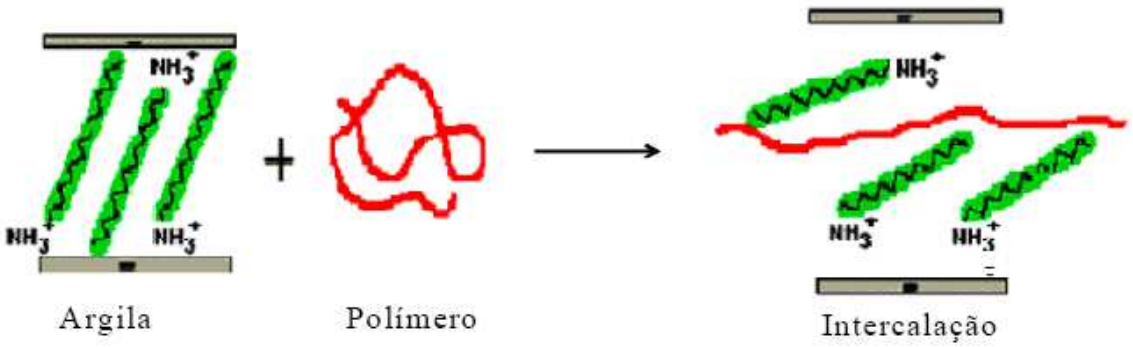


Figura 9 – Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão (Mignoni, 2008).

Por utilizar equipamentos e procedimentos usuais no processamento de termoplásticos, resultando em baixos custos de preparação, o método mais comum para a obtenção de nanocompósitos de matriz poliolefínica é a intercalação no estado fundido (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

2.4.2 Morfologia dos nanocompósitos poliméricos

De acordo com Paul e Robenson (2008), a dispersão da argila nos nanocompósitos pode gerar três tipos de estruturas (morfologias):

1) Microcompósito, na qual o polímero não chega a penetrar entre as camadas da argila. Neste forma-se aglomerados de carga e o sistema apresenta propriedades semelhantes às dos microcompósitos tradicionais. Aplicando-se forças externas a esse compósito os aglomerados poderão ser divididos formando agregados de partículas;

2) Nanocompósito intercalado, no qual as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas da argila, formando uma estrutura de multicamadas bem ordenadas.

3) Nanocompósito esfoliado, no qual as camadas da argila são separadas e dispersas completamente no polímero (Camargo et al., 2009).

A Figura 10 representa os três tipos de estruturas que um nanocompósito polimérico pode apresentar:

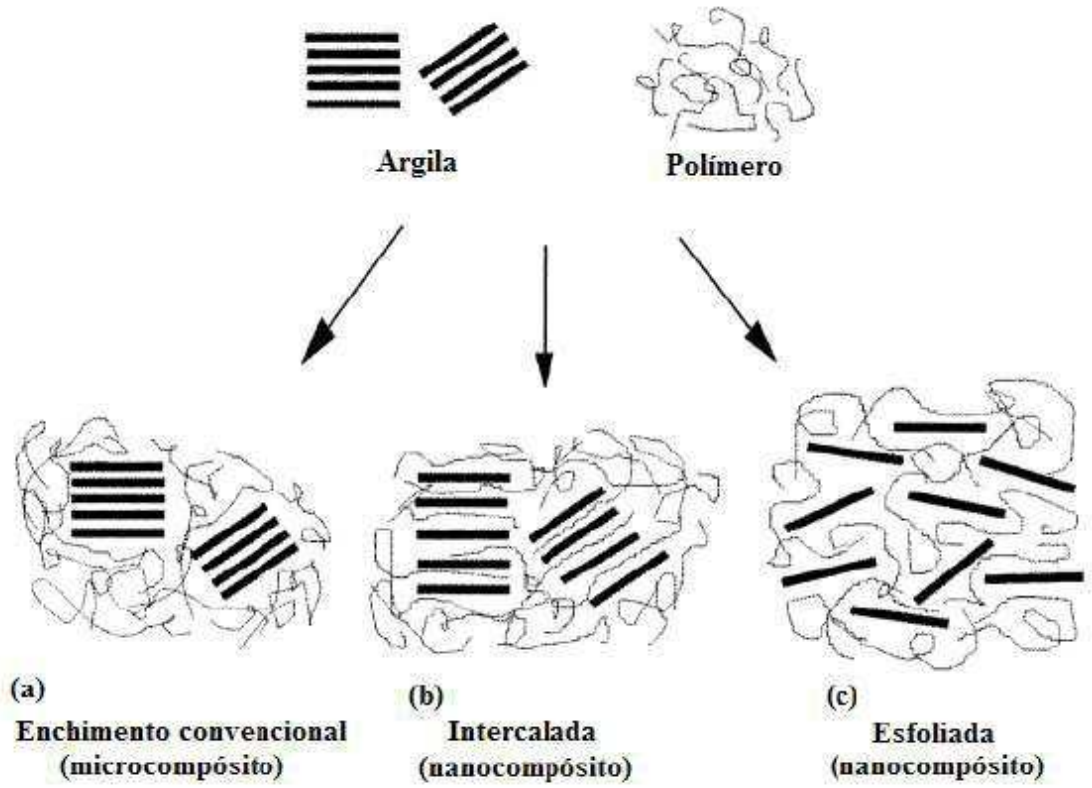


Figura 10 – Representação das morfologias em nanocompósitos poliméricos (Dubois, 2000).

A escolha da matriz no que se refere à distribuição de massa molecular, cristalinidade, e polaridade, bem como, a natureza da argila (pureza e tipo de modificador orgânico) e as condições de processamento são fatores que afetam diretamente a intercalação do polímero na argila e consequentemente a morfologia final do produto (Pavlidoua e Papaspyrides, 2008).

Ao ser misturado com as nanocargas de argila, o polímero no estado fundido (seja em fluxo de aquecimento ou estático), reduz o tamanho dos

tactóides da argila e, ao mesmo tempo, intercala suas cadeias poliméricas entre as lamelas de argila (Paul e Robeson, 2008). Dependendo desta intercalação pode-se obter nanocompósitos com estruturas intercaladas a totalmente delaminadas (Garcia-Lopez et al., 2003).

A morfologia do nanocompósito dependerá principalmente da termodinâmica do sistema. Assim, para que ocorra a intercalação ou esfoliação da argila, é necessário que a variação da energia livre seja negativa ($\Delta G < 0$). Caso essa condição não ocorra, haverá apenas a separação entre as fases orgânicas e inorgânicas, ou seja, a formação de microcompósitos (Zeng et al., 2005).

A variação da energia livre é descrita pela equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde ΔG é a variação da energia livre do sistema, ΔH, é a variação da entalpia do sistema, T a temperatura absoluta e ΔS é a variação molar de entropia do sistema.

A entalpia é que irá determinar a morfologia de um sistema matriz/argila. Quando ocorre o deslocamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, a entalpia diminui e, ao mesmo tempo, ocorre aumento da entropia, pois aumenta a desordem do sistema. A variação de entalpia será favorável (negativa) quando as interações entre matriz/argila forem mais favoráveis que as interações modificador/argila. Porém, quando as interações matriz/argila forem fracas ocorrerá separação de fase, tornando-se necessária a intercalação de grupos orgânicos no sistema (Meneghetti; Qutubuddin, 2005).

Na estrutura do nanocompósito, o polímero penetra entre as camadas da argila aumentando a distancia entre estas camadas, contudo parte da argila fica aglomerada. A intercalação do polímero nas camadas da argila aumenta a distância entre as camadas em 0,5 a 1,5 nm. Existem regiões de alta concentração de argila na estrutura intercalada bem como existem regiões de baixa concentração, o que permite a limitação da transferência de tensões pela matriz (Kim et al., 2000).

A esfoliação ocorre quando o polímero penetra entre as camadas da argila gerando dispersão em monocamadas. A esfoliação pode ser observada na análise por difração de raios-x, onde ocorre o alargamento e a diminuição dos picos característicos. O aumento nas propriedades mecânicas só é obtido quando as camadas da argila são uniformemente dispersas na matriz. (Kim et al., 2000).

As técnicas mais comumente utilizadas para a caracterização e avaliação da morfologia em nanocompósitos poliméricos são: a difração de raios – x (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Através da técnica de difração de raios – x é possível determinar os espaçamentos interlamelares nos nanocompósitos poliméricos. O aumento destes espaçamentos desloca o pico de difração para ângulos mais baixos o que evidencia a intercalação do polímero entre as camadas da argila (Tjong, 2006). Esta técnica dá um indicativo da orientação das plaquetas de argila na matriz, ou seja, quanto mais orientada e organizada estiveram as suas camadas lamelares, maior será a resolução do pico de difração do plano d_{001}, o pico estará mais estreito e mais intenso, e quanto mais afastados e desordenados estiverem às plaquetas de argila, menos intenso e mais alargado será o pico de difração no plano d_{001} (Vaia e Giannelis, 1997) (Porter et al., 2000).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite determinar de forma qualitativa a morfologia dos nanocompósitos. Devido à anisotropia na morfologia dos nanocompósitos poliméricos, fica inviável o cálculo da razão de aspecto nestes materiais (Ma et al., 2003). O tamanho das partículas observadas no MET será sempre uma distribuição aparente, mesmo que as plaquetas de argilas tenham o mesmo tamanho. Portanto as imagens de MET dão apenas uma estimativa da morfologia e da distribuição das partículas de argila no polímero (Morgan e Gilman, 2003).

2.4.3 Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita

Por ser possível a intercalação de moléculas de água e outras moléculas orgânicas, variando assim à distância interplanar basal, as argilas do grupo das esmectitas que entre elas está a montmorilonita são chamadas de argilas expansíveis (Sousa Santos, 1975).

Quando propriedades como resistência à chama e de barreira, em que o impedimento de fluidos ou gases é necessário, é preferível o uso de cargas com grande área superficial dispersas na direção normal do compósito. Cargas nanoparticuladas altamente orientadas possuem área superficial maior do que nanofibras, de modo que, argilas são mais utilizadas do que nanofibras na produção de nanocompósitos com propriedades de barreira e de resistência a chama superiores (Bafna, 2004).

Segundo Utracki (2004), as argilas podem ter o espaçamento entre suas camadas aumentado, através da troca de seus íons por cátions orgânicos. Com esta troca e, dependendo do número de átomos de carbono incorporado, ocorrerá um aumento do espaçamento entre suas lamelas e a adsorção de componente orgânico.

A incorporação destas moléculas orgânicas ocorre através de atrações eletrostáticas entre os cátions orgânicos e as camadas da argila que possuem cargas negativas. Outro fator de atração são as forças de Van der Waals que ocorrem entre os átomos de oxigênio das moléculas orgânicas e as camadas da argila, tornando o processo de adsorção mais significativo. Devido a esse processo as argilas passam a ter um caráter mais afinitivo com moléculas orgânicas, que lhe conferem maior dissolvidade em compostos orgânicos. (Tedesco, 2007).

A Figura a seguir ilustra o esquema da incorporação de moléculas orgânicas (sais quaternários de amônio) na Montmorilonita:

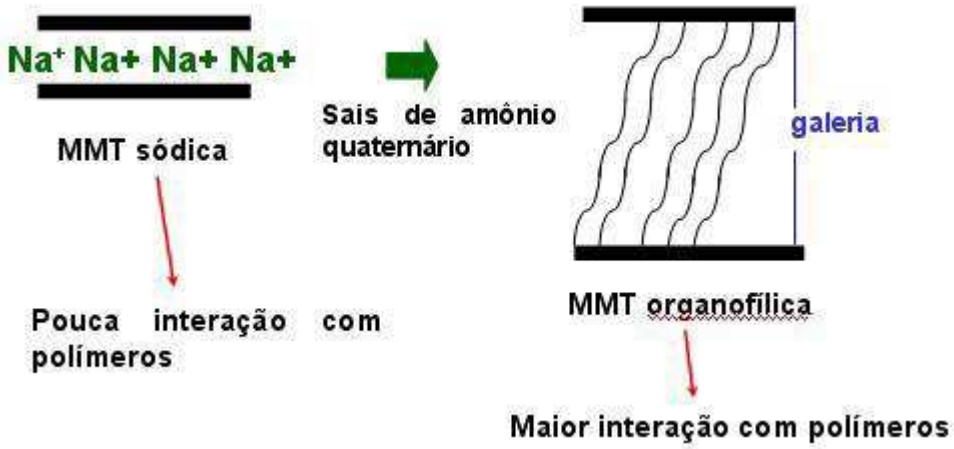


Figura 11 – Esquema da organofilização em argilas (Nanocor, 2007).

Os silicatos em camadas estão entre as cargas mais utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos e a argila bentonita, formada por silicatos em camadas, vem sendo muito empregada para este fim (Silva et al., 2013).

Substituições isomórficas do Si^{+4} por Al^{+3} na folha tetraédrica e de Al^{+3} por Mg^{+2} na folha octaédrica resultam em uma carga negativa líquida nas camadas cristalinas, que é compensada pela incorporação de cátions inorgânicos hidratados (Na^{+} e Ca^{+2} predominante nas bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente) no espaço entre camadas (ou espaço interlamelar) da montmorilonita. Os cátions do espaço interlamelar podem ser facilmente trocados por cátions orgânicos. Sais de amônio ou fosfônio quaternários, com volumosos grupos apolares são comumente utilizados na troca catiônica durante o processo de organofilização do argilomineral (Silva et al., 2013).

Dessa forma, aumenta a distância entre as camadas cristalinas e o espaço interlamelar se torna menos hidrofílico e mais afim com cadeias poliméricas apolares, que podem se intercalar entre as camadas quando a organomontmorilonita é dispersa em uma matriz polimérica apropriada. Eventualmente, as camadas podem ser separadas, seja individualmente ou pequenas pilhas ou tactóides, resultando na esfoliação do mineral, disperso na matriz polimérica em escala nanométrica (Coelho, 2007; Kim et al., 2000).

Vale salientar que a carga geralmente adicionada à matriz polimérica consiste em argila bentonita e não no argilomineral montmorilonita. A presença de impurezas orgânicas e inorgânicas na argila, constituída de silicato em camadas (montmorilonita), afeta tanto o processo de organofilização quanto a dispersão da carga na matriz polimérica. Por isso, é conveniente investigar o efeito da purificação da argila antes de sua utilização (Leite et al., 2010).

Araújo et al. (2008), obtiveram através da técnica de intercalação por fusão, nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e argila bentonita nacional (Brasgel). Sintetizaram as argilas organofílicas a partir de quatro diferentes tipos de sais quaternários de amônio, obtendo assim quatro diferentes tipos de argilas organofílicas. Avaliaram o efeito da incorporação da argila organofílica e não/organofílica na matriz de polietileno. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por difração de raios – X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas foram obtidas para os nanocompósitos polietileno/argila organofílica.

Barbosa et al. (2007), obtiveram nanocompósitos PEAD/argila bentonita através do processo de intercalação por fusão em uma extrusora dupla rosca. Foram obtidos nanocompósitos utilizando argila natural e argilas modificadas quimicamente com diferentes tipos de sais quaternários de amônio. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por técnicas de difração de raios – x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para avaliar a dispersão da argila na matriz e a morfologia obtida dos nanocompósitos. Para avaliar a estabilidade térmica e a inflamabilidade, foram utilizados ensaios de análise termogravimétrica e o teste de inflamabilidade segundo a norma UL – 94 HB. A argila organofílica presente nos nanocompósitos processados proporcionou o aumento da temperatura de degradação das amostras em relação ao polietileno puro. Os sistemas PEAD/ argila bentonita apresentaram atraso na velocidade de queima, o que indica uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos sistemas se comparados ao polietileno puro.

Yang et al. (2006) obtiveram, através da técnica de intercalação por fusão, nanocompósitos PE/argila e avaliaram suas propriedades visco-elásticas. Através do processo de extrusão dupla rosca e utilizando agentes compatibilizantes adequados com métodos de processamento otimizados, obtiveram nanocompósitos com estrutura intercalada e com uma possível leve esfoliação. As propriedades mecânicas dos nanocmopósitos foram afetas pela incorporação da argila a matriz polimérica, tendo aumentado com o aumento do percentual de carga presente nos nanocompósitos.

Medeiros et al. (2008), avaliaram o efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico de nanocompósitos PA6/PE/argila organofílica, onde um sal quaternário de amônio foi incorporado à argila e os híbridos foram obtidos através do processo de intercalação por fusão. Observou-se que a presença do compatibilizante na mistura eleva significativamente o torque do sistema e a argila organofílica sem a presença do PE-g-MA não altera o torque na mistura. Contudo a presença da argila com o maior percentual do compatibilizante eleva a viscosidade do sistema, demonstrado pelo aumento do valor do torque em relação às outras misturas processadas. Os difractogramas dos sistemas mostraram uma estrutura intercalada para os nanocompósitos obtidos.

Komatsu et al. (2013) avaliaram, de forma comparativa, as propriedades mecânicas e de barreira a gases (O_2 e vapor de água) de nanocompósitos de PEBDL/argila montmorilonita e PEBDL/hexaniobato de potássio. Os nanocompósitos foram obtidos através do processo de intercalação no fundido, utilizando-se de uma extrusora dupla rosca e em seguida sintetizaram filmes via termoprensagem com variações de concentração de cada tipo de carga de 1,5 – 10%. Avaliaram o modulo elástico e a tenacidade dos corpos de prova através de ensaio de tração, a distribuição de partículas através de MEV e a permeação ao gás oxigênio e ao vapor de água. Observaram que os nanocompósitos obtidos com argila montimorilonita, comercial organofílica (C20A) apresentaram maiores valores de módulo elástico e diminuição da tenacidade com o aumento da concentração da carga e valores superiores destas propriedades se comparadas aos resultados

obtidos dos nanocompósitos de hexaniobato. Através do MEV verificaram que as partículas de argila ficaram mais bem distribuídas na matriz polimérica do que as partículas de hexaniobato de potássio, para concentrações inferiores a 10%. Na permeação a gases (O_2 e vapor de água), os nanocompósitos preparados com argila, se mostraram mais eficazes na propriedade de barreira em relação aos nanocompósitos preparados com hexaniobato de potássio.

2.4.4 O PE-g-MA em nanocompósitos poliméricos

Para intensificar a interação entre um polímero apolar (como o polietileno) e uma carga inorgânica polar (como é o caso das argilas) é necessário a utilização de um compatibilizante, como por exemplo, o polietileno graftizado (enxertado) com anidrido maleico (PE-g-MA) durante o processamento dos nanocompósitos. Os compatibilizantes são moléculas que possuem em sua estrutura uma parte polar capaz de formar ligações de pontes de hidrogênio com cargas inorgânicas e uma parte apolar capaz de interagir através de forças de Van der Walls com o polímero (Pham et al., 2007).

Segundo Maglio e Palumbo (1984), os agentes de acoplamento (compatibilizantes) são, na maioria das vezes, copolímeros em bloco ou graftizados que podem provocar uma redução do tamanho da fase dispersa e modificar propriedades mecânicas como a tenacidade do material em relação à matriz polimérica. Um exemplo disso seria o copolímero em bloco: poli(nylon6-co-étersulfona-conylon6) usado como agente compatibilizante na mistura binária poli(étersulfona)/nylon6 e o Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) enxertado com anidrido maleico utilizado como compatibilizante em blendas Poliamida 6/ Policarbonato (PA6/PC) e Poliamida 6/Etileno-Propileno (PA6/EPM). (Ahn et al., 1997; Thomas e Groenincks, 1999).

Para melhorar a compatibilidade dos compósitos, várias substâncias químicas podem ser utilizadas como agentes de acoplamento, como por exemplo: o poli(propileno-etileno-ácido acrílico) (Mohd et al., 1998), o polipropileno modificado com anidrido maleico e o trivinil (2-metoxi etoxi) silano) (Myers et al., 1991; Raj et al., 1990). Entre estes reagentes as mais utilizadas

para confecção de compósitos poliméricos estão as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico. As poliolefinas mais utilizadas são: o polipropileno e o polietileno de alta densidade (PEAD). As interações entre o grupo anidrido do PE-g-MA e as hidroxilas da argila, bem como as interações entre a parte olefínica do grupo anidrido com as cadeias carbônicas do polietileno podem resolver o problema de incompatibilidade entre a matriz polimérica e a carga argilosa (Xanthos, 2009).

Na estrutura do PE-g-MA os oxigênios presentes nos grupos anidridos, apresentam afinidade química pelos grupos hidroxila e sílica presentes na estrutura da argila, enquanto que a cadeia orgânica da molécula de PE-g-MA apresenta afinidade pela cadeia olefínica do polímero (Santos et al., 2008).

A Figura 12 a seguir, apresenta a estrutura molecular do PE-g-MA:

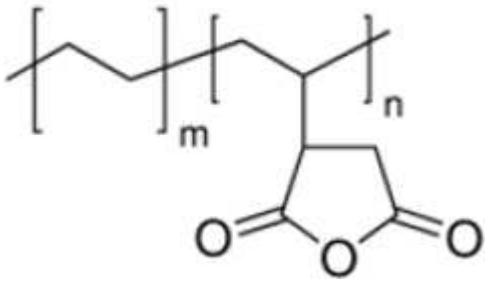


Figura 12 – Estrutura molecular do PE-g-MA (Xanthos, 2009).

Keener et al. (2004), obtiveram e estudaram o efeito do PEAD-g-MA em compósitos de fibras de madeira e polietileno de alta densidade (PEAD). Os resultados mostraram que os compósitos obtidos com o agente compatilizante tiveram um aumento duplicado na resistência a flexão e a resistência ao impacto triplicou quando comparados aos compósitos que não possuíam o polietileno graftizado com anidrido maléico.

Wang et al. (2003), avaliaram o efeito da utilização de vários tipos de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas finais de compósitos de polietileno de alta densidade e pó de madeira. Com o objetivo de reduzir a tensão interfacial entre a carga e a matriz polimérica foram avaliados os seguintes agentes de acoplamento: PEAD enxertado com anidrido maleico

(PEAD-g-MA), PP enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), PEAD enxertado com ácido acrílico (PEAD-g-AA), PEBDL enxertado com anidrido maleico (PELBD-g-MA) e o Estireno-co-etileno-co-butadieno-co-estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). Esperava-se que o sistema com melhores propriedades fosse aquele compatibilizado com PEAD-g-MA. Os resultados mostraram que o compósito obtido com PELBD-g-MA foi o que se mostrou com maior resistência à tração e ao impacto. Estes resultados sugerem uma melhor interação entre o PEBDL-g-MA e a matriz de PEAD devido à similaridade entre as cadeias destes dois polímeros. Outro fator que parece ter contribuído com a melhor interação do PEBDL-g-MA com o sistema PEAD/pó de madeira, foi a semelhança entre o índice de fluidez daquele modificador com a matriz de PEAD, bem mais similar do que o índice de fluidez do PEAD-g-MA e do PEAD.

Durmus et al. (2007) sintetizaram, através da técnica de intercalação do fundido, nanocompósitos de PEBDL/ argila com várias frações de argila e dois tipos diferentes de compatibilizantes: O polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) e o polietileno oxidado (OxPE). Foram investigados o efeito da incorporação do tipo de agente compatibilizante bem como a quantidade de argila nas propriedades físicas e microestruturais dos nanocompósitos obtidos. O comportamento reológico das amostras foi investigado através da reometria oscilatória dinâmica da região viscoelástica linear e a caracterização microestrutural através da difração de raios – X (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras preparadas com o PE-g-MA se mostraram com menor percolação e maiores valores de razão de aspecto se comparadas as amostras preparadas com o OxPE. Verificou-se também que o PE-g-MA proporcionou uma melhor dispersão da argila se comparado às amostras com o OxPE, mostrando uma estrutura esfoliada para estas amostras preparadas com o PE-g-MA.

Liang et al. (2004), utilizaram o PE-g-MA como agente compatibilizante em nanocompósitos de montmorilonita pilarizada/PEAD. Verificaram que os nanocompósitos que continham o PE-g-MA como agente de acoplamento, apresentaram melhores resultados na resistência a tração para a composição

de concentração de 6% de carga e observaram que a resistência ao impacto aumentou em até 60 % para os nanocompósitos processados com o PE-g-MA quando comparados aos nanocompósitos sem o agente de acoplamento.

Coelho e Morales (2013) avaliaram o efeito da incorporação de uma Montmorilonita organofílica e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas de PA6/PEBD. Obtiveram nanocompósitos com boa intercalação, tendo obtido estrutura de nanocompósitos intercaldos e/ou esfoliadas. Obtiveram também aumentos do módulo elástico de até 300% e da resistência a tração máxima um aumento de até 100%. E nas análises térmicas verificaram a separação de fases com a formação de um novo pico cristalino atribuído à argila organofílica.

2.5 Processamento de filmes poliméricos

Por extrusão entende-se o processo pelo qual ocorre transporte mecânico (por rosca ou pistão) de material (a quente ou a frio) através de uma matriz que lhe da à forma desejada.

O processo de extrusão básico é utilizado para conversão de grãos e pós de resinas poliméricas em produtos contínuos como chapas, tubos, fibras e filmes. Na obtenção de artefatos plásticos o processo consiste em bombear um polímero aquecido através de uma matriz para se obter uma massa fluida e continua cuja forma depende da matriz utilizada (Brody, 1997).

De acordo com Brody (1997), a definição de filme mais apropriada na diferenciação dos demais artefatos extrusados é a de: uma película plástica relativamente fina e flexível, obtida através de um ou mais polímeros onde podem ser misturados em uma mesma camada ou coextrusados, com espessura inferior a 254 μm.

Existem dois tipos principais de extrusão utilizados pela indústria de filmes plásticos que são: extrusão plana e extrusão por sopro (também chamada de “blow”).

A extrusora utilizada para a produção de filmes planos e soprados, é constituída basicamente de: um funil, um cilindro ou canhão, uma rosca

helicoidal, um motor, seus controladores e uma matriz que dá a forma desejada.

A extrusora é alimentada com resina termoplástica pela entrada do funil que encaminha a resina até a raiz da rosca, junto com o canhão aquecido, funde e mistura o material até formar uma massa fluida e homogênea, onde desenvolve uma pressão mínima para que a resina possa ser bombeada para a matriz (Brody, 1997).

A Figura 13 mostra o esquema de uma extrusora monorosca com seus componentes.

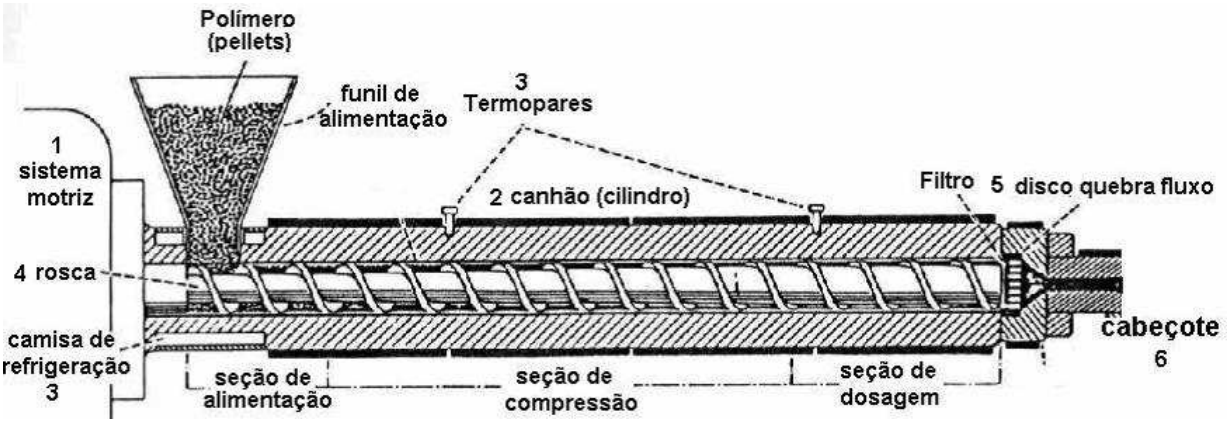


Figura 13 – Esquema de uma extrusora monorosca mostrando suas zonas funcionais (Brito, 2015).

Existem também extrusoras com duas roscas co-rotativas ou contra-rotativas que, quando comparadas as extrusoras monorosca, apresentam maior produtividade, menor tempo de passagem do polímero dentro do sistema extrusor, e condições especiais para polímeros de difícil extrusão, como o PVC (Tim et al., 1983).

A matriz é onde se da à forma ao polímero extrusado. Quando a matriz tem formato de lábios, obtêm-se filmes planos, quando tem forma anelar e é dotada de sopro, obtêm-se filmes soprados.

O perfil da temperatura ao longo do canhão e da matriz, o desenho da rosca, a velocidade de rotação e o torque desenvolvido são os parâmetros mais importantes no processo de extrusão (Tim et al., 1983).

As condições de processamento e a história térmica do material afetam a sua cristalinidade e, por conseguinte, suas propriedades físicas e mecânicas finais (Roman, 1997).

Se as condições de processamento forem fixadas e uma resina de mesma densidade for utilizada, aumentando-se apenas o seu índice de fluidez, ocorrerão mudanças nas propriedades físicas do filme produzido tais como: aumento nas propriedades ópticas, aumento da estabilidade (*draw down*), aumento a fragilidade por resfriamento, diminuição na resistência a tração, diminuição a resistência ao impacto e diminuição da resistência a quebra por tensão (Roman, 1997).

Na extrusão de filmes planos, o polímero fundido alimenta a extrusora, na qual possui uma matriz plana com dimensões (espessura e largura) controladas para dar o formato desejado ao filme produzido. Após passar pela matriz, a massa fluida de polímero é resfriada quando entra em contato com rolos (calandras) resfriados e, em seguida, o filme é puxado, cortado no tamanho desejado (caso das chapas mais grossas) e armazenado ou após o puxamento é enrolado em bobinas (filmes) e armazenado.

A Figura 14 mostra o esquema de produção de filmes e chapas planas em uma extrusora.

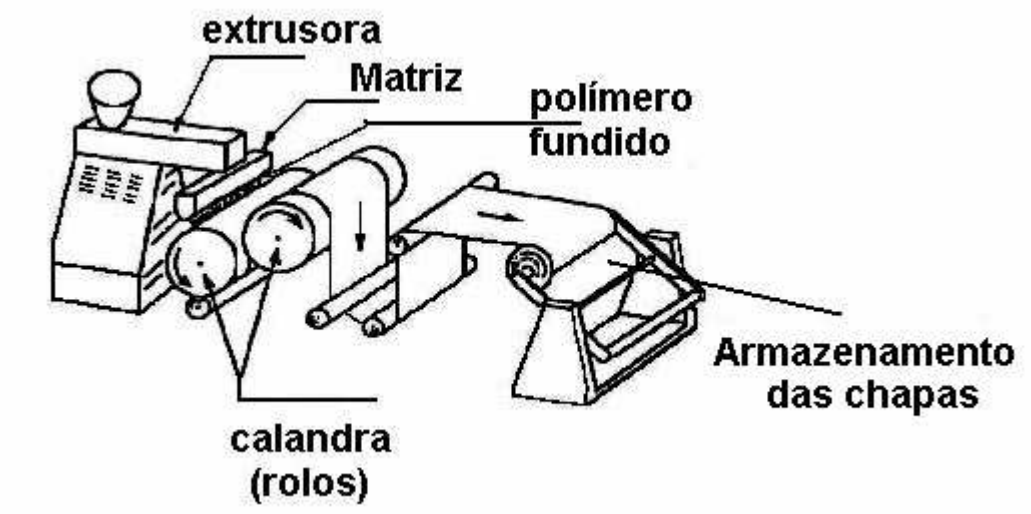


Figura 14 – Esquema ilustrativo da produção de filmes (Wilkinson; Ryan, 1999).

Os filmes planos são produzidos sob tensão constante, pois são puxados a uma mesma velocidade pelos rolos de bobinamento. Estes filmes possuem uma transparência superior á dos filmes tubulares, devido principalmente ao choque térmico (contato do polímero com os rolos resfriados) que limita o crescimento de esferulitos na estrutura do filme, tornando-o mais transparente (Wilkinson e Ryan, 1999).

A espessura dos filmes produzidos pode ser controlada através de dois parâmetros:

a) Velocidade da rosca – A velocidade de extrusão determina a espessura final do filme produzido. Isso porque, quanto maior a velocidade da rosca, maior a quantidade de massa fluida que é empurrada através do canhão, chegando e sendo descarregada através da matriz. Portanto, quanto maior a velocidade da rosca, maior a espessura do filme produzido. Para velocidades baixas a espessura é reduzida.
b) Velocidade dos rolos – A velocidade com que o filme é estirado também determina a sua espessura. A velocidade do rolo é inversamente proporcional a espessura do filme produzido, ou seja, quanto maior a velocidade dos rolos, menor é a espessura dos filmes obtidos.

Os filmes de polietileno se destinam principalmente ao segmento de embalagens de plástico, que consiste principalmente em sacos, sacolas e embalagens para o armazenamento ou proteção de materiais. O filme também é bastante utilizado na indústria agrícola, para proteger as colheitas e sementes de pragas e doenças. Este material também auxilia a evitar a fuga do calor e a proteção da umidade exterior na embalagem dos alimentos. As pessoas estão familiarizadas no uso de filmes de polietileno, devido à sua presença em muitos produtos de consumo diário (Branco, 2011).

2.6 Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos

A permeação através de um filme polimérico ocorre em três estágios: a) sorção das moléculas do gás na superfície do filme, b) difusão do gás através do filme de acordo com a lei de Fick e, c) dessorção do gás na

superfície oposta do filme. Em princípio, espera-se uma redução na difusividade do gás em nanocompósitos se comparados com a difusividade do gás na matriz de polímero puro, uma vez que os tactóides de argila forçam caminhos mais tortuosos para a permeação das moléculas do gás (Morales et al., 2010). No entanto, o oposto pode ocorrer caso a presença das cargas gere porosidade ou defeitos superficiais que gerem caminhos livres para a difusão do gás através do filme.

A Figura 15 ilustra o esquema de permeação de moléculas de gases ou vapores através de um filme polimérico:

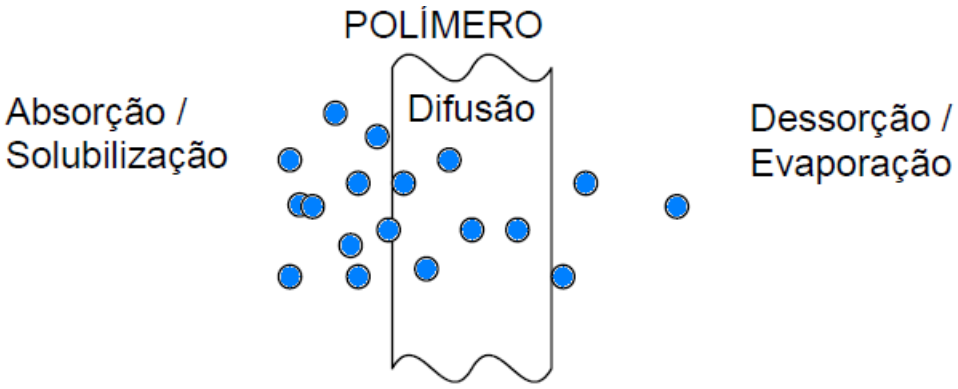


Figura 15 – Esquema de permeação em um filme polimérico (Willige, 2002).

Segundo Sarantopóulos (2002), a passagem de gases ou vapores através de filmes pode se dar por dois processos:

a) Permeação através da solubilização – difusão;

b) A passagem através do filme por microfissuras ou microporos, pelo qual, o gás ou vapor flui livremente.

O transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero se caracteriza como difusão, processo pelo qual o gás permeante atravessa os espaços vazios criados pela movimentação das cadeias poliméricas da matriz. A solubilidade depende das forças de Van der Waals entre o gás permeante e as moléculas do polímero que irá ser permeado. Quanto maior a interação entre as moléculas do permeante e o polímero, maior será a dissolução deste gás permeante através do filme (Willige, 2002).

A permeabilidade é determinada quando ocorre o estado estacionário de transferência de gases ou vapores, ou seja, quando ocorre fluxo constante do gás através do filme (Amini e Morrow, 1979).

A permeabilidade de um material polimérico está diretamente relacionada à estrutura e à composição molecular do material, além de também estar relacionada ao tamanho, estrutura molecular, polaridade e forma do permeante. Permeantes apolares se difundem mais em polímeros apolares, assim como os permeantes polares se difundem melhor nos fluidos polares. As moléculas de tamanho pequeno se difundem mais rapidamente que as maiores (Ashley, 1986).

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusividade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na sua estrutura, o que facilita o fluxo do permeante (Ashley, 1986). Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

O uso de nanocompósitos poliméricos para a produção de filmes para acondicionamento de alimentos é interessante já que a incorporação da carga nanoparticulada à matriz polimérica tem a capacidade de afetar a permeação de gases e vapores através do filme. Essa propriedade depende da concentração, origem, razão de aspecto e orientação da nanocarga inserida na matriz polimérica. Entre os polímeros empregados como matriz na preparação de filmes para a indústria de embalagens de alimentos destaca-se o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). O PEBDL é um polímero flexível, inerte, com baixa permeabilidade ao vapor de água e boas propriedades de termosoldagem (Silva et al., 2013).

Os filmes poliméricos são muito utilizados para a confecção de embalagens para a conservação de alimentos. Estas embalagens exercem a principal função no regulamento das transferências internas e externas de fluidos com o alimento da embalagem. A incorporação de nanopartículas aos filmes faz com que se possa regular o transporte e a quantidade do fluido

permeante através do filme, obtendo-se assim, uma embalagem mais adequada a determinados tipos de alimentos.

As Figuras 16 e 17 a seguir, mostram exemplos da aplicação de embalagens de nanocompósitos poliméricos na indústria de bebidas e alimentos:

Figura 16 – Garrafas PET de cervejas confeccionadas com nanoargilas (Azeredo et al., 2012.)

Sem nanopartículas de prata **Com nanopartículas de prata**

Figura 17 – Bandejas plásticas de tomates com e sem nanopartículas de prata (Azeredo et al., 2012).

As nanopartículas de argila adicionadas às garrafas PET de cervejas ajudam a melhorar a barreira ao gás oxigênio. A utilização de nanopartículas de prata, em bandejas plásticas confere a essas embalagens, propriedades antimicrobianas, o que ajuda a proteger e a conservar o alimento por mais tempo.

2.7 Filmes de nanocompósitos (PE/argila)

Para polímeros não polares como o polietileno é bastante difícil a obtenção da estrutura de nanocompósito esfoliado com argila. Polímeros dessa natureza necessitam da adição de outro polímero modificado com grupos polares também chamados de compatibilizantes para aumentar as interações interfaciais entre as camadas da argila e da matriz polimérica (Durmus et al., 2007).

O anidrido maleico enxertado em uma poliolefina tem sido o agente compatibilizante mais amplamente utilizado como compatibilizante. Vários estudos têm sido feitos sobre a preparação e a avaliação das propriedades mecânicas e de barreiras de nanocompósitos preparados com compatibilizante (Durmus et al., 2007).

Dadfar et al. (2011), avaliaram a preparação de filmes de nanocompósitos PE/argila organofílica com e sem a presença do compatibilizante EVA e verificaram que não houve esfoliação ou intercalação do polietileno nas camadas da argila para os híbridos PE/argila organofílica. No entanto, para os nanocompósitos com a presença de EVA, ou seja, PE/argila organofílica/EVA, verificaram o aumento da distância interplanar basal para estes filmes. Este fato foi refletido nas propriedades de barreira ao oxigênio onde, para os filmes preparados com o compatibilizante EVA, foi possível observar maior barreira em relação aos filmes preparados sem o compatibilizante. Verificaram também melhores propriedades mecânicas para os filmes preparados com o EVA em relação aos filmes preparados sem este compatibilizante.

Morales et al. (2010), investigaram a influência da adição do PE-g-Ma nas propriedades mecânicas, óticas e de barreira de filmes de nanocompósitos PEAD/PEBDL com argila organofílica. Seus resultados indicaram melhores propriedades de barreira ao gás oxigênio, enquanto a permeabilidade ao vapor de água, as propriedades mecânicas e a transparência foram pouco alteradas. Os autores determinaram, através do modelo de Nielsen, o grau de esfoliação das argilas e verificaram uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada para estes nanocompósitos.

A adição de um aluminosilicato em uma matriz de PE, preparada como membrana, foi avaliada por Covarrubias et al. (2010). Foi verificada uma estrutura de nanocompósito intercalado nestas membranas. Os resultados obtidos mostraram, ao contrário do esperado, um aumento da permeabilidade a gases (H_2/CO) para estas membranas. Esse comportamento foi atribuído ao transporte através de novos caminhos fornecidos pela presença das camadas microporosas do aluminosilicato bem como à redução do tamanho do cristal de PE e à ruptura do empacotamento das cadeias do polímero favorecendo a permeabilidade das pequenas moléculas de gás. Segundo os autores, isto sugere um efeito de peneira molecular, através da microporosidade causada pela incorporação do aluminosilicato na estrutura das membranas. Estas membranas podem ter um mercado promissor para aplicações da purificação do hidrogênio (Covarrubias et al, 2010).

Passador et al. (2013), avaliaram as propriedades térmicas, óticas e de transporte a gases em filmes de nanocompósitos de blendas PEAD/PEBDL/ argila organofílica e PEAD-g-MA como agente compatibilizante. Obtiveram os nanocompósitos por intercalação em fusão e em seguida os filmes foram obtidos por extrusão. Seus resultados mostraram que a argila atuou como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade dos sistemas. Observaram o aumento da opacidade aos sistemas com o aumento do teor de argila. E nas propriedades de transporte aos gases, as blendas de nanocompósitos apresentaram barreira apenas ao vapor de água sendo todas permeáveis ao gás O_2 e CO_2.

Em vários estudos realizados para sistemas com argila organofílica à base de PE, as propriedades mecânicas foram pouco afetadas. Para estes sistemas a adição de um agente compatibilizante melhora um pouco estas propriedades. No entanto, as propriedades mais afetas são as de barreira, onde vários estudos demonstram aumentos e outras reduções, nesta propriedade, com a incorporação de argila organofílica à matriz de PE (Barus, 2009; Choudalakis, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada baseou-se em procedimentos experimentais e em técnicas clássicas de caracterização de materiais.

3.1 Materiais

a) As matérias primas utilizadas foram:

- **Cargas minerais –** Foram utilizadas duas argilas diferentes:
  I – Argila bentonita sódica, natural da região: A Bentonita sódica BRASGEL, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande, PB, Brasil, sob a forma de pó com tamanho médio de partículas $\leq 74\ \mu$m.
  II – A Bentonita organofílica comercial Cloisite 20A, adquirida junto à Southern Clay Products. Segundo dados do fabricante, em anexo, trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e os outros dois oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados de cadeia linear de 18 átomos de carbono apresentando distância basal de 2,42 nm.

- **Matriz polimérica** – Polietileno Linear de Baixa Densidade (PEBDL), código LL218, em grânulos, fabricada e doada pela Braskem, São Paulo, SP, Brasil. Trata-se de um polietileno copolimerizado com n-buteno, produzido pelo processo Spherilene e aditivado com antioxidante cujo índice de fluidez é 2,3 dg/min (ASTM D1238, condição 2,16 kg/190°C).

- **Sal quaternário (surfactante)** – Brometo de hexadecil trimetil amônio, de massa molar 364,45 g/mol e nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec, Recife, PE, Brasil, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 18:

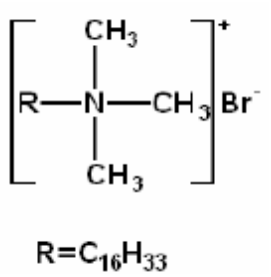


Figura 18 – Estrutura química do sal orgânico: brometo de cetil trimetil amônio.

- **Agente compatibilizante** – Polietileno enxertado com 1% de Anidrido Maléico (PE-g-MA) Polybond 3149, com índice de fluidez de 5 dg/10min (ASTM D1238, condição 2,16 kg/190°C) doado pela Chemtura.

b) Para a purificação e organofilização das argilas.

Placas aquecedoras, agitadores mecânicos, sonda de ultra-som UP200S da Hielscher , centrífuga, estufas, bomba de vácuo e balança de precisão.

c) Para o processamento dos sistemas híbridos

- Reômetro de torque Haake Büchler System 90 com acessório para mistura interna;
- Extrusora de laboratório monorosca, AXPlásticos com matriz plana para fabricação de filmes planos;

d) Para as caracterizações das argilas e dos filmes híbridos

- Difratômetro de raios-x Shimadzu 6000;
- FTIR SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da PerkinElmer;
- Máquina Universal de ensaios EMIC DM 10000 operando com célula de carga de 20N;
- Permeâmetro a gases Brugger;

- MEV – Shimadzu modelo SSX-550;
- DSC, TGA (Shimadzu). – modelo TGA-50 e DSC-50.

3.2 Métodos (Preparação e obtenção dos filmes híbridos)

3.2.1 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca de catiônica (CTC) da argila (Brasgel) natural e da purificada foi determinada pelo método do azul de metileno (Chen et al., 1974). A adsorção do azul de metileno por argilominerais é uma técnica experimental de simples execução que determina a capacidade de troca catiônica do mineral analisado. O azul de metileno é um corante catiônico de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molecular 319,85 g/mol (Casanova, 1986). Em solução aquosa, as moléculas do azul de metileno promovem a troca entre seus cátions orgânicos e os cátions trocáveis do argilomineral (Na^+, K^+, Li^+, Mg^{2+}) (Chen et al., 1974). Tem-se assim uma adsorção química e uma medida da capacidade de troca dos cátions do argilomineral segundo a Equação 2:

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{m} \qquad (2)$$

Onde *V* é o volume total gasto do azul de metileno (titulante) em mililitros; *C* é a sua concentração em normalidade e *m* é a massa da amostra de argila utilizada em gramas.

Para determinar a CTC, 0,5 g da argila foi colocada em um erlenmayer de 500 mL contendo 300 mL de água destilada. A suspensão foi misturada com o auxilio de um agitador magnético e a solução de 1N de carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi adicionada gota a gota até a obtenção do pH 9,0. A agitação foi mantida por 5 minutos e em seguida adicionou-se 1N de ácido clorídrico (HCl) gota a gota até o pH ficar em 3,5. Esta suspensão foi então titulada com uma solução padrão de azul de metileno (3,7 g/L) e a

agitação mantida por mais 5 minutos. Após cada adição de 2 mL de azul de metileno, com o auxilio de um bastão de vidro a suspensão era gotejada em um papel de filtro nº 50 . Esse procedimento foi repetido até que uma leve coloração azul aparecesse ao redor do circulo formado pela anilina não adsorvida, que é o ponto de viragem. Após a determinação do ponto de viragem, mediu-se o volume gasto pelo azul de metileno na titulação (Chen et al., 1974).

3.2.2 Purificação da argila Brasgel

Uma suspensão aquosa a 1% de argila sódica natural (Brasgel) foi submetida à ação de sonda de ultrassom (200 W) com amplitude de potência de 80%, operando a 24 kHz com alcance de pulso de 100%, por um período de 30 minutos. A fração fina foi recuperada por centrifugação, seca em estufa a 60ºC até peso constante, desagregada e peneirada em peneira ABNT # 325 mesh. As argilas naturais e purificadas foram caracterizadas.

3.2.3 Organofilização da argila Bentonita nacional (Brasgel)

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila (Brasgel) foi determinada pelo método do azul de metileno segundo procedimento descrito por Chen et al (1974), resultando no valor de 0,84 meq/g para a argila natural e 1,08 meq/g para a argila sonicada (purificada).

Uma dispersão aquosa a 1% em massa de argila em água destilada foi mantida sob agitação e aquecida 80°C. Em seguida o sal orgânico na proporção de 110% da CTC da argila, foi adicionado à dispersão e o sistema agitado vigorosamente (~3000 rpm) durante 30 min. Completado o tempo total de agitação, o aquecimento foi interrompido, o recipiente fechado e o sistema deixado em repouso por 24 h na temperatura ambiente. Passado este tempo, centrifugou-se a dispersão, lavou-se com água destilada para remover o excesso de sal, filtrou-se e secou-se em estufa a 60ºC por um período de 48 h.

As argilas modificadas foram desagregadas com almofariz e passadas em peneira ABNT # 200 (0,074mm); a fração passante foi utilizada.

3.2.4 Processamento dos nanocompósitos na forma de filmes planos

Para o processamento dos filmes híbridos, formulações foram feitas com as seguintes proporções de componentes: 1-5% de argila organofílica, 15% de compatibilizante e 80-84% da matriz. Estas composições foram obtidas em um misturador interno Haake Rheomix 600, com rotores do tipo roller, operando a 140°C com velocidade de 150 rpm durante 5 min. Este processo foi feito em triplicata para cada formulação obtida. As amostras obtidas do misturador interno, com suas devidas proporções de componentes, foram granuladas em um moinho de facas e em seguida foram obtidos os filmes híbridos processados na extrusora monorosca de bancada AXPlásticos (16-mm) operando com perfil de temperatura das zonas de aquecimento de 190°C, 200°C e 210°C; velocidade de extrusão de 50 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 60 rpm utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura).

3.3 Caracterização dos sistemas

As caracterizações dos insumos e dos híbridos, foram realizados no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

3.3.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).

As argilas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Estas análises foram realizadas em equipamento modelo SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da PerkinElmer em varreduras de 4000-650cm^{-1}. As amostras de argila foram caracterizadas sem preparação prévia, utilizando-se o método ATR (reflexão total atenuada).

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas na temperatura ambiente em um difratômetro da marca Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cu Kα, corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, varredura de 2θ de 2 a 12° com λ = 1,54 Å e velocidade de varredura de 1°/min. Para calcular a distância interplanar basal $d_{(001)}$ foi utilizada a Lei de Bragg.

3.3.3 Ensaio de permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade dos filmes ao vapor de água foi determinada por gravimetria, método baseado na norma ASTM E92, com correções para a umidade do ar. Para a realização dos testes, foram utilizados potes de vidro com o formato cilíndrico com aproximadamente metade de seu volume de água. Em seguida recortaram-se amostras de cada filme e colocaram-se sobre os potes de forma a ficarem hermeticamente fechados e colocados em uma área isolada (caixa de vidro com tampa) com o pote do centro contendo ácido sulfúrico para garantir uma atmosfera com umidade relativa de aproximadamente 21% e à temperatura ambiente (19 a 20 °C). As pesagens foram realizadas em intervalos de tempos pré-determinados. A permeação do vapor de água através dos filmes foi avaliada em condições em que o processo de transferência de massa atinge o estado estacionário, ou seja, em tempos longos (mais de 112 horas), a partir da perda de massa dos potes por unidade de área.

Nessas condições, o fluxo de vapor de água através do filme (N) é diretamente proporcional à diferença de pressão parcial de água no ar em contato com as duas faces do filme (Δp) e inversamente proporcional à espessura do filme (h); a constante de proporcionalidade é um parâmetro do material que chamamos permeabilidade (P):

$$N = P\,\frac{\Delta p}{h} \qquad (3)$$

Usualmente, a quantidade de vapor de água é expressa em termos do volume que ocuparia em condições padronizadas de temperatura e de pressão (STP: 0 °C, 1 atm) caso se comportasse como um gás ideal.

Em função do fluxo mássico (G) a permeabilidade é dada por:

$$N = G\frac{V_0}{M} \tag{4}$$

onde V_0 = 22,414 $cm^3.mol^{-1}$ é o volume molar normal (em condições STP) do vapor de água, e M = 18,011 $g.mol^{-1}$ é a massa molar da água. O fluxo mássico (massa que passa através do filme por unidade de área e de tempo) foi determinado experimentalmente utilizando o procedimento descrito, e calculado como a inclinação da reta obtida representado graficamente a perda de massa dos potes por unidade de área de filme em função do tempo.

A diferença de pressão parcial de água pode ser expressa em termos da pressão de vapor da água à temperatura do experimento (p_V) e a diferença de umidade relativa do ar entre o interior do pote (onde o ar está saturado de vapor de água) e o exterior (Δu):

$$\Delta p = p_v \Delta u \tag{5}$$

Substituindo as Equações 4 e 5 na Equação 3 e reordenando para obter P:

$$P = \frac{GhV_0}{Mp_v\Delta u} \tag{6}$$

A Equação 6 foi utilizada para avaliar a permeabilidade dos filmes.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A homogeneidade e distribuição de partículas na superfície dos filmes foram analisadas por MEV. Portanto, as superfícies das amostras dos nanocompósitos foram recobertas com ouro e analisadas em um microscópio

eletrônico de varredura, da marca Shimadzu modelo SSX-550, operando com voltagem de 15 kV.

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de termogravimetria foram realizados em um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50 operando sob as seguintes condições: rampa de temperatura de 10°C/min. até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio, cujo fluxo empregado foi de 50 mL/min. O cadinho utilizado foi o de platina.

3.3.6 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as analises de Tm e do grau de cristalinidade das amostras de filmes híbridos, foi utilizado a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi o calorímetro do modelo Q20, da TA Instruments, utilizando cadinhos (porta-amostra) de alumínio com tampa selada. As amostras foram sujeitas a rampas de aquecimento/resfriamento/aquecimento de 30-200/200-30/30-200°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min respectivamente. Os experimentos foram realizados sob atmosfera dinâmica de N_2, com vazão de aproximadamente 50 mL/min. A quantidade de amostra empregada para este ensaio foi de aproximadamente 5 mg. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir do pico de fusão obtido no segundo aquecimento.

3.3.7 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono

O teste de permeabilidade dos filmes planos aos gases dióxido de carbono e oxigênio foi realizado num equipamento GPD-C Brugger de acordo com as normas ASTM D 1434 e ISO 15105/1 a uma temperatura controlada em 25°C. O teste inicia-se com a evacuação contínua do sistema durante 10 minutos. A evacuação é suspensa e a coleta de dados é iniciada pelo equipamento. Esta etapa durou em média 14 minutos. A área de filme testada

corresponde a 78,4 cm². Neste teste a permeabilidade dos filmes (P) é calculada multiplicando do valor da solubilidade (S) pela difusividade (D) do material ambas obtidas no ensaio (Equação 7). O equipamento informa a solubilidade sob condições padrão de temperatura e pressão - STP - (0°C, 1 atm) em unidades de $cm^3STP/cm^3 \cdot bar$ e a difusividade em cm^2/s. O resultado da permeabilidade é expresso em $cm^3STP/cm \cdot s \cdot bar$. O valor foi multiplicado por 3600 s/h para obter a permeabilidade expressa em $cm^3STP/cm \cdot h \cdot bar$ (mesma unidade que a permeabilidade ao vapor de água) (Brandrup et al., 1999).

$$\mathbf{P = D.\ S} \qquad (7)$$

As unidades, os cálculos e conceitos de taxa, solubilidade e difusividade estão apresentados no anexo B.

3.3.8 Análise da composição química por energia dispersiva (EDX)

Para a realização dos ensaios de EDX foi utilizado o equipamento Shimadzu X-Ray Fluoreccence Spectrometer (EDX – 700/800/900 séries).

3.3.9 Análise granulométrica por difração a laser

As amostras de argila foram dispersas em um agitador Hamilton BEACH com velocidade de 1700 rpm e em seguida foram realizados ensaios de granulometria a laser em equipamento modelo CILAS 1064 LD.

3.3.10 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes produzidos foram determinadas em maquina universal de ensaios EMIC DL10000 operando com célula de carga de 20 N, na temperatura ambiente, segundo as normas ASTM especificas para ensaios mecânicos em filmes.

3.3.10.1 Resistência à tração

Os testes em tração foram conduzidos em corpos de prova de comprimento de 100 mm; largura de 10 mm; distância entre garras de 50 mm e espessura dos corpos de prova na faixa de 31-108 µm, de acordo com a norma ASTM D882-95, empregando maquina universal de ensaios Emic (DL10000), operando a uma velocidade de 50 mm/min. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23°C e uma média de 10 corpos de prova foi empregada para cada composição. O ensaio de resistência à tração foi realizado na direção longitudinal da amostra (direção de fluxo da extrusão). As curvas tensão/deformação dos ensaios de tração realizados se encontram em anexo (Anexo D).

A Tabela 4 apresenta a identificação das amostras analisadas.

Tabela 4 – Identificação das amostras.

Amostra	**Identificação**
ABN	Argila Brasgel natural
ABP	Argila Brasgel purificada
ABPO	Argila Brasgel purificada e organofilizada
ACO	Argila Cloisite 20A organofílica
PEBDL	Filme PEBDL
PEBDL/ABPO1	Filme PEBDL/ 1% argila Brasgel purificada e organofilizada
PEBDL/ABPO3	Filme PEBDL/ 3% argila Brasgel purificada e organofilizada
PEBDL/ABPO5	Filme PEBDL/ 5% argila Brasgel purificada e organofilizada
PEBDL/ACO1	Filme PEBDL/ 1% argila Cloisite 20A organofílica
PEBDL/ACO3	Filme PEBDL/ 3% argila Cloisite 20A organofílica
PEBDL/ACO5	Filme PEBDL/ 5% argila Cloisite 20A organofílica
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA	Filme PEBDL/ 1% argila Brasgel purificada e organofilizada/ 15% agente compatibilizante
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA	Filme PEBDL/3% argila Brasgel purificada e organofilizada/ 15% agente compatibilizante
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA	Filme PEBDL/5% argila Brasgel purificada e organofilizada/ 15% agente compatibilizante
PEBDL/ACO1/PE-g-MA	Filme PEBDL/ 1% argila Cloisite 20A organofílica/ 15% agente compatibilizante
PEBDL/ACO3/PE-g-MA	Filme PEBDL/ 3% argila Cloisite 20A organofílica/ 15% agente compatibilizante
PEBDL/ACO5/PE-g-MA	Filme PEBDL/ 5% argila Cloisite 20A organofílica/ 15% agente compatibilizante

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das argilas

Neste trabalho foram feitas formulações para obtenção de filmes de nanocompósitos, com a utilização de dois tipos distintos de argila: uma argila bentonita sódica nacional da região, de nome comercial Brasgel e uma argila bentonita organofílica importada de nome comercial Cloisite 20A.

Antes da incorporação da argila bentonita nacional às formulações, realizou-se o tratamento desta argila através da purificação por sonda de ultrassom, e em seguida, esta argila purificada foi modificada quimicamente com a incorporação de um sal orgânico.

Para avaliar a eficácia do método de purificação e organofilização da argila brasgel, foi feito um estudo preliminar com caracterizações da argila Brasgel natural e com a argila tratada (purificada e organofilizada).

4.1.1 FTIR das argilas bentonitas – Brasgel

A Figura 19 mostra os espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel sódica, purificada e purificada organofílica. Na Figura 19 os espectros das argilas foram deslocados na vertical para uma melhor visualização.

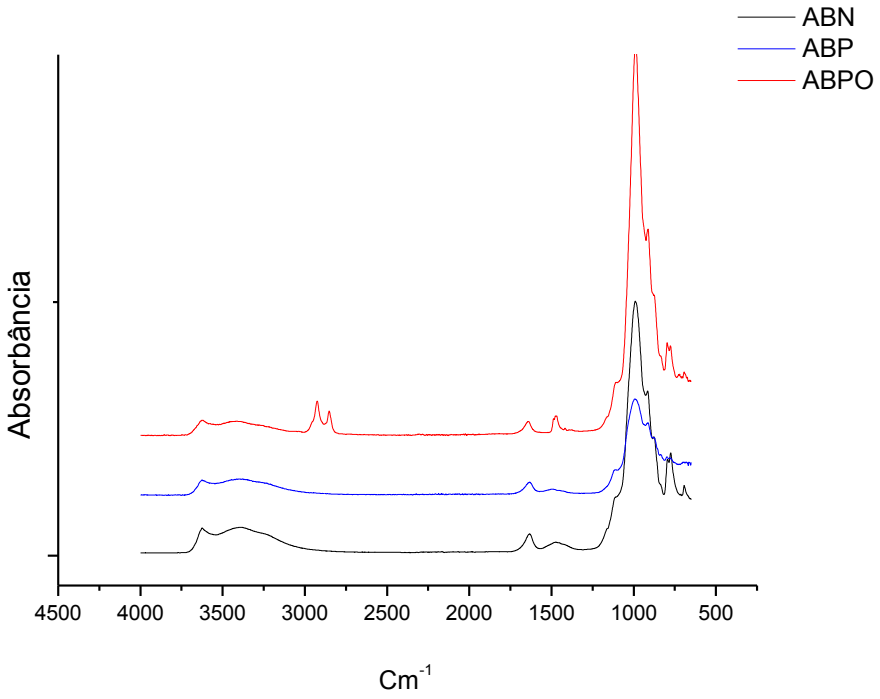


Figura 19 – Espectros no infravermelho das argilas brasgel: Argila natura (ABN); argila purificada (ABP); argila purificada e organofilizada (ABPO).

Os resultados das análises de FTIR evidenciam que o método da purificação por sonicação pode ter provocado a redução na quantidade de material orgânico presente nas amostras. Isto porque o método da purificação levou a uma redução em picos na banda de absorção na região entre 3725-3424 cm^{-1} para as argilas ABP e ABPO referente a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações OH, atribuídos a grupos orgânicos presentes em forma de impurezas (derivados do ácido húmico) e à água adsorvida na argila respectivamente (Camargo et al., 1986).

Fica evidenciado que a organofilização da argila Brasgel levou ao surgimento de novas bandas de absorção nas regiões entre 2924-2841 cm^{-1}. Estas novas bandas correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações CH referentes aos grupos orgânicos CH_3 e CH_2 do sal orgânico (Paiva et al., 2008). Também foi observado para estas amostras o aparecimento de novas bandas na região de 1473 e 1471 cm^{-1}, atribuídas ao estiramento das ligações NH do grupo NH_3 (Madejová, 2003). Isto é tido como

evidência que houve a intercalação de moléculas do sal entre as galerias da argila durante a organofilização.

4.1.2 DRX das argilas - Brasgel

Para avaliar o efeito da purificação da argila Brasgel pelo método da sonda de ultrassom, na Figura 20 estão representados os difratogramas das argilas bentonitas natural e purificada com varreduras de 2θ entre 2-60°.

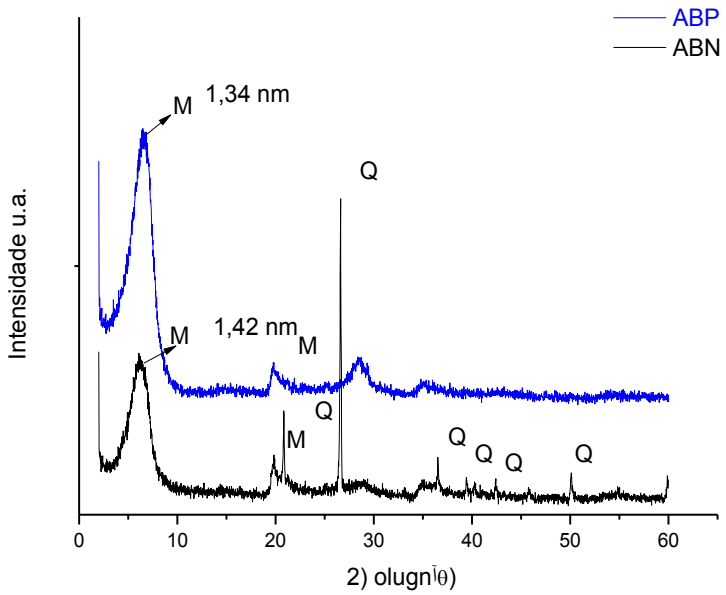


Figura 20 – Difratograma das argilas (2–60°). ABN: Argila Brasgel natural, ABP: Argila Brasgel purificada.

Os resultados dos difratogramas indicam que a purificação por ultrassom causou redução acentuada no teor de quartzo presente na amostra de argila natural (ABN), evidenciado pela eliminação de picos de quartzo (Fig. 20). A purificação da argila bentonita nacional (ABN) promoveu leve redução do espaçamento basal (d_{001}) da argila natural passando de 1,42 nm para 1,34 nm após a purificação, o que sugere que ocorreu remoção da matéria orgânica presente nas galerias. A matéria orgânica presente na argila, muitas vezes, age como colóide protetor, dificultando a troca catiônica (Utracki, 2004).

Os dados da caracterização mineralógica com a quantificação das fases das argilas natural e purificada, obtidos por meio do software XRD 6000, estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Dados de difração de raios-X: Amostra natural

N°	2θ	d (Å)	Fase	Sistema	Int	Hkl	T.Cristalito (nm)
1	6,49	15,0	Montmorilonita	Hexagonal	100	.....	.....
2	19,9	4,46	Montmorilonita	Hexagonal	65	100	.....
3	20,86	4,25	Quartzo-α	Hexagonal	21,2	100	70,25
4	20,64	3,34	Quartzo-α	Hexagonal	100	011	82,68

Tabela 6 – Dados de difração de raios-X: Amostra purificada

N°	2θ	d (Å)	Fase	Sistema	Int	Hkl	T.Cristalito (nm)
1	6,49	15,0	Montmorilonita	Hexagonal	100	.....	.....
2	19,9	4,46	Montmorilonita	Hexagonal	65	100	.....
3	28,61	4,3	Silicato de Alumínio	Triclínico	60	003	.....

Os resultados indicam claramente a presença da montmorilonita (M) nas argilas devido à deflexão do plano basal $d_{(001)}$ no ângulo 2θ entre 2-7° e no 2θ = 19,9°. Mostrando-se inalteradas estas posições após a purificação da argila (Fig. 20). Observou-se que após a purificação ocorre acentuada redução no teor de quartzo (2 θ = 21,17° e 26,92°) presente na amostra, ou sua possível eliminação, pois não foi possível a identificação desta fase na amostra após o tratamento.

Para avaliar o efeito da purificação e da organofilização da argila bentonita nacional nos seus respectivos espaçamentos basais, a Figura 21 mostra os difratogramas da argila natural (ABN), purificada (ABP) e purificada e organofilizada (ABPO).

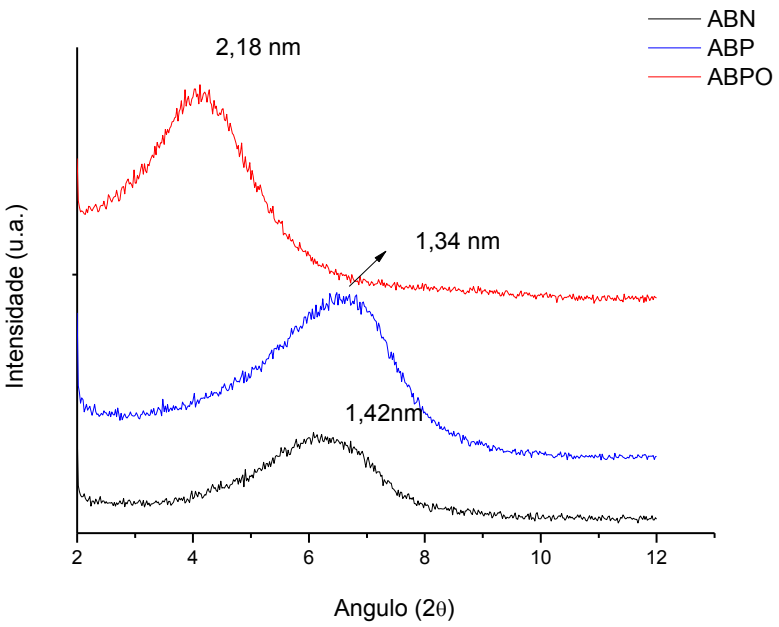


Figura 21 – Difratogramas das argilas bentonitas natural (ABN), purificada (ABP) e purificada e organofilizada (ABPÓ) (deslocados verticalmente para melhor visualização).

Observa-se que, após a organofilização da argila natural (ABN), ocorreu um significativo deslocamento do pico característico da montmorilonita para 2θ menores,de modo que o seu espaçamento basal (d_{001}) teve um aumento de 63% passando de 1,34 para 2,18 nm.. Estes resultados confirmam que o sal orgânico foi efetivamente incorporado no espaço interlamelar da argila. Os resultados obtidos no DRX destas argilas são consistentes com a espectroscopia de absorção no infravermelho (Figura 19) e com os resultados obtidos por Barbosa et al. (2006).

4.1.3 Granulometria a laser das argilas Brasgel

O efeito da purificação da argila sobre o tamanho médio de partícula foi investigado através de ensaios da distribuição granulométrica nas amostras de argila brasgel natural e purificada estão apresentados nos histogramas abaixo (Fig. 22 e 23).

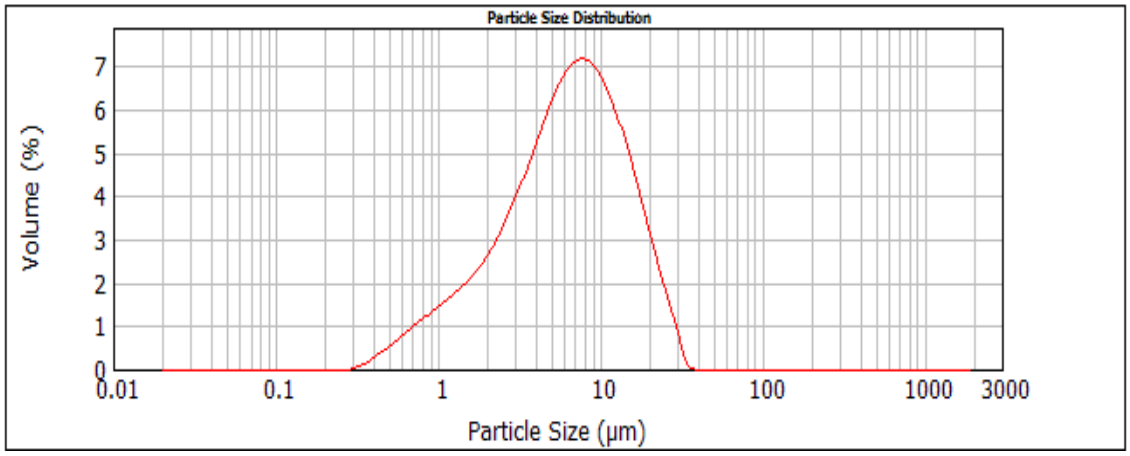


Figura 22 – Distribuição granulométrica da argila bentonita natural (ABN).

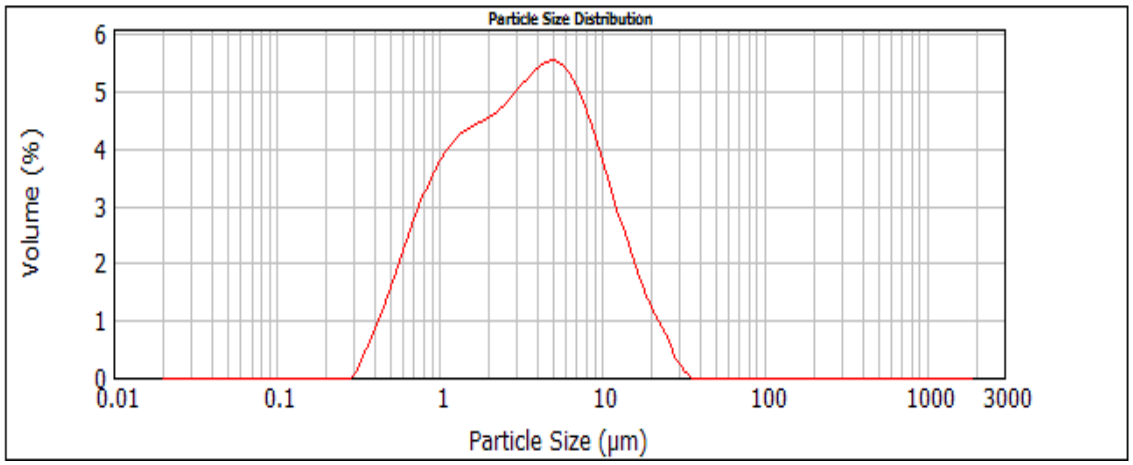


Figura 23 – Distribuição granulométrica da argila bentonita purificada (ABP).

Na Figura 22, está apresentada a curva de distribuição granulométrica da amostra de argila Brasgel natural (ABN) analisada. Observa-se que a amostra apresentou distribuição de partícula aparentemente mono-modal, com concentração de partículas em torno de 8,15 μm, tamanho médio de partícula de 8 μm e área superficial especifica de 1,7 m^2/g. A fração volumétrica da amostra abaixo de 2 μm foi de aproximadamente de 2,3%.

Para a amostra purificada (Figura 23), verifica-se uma distribuição de partícula aparentemente bimodal, com concentração de partículas em torno de 5,01 μm, tamanho médio de partícula de 5,03 μm e área superficial de 3,01 m^2/g.

Os dados de granulometria a laser indicam que a purificação da argila reduz significativamente o tamanho médio de partícula (redução de 37%), e que a purificação elevou significativamente a área superficial da argila (aumento de 77%). Estes resultados demonstram a eficiência do método de purificação para a obtenção de nanopartículas de qualidade para a formação dos nanocompósitos.

4.1.4 Análise da composição química por energia dispersiva (EDX) – argilas Brasgel

Para avaliar a composição química e a estrutura da argila após a sua purificação, foram feitas análises da composição química por energia dispersiva de amostras de argila Brasgel natural e argila purificada.

As Tabelas 7 e 8 a seguir, mostram os valores dos percentuais semi-quantitativos dos componentes em forma de óxido, para a argila natural e para a argila purificada, respectivamente.

Tabela 7 – Composição química da argila natural.

Componente	Percentual
PF[a]	7,610
SiO_2	66,121
Al_2O_3	17,064
Fe_2O_3	8,800
MgO	2,544
Na_2O	2,511
CaO	1,447
TiO_2	0,847
K_2O	0,343
SO_3	0,175
MnO	0,049
V_2O_5	0,047
Cr_2O_3	0,023
SrO	0,015
ZnO	0,010

Tabela 8 – Composição química da argila purificada.

Componente	Percentual
PF[a]	7,790
SiO_2	59,106
Al_2O_3	21,994
Fe_2O_3	9,314
Na_2O	3,394
MgO	3,355
CaO	1,386
TiO_2	0,899
K_2O	0,259
SO_3	0,154
V_2O_5	0,038
Cr_2O_3	0,037
MnO	0,024
SrO	0,015
ZnO	0,012

Verifica-se que as amostras tiveram perda ao fogo praticamente igual. A perda ao fogo está associada à perda de água coordenada e adsorvida e à

hidroxilas no argilomineral. Observa-se a predominância no teor de SiO_2 e Al_2O_3 nas duas amostras analisadas o que as caracteriza como argila esmectita. Observa-se também um percentual menor de SiO_2 para a amostra purificada, resultado já esperado, uma vez que os picos de quartzo evidenciados no difratograma de raios-x (Figura 20) foram reduzidos significativamente após o processo de purificação da argila e, conseqüentemente, o teor de SiO_2 na amostra deveria diminuir.

4.1.5 Análise Termogravimétrica (ATG) das argilas - Brasgel

Na Figura 24 e 25 estão representadas as curvas da análise termogravimétrica para as amostras de argila Brasgel natural e purificada.

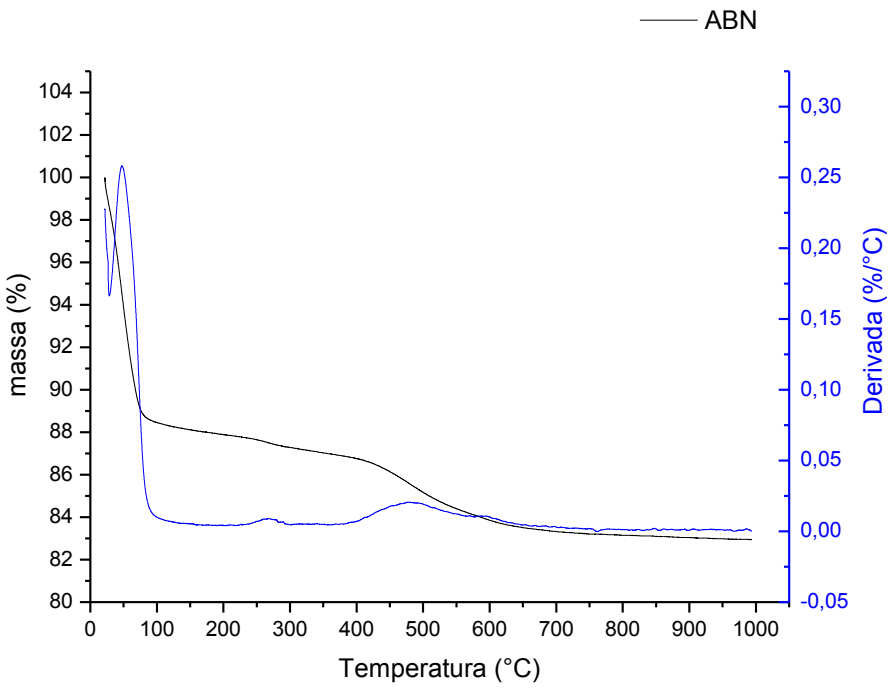


Figura 24 – Curva de ATG da argila Brasgel natural (ABN).

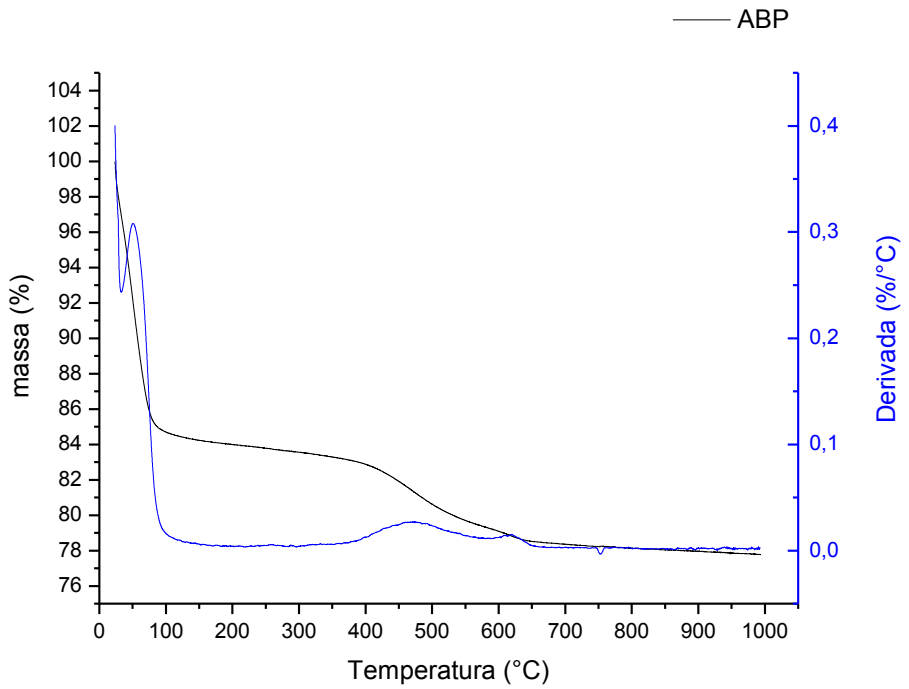


Figura 25 – Curva de ATG da argila Brasgel purificada (ABP).

A ATG da argila natural (ABN), observada na Figura 24, mostra três estágios de decomposição térmica: a) entre 23 a 129°C ocorreu perda de massa de 11,8%, atribuída à perda de água livre e adsorvida (umidade); b) entre 129 a 377°C houve perda de massa de 1,3%, associada à combustão da matéria orgânica e c) entre 377 a 745°C ocorreu perda de massa da amostra de 3,7%, referente à perda de hidroxila estrutural. A perda de massa total foi de 16,8%.

A curva representada na Figura 25, referente à decomposição térmica da argila purificada (ABP), é dividida em três etapas: a)entre 23 a 132°C ocorreu perda de massa da amostra de 15,6%, atribuída à perda de água livre e adsorvida; b) entre 132 a 377°C ocorreu perda de massa de 1,4%, relacionada à combustão da matéria orgânica e c) entre 377 a 733°C ocorreu perda de massa de 5,2%, referente à desidroxilação do aluminosilicato. A perda de massa total da amostra foi de 22,2%.

Os resultados da análise termogravimétrica revelaram que a argila purificada apresentou maior teor de água adsorvida em sua estrutura, ou seja, ela é mais higroscópica que a argila natural.

O teor de matéria orgânica parece não ter sido muito afetado pela purificação, mas a estrutura da argila parece ter sido alterada. Acredita-se que a energia de vibração gerada através da sonicação, tenha desagregado a argila

levando a um aumento da perda de massa na faixa de temperatura referente à desidroxilação da argila.

4.1.6 DRX da argila organofílica Cloisite 20A

A Figura 26 a seguir, mostra o difratograma de raios-x, com varredura de 2θ entre 2-12°, para a amostra de argila bentonita organofílica comercial importada (Cloisite 20A), que também é utilizada como nanocarga inorgânica neste trabalho.

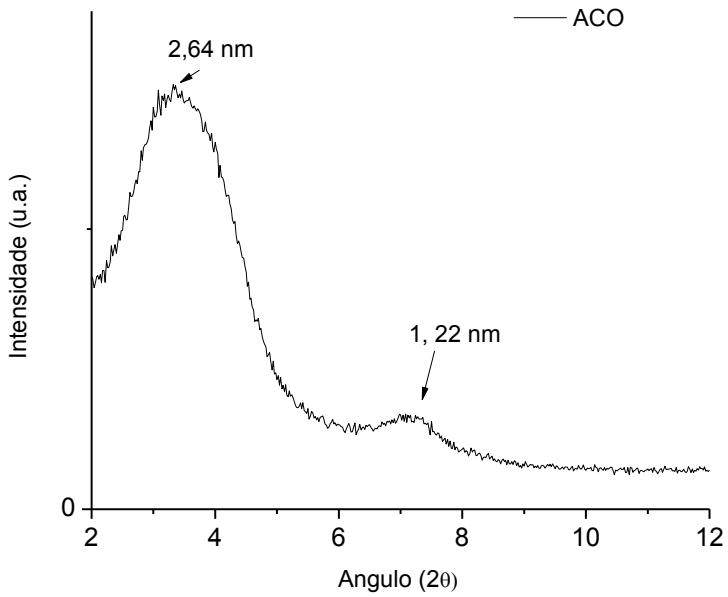


Figura 26 – Difratograma da argila Cloisite 20A.

O difratograma da Figura 26 apresenta dois picos de difração na argila bentonita comercial importada (Cloisite 20A): a) um correspondente a montmorilonita (M) que tem à deflexão do plano basal $d_{(001)}$ no ângulo 2θ de 2,64 nm, atribuído à intercalação dos sais orgânicos nos espaços interlamelares da argila e b) outro pico em 2θ = 7,21° atribuído a uma pequena quantidade de argila não intercalada (Barbosa et al., 2006).

Observa-se que a argila bentonita Cloisite 20A, apresenta um deslocamento do pico característico da montmorilonita para 2θ menores, um pouco maior se comparada a argila bentonita brasileira, entretanto, apresenta alguma quantidade de

argila possivelmente não intercalada devido à presença de um pico de difração em distâncias entre planos (d_{001}) de 1,22 nm.

Segundo Laba (1993), os sais orgânicos quando intercalados nos silicatos em camadas, provocam o deslocamento do pico característico deste silicato para ângulos menores, provocando o aumento na distância interlamelar basal de 12 a 16 Å para ângulos localizados entre 20 a 40 Å.

Os valores calculados para os espaçamentos basais (d_{001}) das argilas obtidos a partir dos difratogramas das Figuras 21 e 26 estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Distância interplanar basal d_{001} das amostras de argilas.

Amostras	**2θ(°)**	**$d_{(001)}$ (nm)**
ABN	6,21	1,42
ABP	6,58	1,34
ABPO	4,05	2,18
ACO	3,35	2,64
ACO	7,21	1,22

4.1.7 FTIR da argila Cloisite 20A

O gráfico da Figura 27 representa o espectro da região do infravermelho para a argila organofílica Cloisite 20A.

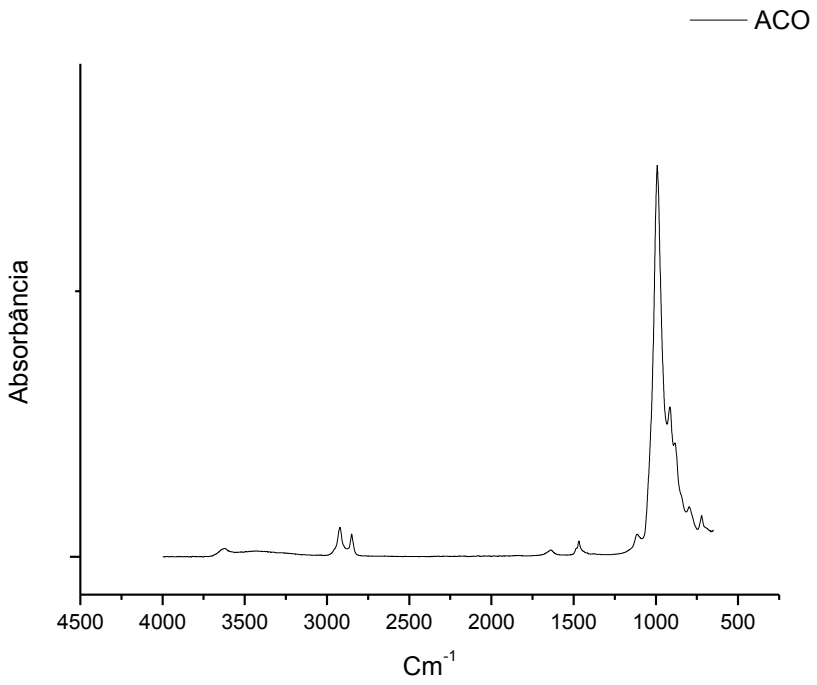


Figura 27 – Espectro no infravermelho da argila Cloisite 20A.

O espectro da argila organofílica Cloisite 20A revela picos de absorção em 2916 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} correspondentes às vibrações de deformações axiais simétricas e assimétricas das ligações C-H nos grupos CH_3 e CH_2. Também foi verificado no espectro o aparecimento do pico na região de 1472 cm^{-1} atribuído ao estiramento das ligações NH do cátion do sal orgânico presente na argila organofílica (Madejová, 2003).

4.1.8 Avaliação da estabilidade térmica da argila organofílica Cloisite 20A

A Figura 28 apresenta o resultado da análise termogravimétrica para a argila Closite 20A:

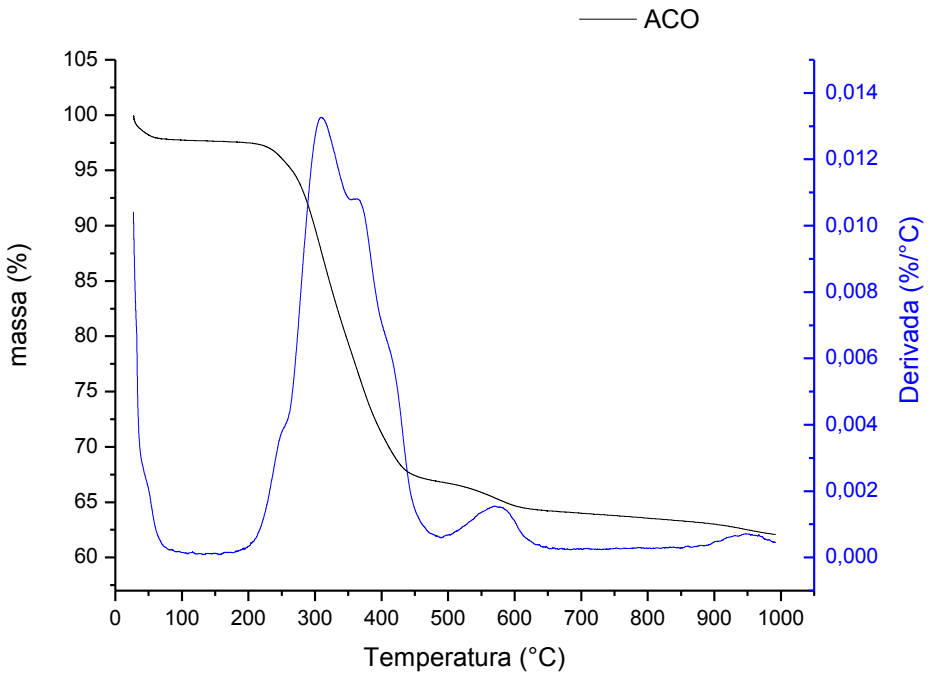


Figura 28 – Curva de TGA da argila organofílica Cloisite 20A.

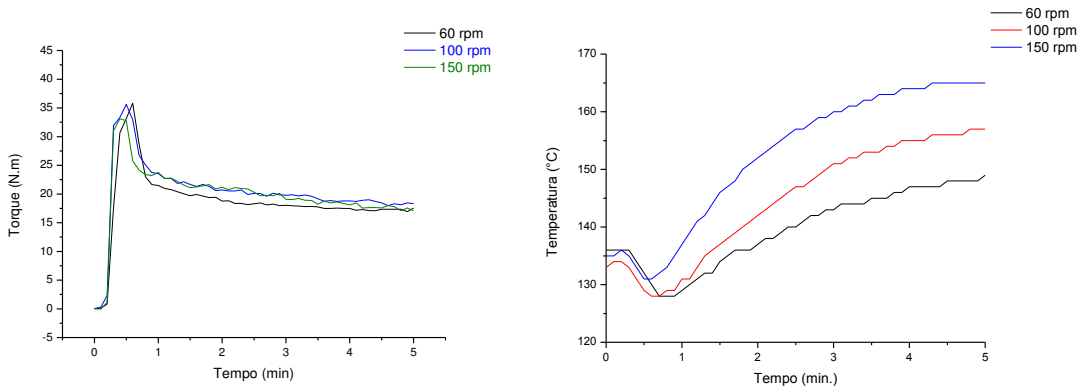
Observa-se através da análise da curva da Figura 28, que a decomposição térmica da argila Cloisite 20A é dividida em quatro etapas: a) entre 28 a 151°C ocorreu perda de massa da amostra de 2,4%, referente à perda de água adsorvida (umidade); b) entre 185 a 503°C ocorreu uma acentuada perda de massa da amostra de 30,9%, relacionada à decomposição do sal orgânico e da matéria orgânica; c) entre 503 a 656°C ocorreu perda de massa de 2,5%, relacionada à desidroxilação do aluminosilicato e d) entre 826 a 1000°C ocorreu perda de massa de 2%, referente à evaporação de resíduos orgânicos. A perda de massa total da amostra foi de 37,8%, que está de acordo com o especificado pelo fabricante que é de aproximadamente 38%.

4.2 Efeito das condições de processamento

Para obtenção de nanocompósitos de qualidade é fundamental que haja boa distribuição de partícula e boa homogeneidade. Para tanto, condições de processamento adequadas são fundamentais. Neste trabalho, o processamento foi realizado em um misturador interno. A temperatura foi mantida constante e a

velocidade dos rotores foi variada. Num estudo preliminar, foram utilizadas três velocidades distintas de rotores, na qual avaliou-se o torque, variação de temperatura, dispersão e a estabilidade térmica de misturas com 3 % de argila.

A Figura 29 mostra o torque e a temperatura em função do tempo para o sistema PEBDL/ACO contendo de 3% de argila, processado em três velocidades: 60 rpm, 100 rpm e 150 rpm. Observa-se que os torques dos sistemas praticamente não se alteram com as diferentes velocidades utilizadas no processamento. Nessa concentração de carga, tempo e temperatura de processamento, não houve alteração significativa do torque, apesar deste ter tendido a diminuir com o aumento no tempo e temperatura de processamento em função do aumento na velocidade dos rotores.



(a) **(b)**

Figura 29 – a) Curva de torque de uma mistura de 3% de argila e 97% de polietileno em três velocidades e b) Temperatura versos tempo nas três velocidades.

Observa-se que o material parece ficar substancialmente fundido a partir de algum tempo entre 3 e 5 minutos. Portanto, pode-se considerar o processo no estágio final de processamento do fundido para t entre 3 e 5 minutos, nesse estágio a temperatura aumenta e o torque diminui.

É sabido que maiores taxas de cisalhamento levam à degradação de sistemas poliméricos e que o resultado disso pode ser uma redução no torque (quando cisão de cadeia é o mecanismo predominante de degradação) ou aumento deste (quando a reticulação é o mecanismo predominante). Aumentos de temperatura, por sua vez, levam a reduções na viscosidade e, portanto a uma redução no torque durante o processamento.

Uma forma de se avaliar se o material degradou durante o processamento é através da análise do torque reduzido a uma determinada temperatura e velocidade de rotores, verificando se houve aumento ou redução no torque esperado.

É sabido que o torque é diretamente proporcional à viscosidade do sistema nas condições de processamento, ou seja:

$$Z = K\eta \tag{8}$$

A viscosidade dos polímeros fundidos está diretamente relacionada com a massa molar:

$$\eta = aM^b \tag{9}$$

O expoente *b* é virtualmente idêntico para todos os polímeros com massa molar superior a um determinado valor crítico (que depende do polímero em questão, mas que é geralmente menor que 1 kg/mol), $b = 3.5 \pm 0.1$. O fator *a* depende da natureza do material e, para amostras polidispersas, da distribuição de massa molar; a massa molar média que deve ser utilizada na Eq.(2) é a média em peso (M_w).

Substituindo a Eq.(2) na Eq.(1):

$$Z = aKM^b \tag{10}$$

Pequenas diferenças de temperatura podem ser compensadas utilizando um fator de correção experimental, para expressar as viscosidades à mesma temperatura de referência T_0:

$$\eta_{T_0} = \eta_T \exp\{\beta(T - T_0)\} \tag{11}$$

O coeficiente de temperatura β para o PE, geralmente tem um valor de $0.02°C^{-1}$, para o polímero fundido em questão para temperaturas vizinhas à T_0 (assume-se que β não seja afetado pela presença de carga).

Um parâmetro que pode ser utilizado para estimar quantitativamente o efeito da degradação é estimado pela queda relativa do torque descontando a queda atribuível ao aumento da temperatura. Com este parâmetro podemos comparar diferentes casos e estimar o efeito da formulação e das condições de processamento na magnitude da degradação.

A partir dos gráficos foram retirados os dados para o preenchimento da tabela e do gráfico a seguir:

Tabela 10 – Torque reduzido a 150°C e 60 rpm β = 0,02 1/C, *n* = 0,10.

Tempo (min)	***Torque (Nm)***		
	60 rpm	***100 rpm***	***150 rpm***
3,0000	*15,7024*	*16,6025*	*16,0572*
3,1000	*15,2428*	*16,8695*	*16,4240*
3,2000	*15,4662*	*16,7159*	*15,8246*
3,3000	*15,9679*	*17,1000*	*16,1467*
3,4000	*15,4180*	*16,6554*	*16,1019*
3,5000	*15,6035*	*16,3175*	*16,0125*
3,6000	*15,5282*	*16,2466*	*15,8694*
3,7000	*15,5282*	*16,6888*	*15,6457*
3,8000	*15,5108*	*16,6323*	*15,8694*
3,9000	*15,3652*	*15,7984*	*15,1806*
4,0000	*15,5418*	*15,9492*	*15,8694*
4,1000	*15,2987*	*16,4629*	*14,9569*
4,2000	*15,2014*	*16,1229*	*15,3237*
4,3000	*15,3780*	*15,5373*	*15,1358*
4,4000	*15,0759*	*15,5210*	*15,3684*
4,5000	*15,2806*	*15,6251*	*14,9122*
4,6000	*14,9298*	*15,5995*	*15,3684*
4,7000	*14,7546*	*15,1159*	*15,0911*
4,8000	*14,8620*	*15,3625*	*14,5454*
4,9000	*14,4616*	*15,9728*	*14,8585*
5,0000	*14,3542*	*15,2412*	*14,6349*

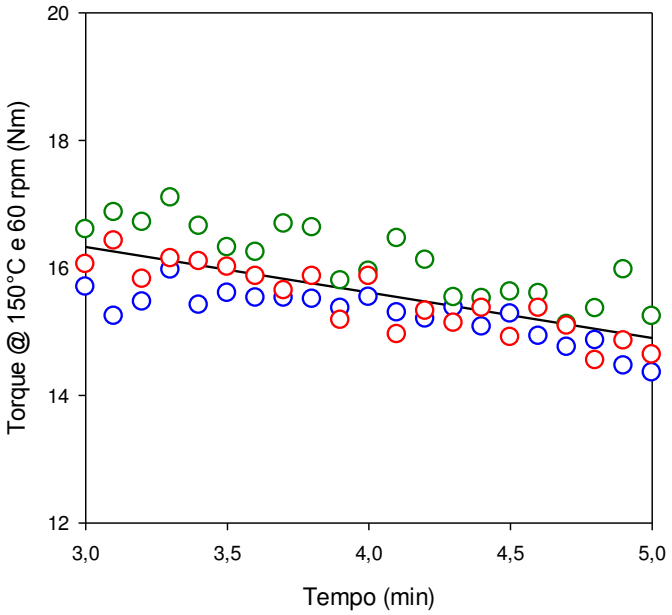


Figura 30 – Torque reduzido a 150C e 60 rpm β = 0,02 1/C, *n* = 0,10

Esses resultados indicam que houve uma queda relativa do torque em aproximadamente 4% o que remete a uma redução de massa molar de 1,7%. Esses valores indicam que, sob as condições de processamento adotadas os sistemas não sofreram degradação significativa.

Com base nisso e procurando condições de processamento que levassem a uma maior dispersão de carga com mínima degradação, foi escolhida a condição de processamento em baixa temperatura (140°C) e maior velocidade de rotores (150 rpm) por tempo curto de processamento (5 min). O motivo dessas escolhas foi garantir uma boa dispersão de carga com mínima degradação da matriz já que o sistema sofrerá novo processamento em extrusora de filme plano.

4.3 Caracterização dos filmes

Os nanocompóstos processados em misturador interno, com e sem a adição de agente compatibilizante, foram triturados em moinho de facas e extrusados em extrusora de filme plano conforme descrito na seção experimental. Os filmes produzidos foram caracterizados e os resultados são discutidos a seguir.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX) dos filmes

As Figuras 31 e 32 apresentam os difratogramas dos filmes híbridos contendo de 0 – 5 % em massa de carga mineral para as amostras com argila Brasgel purificada e organofilizada. Na Figura 31 são apresentados os sistemas PEBDL/argila e na Figura 32 os mesmos sistemas compatibilizados com 15% de PE-g-MA.

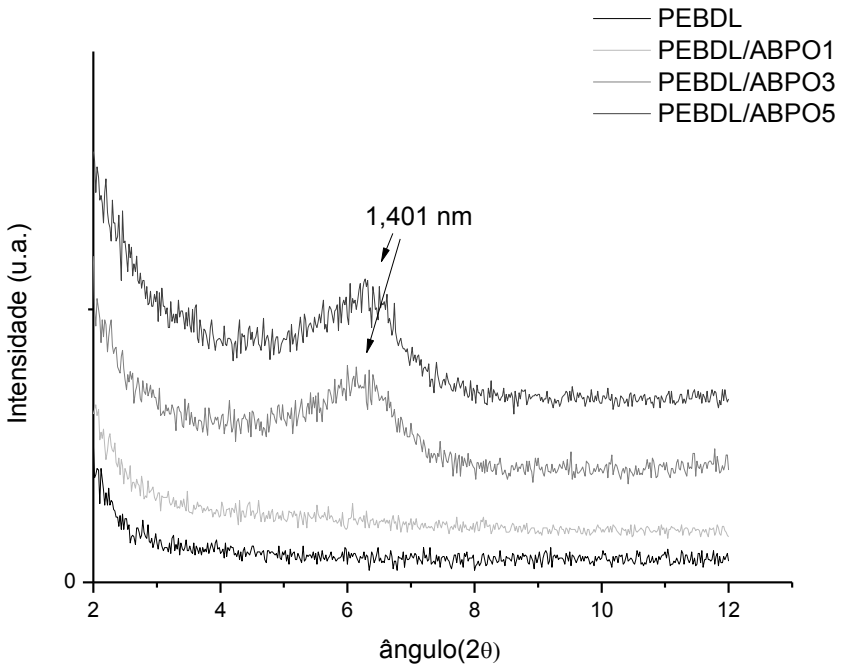


Figura 31 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Brasgel) sem a presença do agente compatibilizante.

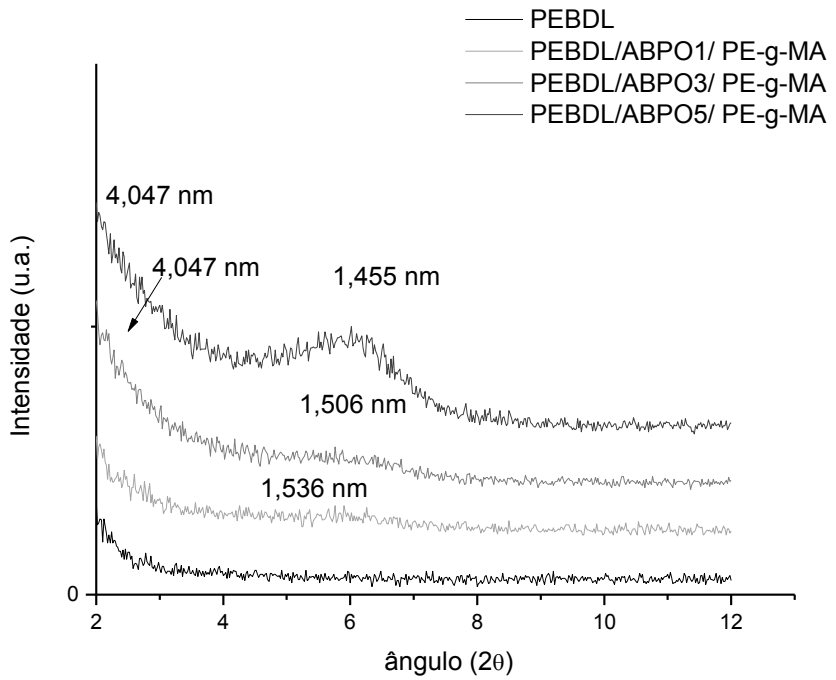


Figura 32 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Brasgel) com 15% do agente compatibilizante PE-g-MA.

A Figura 31 mostra os difratogramas dos sistemas híbridos à base de PEBDL contendo argila Brasgel purificada organofílica nas concentrações de 1,3 e 5%. Para os sistemas com argila Brasgel sem o agente compatibilizante (Fig. 31), observa-se que o sistema PEBDL/ABPO1 não apresentou em seu difratograma pico de difração. Essa ausência de pico pode estar relacionada a uma separação completa das camadas da argila na matriz polimérica, levando a uma estrutura de nanocompósito esfoliado. Segundo Alexandre e Dubois (2000), a formação de nanocompósitos esfoliados ocorre quando as lamelas de argila incorporadas a um polímero estão relativamente desordenadas, esta desordem provoca a perda do registro estrutural da argila e nenhum pico de difração passa a ser observado no sistema argila/matriz.

Para os sistemas PEBDL/ABPO3 e PEBDL/ABPO5 (Fig. 31), observa-se a presença de um pico de difração com distância basal d_{001} = 1,40 nm. Essa distância entre planos (d_{001}) é menor do que a observada no difratograma da Figura 21 para o pico da argila que constitui este sistema (d_{001} = 2,18 nm). Esse resultado pode indicar que as cadeias do polietileno não intercalaram as camadas da argila, o que

sugere para estes dois sistemas, uma morfologia de microcompósitos com formação de aglomerados de carga (tactóides).

Os resultados dos difratogramas para o sistema PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (Fig. 32), mostram a presença de um pico de baixa intensidade e alargado com distância basal d_{001} = 1,54 nm. Esta baixa intensidade do pico, pode indicar que uma parte das camadas da argila apresenta maior desorientação na matriz polimérica o que levou a uma estrutura parcialmente esfoliada para este sistema (Valadares, 2005), no entanto, este pico apresenta um valor da distância interplanar basal do plano d_{001} menor do que aquele atribuído a argila Brasgel organofílica (ABPO) (Fig. 21), o que pode indicar que uma pequena parte das camadas da argila organofílica não foi intercalada pelas moléculas do PEBDL. Os resultados obtidos do DRX mostram que o sistema PEBDL/ABPO1/PE-g-MA apresenta morfologia de nanocompósito parcialmente esfoliado e intercalado.

Os resultados obtidos da difração de raios-x para os sistemas PEBDL/ABPO3/PE-g-MA e PEBDL/ABPO5/PE-g-MA, mostram a presença de um pico de difração, para ambos os sistemas, com distância basal de d_{001} = 4,05 nm. Resultados estes que apresentam uma distância entre planos (d_{001}) maior que o observado para ao pico de difração da argila organofílica (d_{001} = 2,18 nm), o que indica que uma parte significativa das camadas da argila nestes sistemas foram intercaladas pelas moléculas do polietileno. Um segundo ombro com distância 1,51 nm e 1,5 nm é observado para ambos os sistemas PEBDL/ABPO3/PE-g-MA e PEBDL/ABPO5/PE-g-MA respectivamente, o que sugere que uma pequena parte das camadas da argila não foram intercaladas pelas moléculas da matriz polimérica. Observa-se também que o sistema PEBDL/ABPO5/PE-g-MA apresentou uma intensidade maior do pico de difração para a distância basal de d_{001} = 1,5 nm, isto sugere que o aumento da concentração da argila bentonita Brasgel (ABPO) ao sistema, proporciona um aumento de zonas menos dispersas da carga na matriz polimérica. Dos resultados obtidos por DRX, o sistema PEBDL/ABPO3/PE-g-MA apresenta morfologia de nanocompósito intercalada e o sistema PEBDL/ABPO5/PE-g-MA apresenta morfologia de nanocompósito intercalada e de microcompósito.

Os difratogramas da Figura 32 também mostram que a adição do agente compatibilizante para os sistemas com argila organofílica Brasgel (ABPO), proporcionou um aumento da intercalação das cadeias poliméricas nas camadas da argila, o que resultou na formação de sistemas com estrutura de nanocompósitos

intercalados e parcialmente esfoliados (aumentos no espaçamento basal d_{001}). Isto se deve a uma maior interação argila – matriz, pois o agente compatibilizante proporciona uma maior miscibilidade da argila na matriz polimérica devido a interações químicas mais fortes entre o sistema polietileno/PE-g-MA com as camadas da argila (Kornmann, 1999; Chavarria e Paul, 2004).

As Figuras 33 e 34 apresentam os resultados de difração de raios-x obtidos para os nanocompósitos processados com a argila Cloisite 20A.

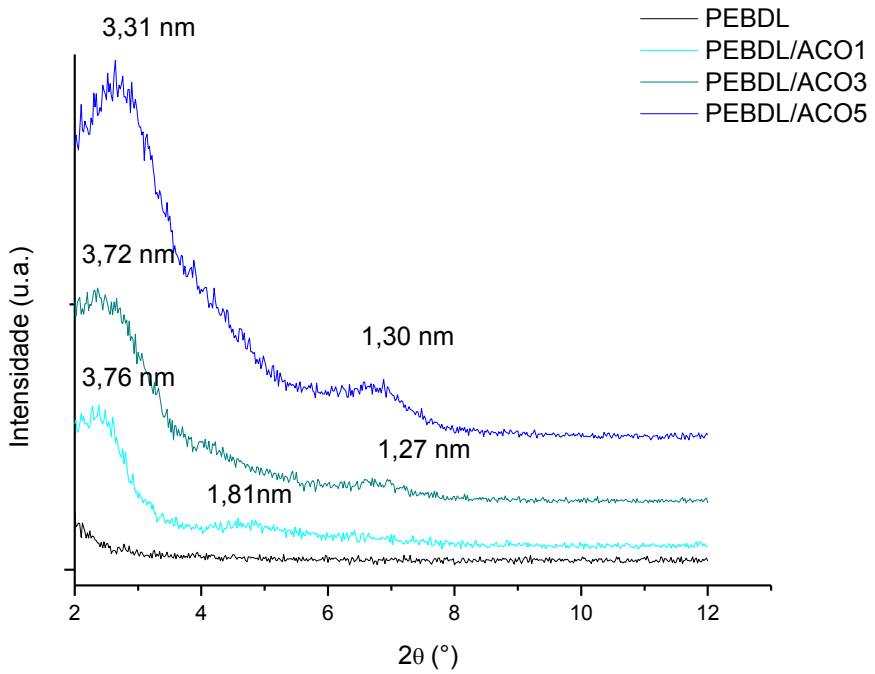


Figura 33 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Cloisite 20A) sem a presença do agente compatibilizante.

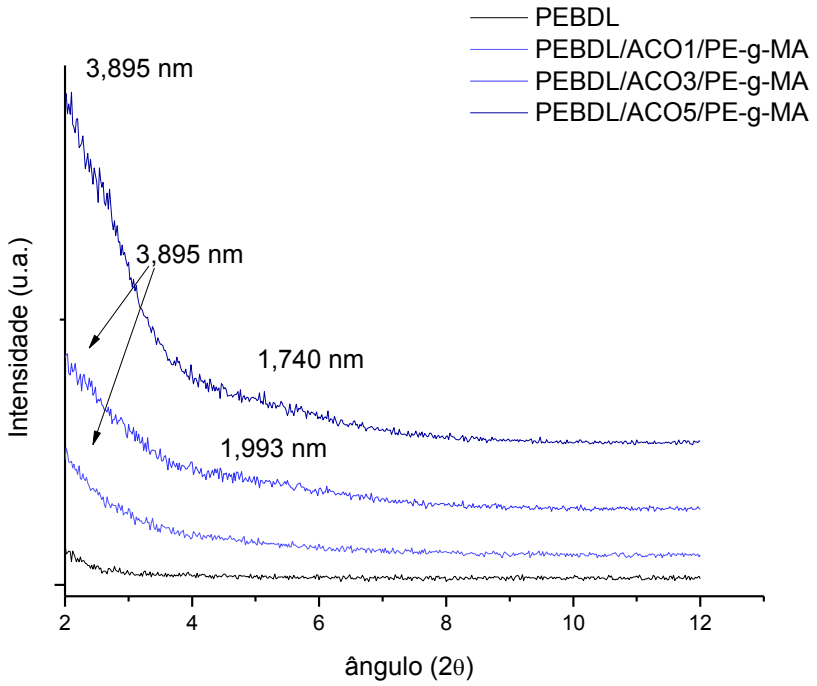


Figura 34 – Difratogramas do filme de PEBDL e dos nanocompósitos (com 1,3 e 5% de argila Cloisite 20A) com o agente compatibilizante, o PE-g-MA.

Para todos os sistemas com argila C20A sem a presença do agente compatiblizante (Fig. 33), os difratogramas mostraram que estes sistemas apresentam estrutura de nanocompósitos intercalada. Isto porque se observa, para estes sistemas, o aparecimento de um pico de maior intensidade com distâncias interlamelares (d_{001}), maiores que a distância observada para a argila organofílica Cloisite 20A (Figura 26), de 3,76, 3,72 e 3,31 nm para os sistemas com concentrações de 1,3 e 5% de argila respectivamente, o que sugere que maior parte das moléculas do polietileno intercalaram as camadas da argila organofílica. Um segundo pico foi observado para estes sistemas (PEBDL/ACO1, PEBDL/ACO3 e PEBDL/ACO5) com distância interplanar basal no plano d_{001} de: 1,81 nm, 1,27 nm e 1,30 nm, respectivamente. Este pico está situado entre os picos característicos da argila organofílica (Fig. 26). O que indica a manutenção da regularidade do espaçamento interlamelar de parte da argila organofílica presente nestes sistemas (Barbosa et al., 2006; Brito et al., 2008; Barbosa et al., 2007).

Os dados dos difratogramas da Figura 33, também mostraram que o aumento da concentração da carga argilosa ao sistema, proporciona a diminuição da dispersão da argila, o que gera sistemas híbridos de menor qualidade.

Os resultados de DRX apresentados nos difratogramas da Figura 34 mostraram que os sistemas com argila Cloisite 20A e com 15% de Polietileno enxertado com 1% de Anidrido Maleico (PE-g-MA), apresentaram morfologia de nanocompósitos intercalados e parcialmente esfoliados. Isto porque se observa para estes sistemas, a presença de um pico de difração para ângulos menores em 2θ com distância basal de d_{001} = 3,89 nm. O que evidencia o aumento da distância interplanar basal da argila no nanocompósito polimérico, se comparada à distância da argila organofílica de 2,64 para 3,89 nm (aumento de 47%).

Contudo para os sistemas PEBDL/ACO3/PE-g-MA e PEBDL/ACO5/PE-g-MA, observa-se a presença de um segundo ombro (de baixa intensidade e alargado) para cada sistema, correspondente às distâncias 1,99 e 1,74 nm respectivamente (Fig. 34). O que pode indicar que pequena parte da argila manteve sua regularidade de estrutura e levou a não intercalação do polímero nestas regiões.

Os resultados de DRX também sugerem que a adição do agente compatibilizante aos sistemas, promoveu a formação de nanocompósitos de melhor qualidade. Isto porque se observa para estes sistemas (Fig. 34) a estrutura de nanocompósitos intercalados e parcialmente esfoliados. O agente compatibilizante promove uma interação química melhor entre a carga e a matriz, o que leva a uma maior delaminação das camadas da argila na matriz polimérica.

Os resultados obtidos através da técnica de difração de raios –x se mostram insuficientes para determinação definitiva da estrutura dos sistemas obtidos, sendo mister o uso de outras técnica de caracterização estrutural para comprovação dos resultados obtidos, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão. Amostras foram enviadas para ensaios de MET porém dificuldades de corte por ultracriomicrotomia impediram que esses fossem realizados até o momento. Cortes por embutimento e microtomia simples mostraram-se inadequados e há a necessidade do uso de um ultracriomicrótomo para que as amostras possam ser obtidas. As amostras encontram-se no Rio de Janeiro aguardando o conserto do equipamento para que possam ser cortadas e analisadas.

4.3.2 Permeabilidade ao vapor de água

A Figura 35 mostra um exemplo dos dados de perda de umidade por unidade de área versus tempo, para filmes da matriz de polietileno de baixa densidade linear.

Os resultados deste ensaio para os demais filmes de nanocompósitos encontram-se no Anexo C.

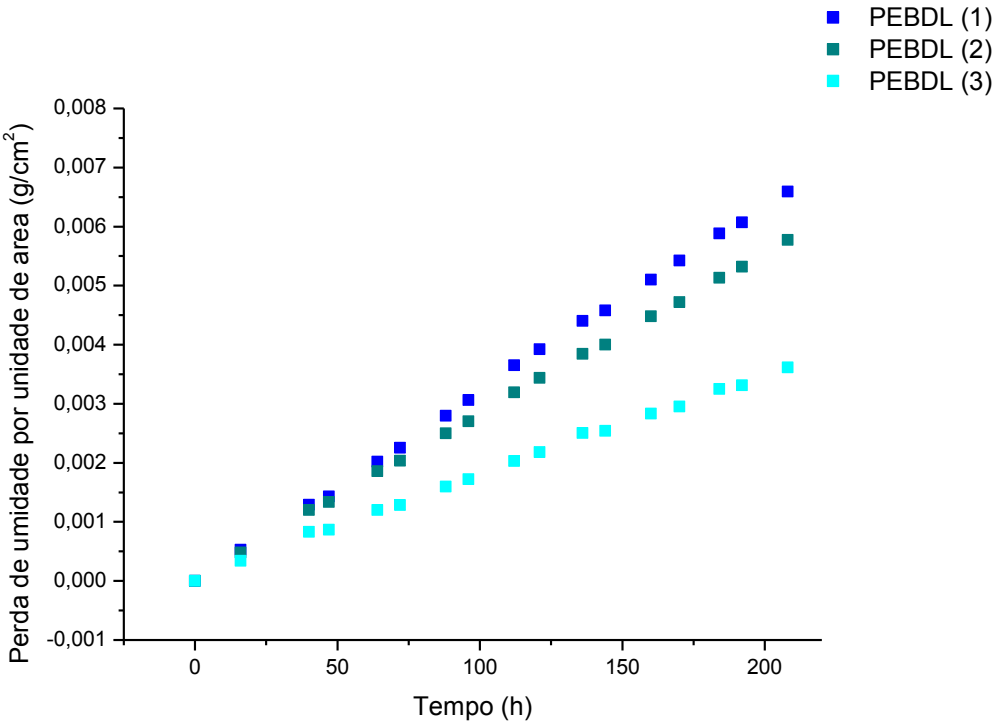


Figura 35 – Perda de umidade por unidade de área de filme em função do tempo para três amostras diferentes (triplicatas) do filme de PEBDL.

A partir dos dados dos gráficos acima, determinou-se a inclinação da reta por regressão linear para tempos longos (> 100 h), em que os valores assumem uma inclinação constante (independente do tempo). Essa inclinação é identificada como fluxo mássico (parâmetro b) de vapor de água que passa através do filme em estado estacionário. Com os valores obtidos dos fluxos mássicos para cada amostra (eq. 3), foi possível a determinação da permeabilidade das amostras de filmes através da equação 6.

A Tabela 11 e a Figura 36 e 37 apresentam os resultados de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PEBDL, PEBDL/C20A e PEBDL/Brasgel obtidos com distintas concentrações (de 0 a 5%) dos dois tipos de argila. Os testes foram conduzidos em triplicata (três amostras distintas de mesma concentração) com filmes de espessura entre 31 e 108 μm; temperaturas entre 19 e 20°C e umidade

relativa de 21%. O fluxo mássico de vapor de água em estado estacionário foi avaliado para tempos entre 112 e 208 h após o início do teste.

Tabela 11 – Permeabilidade ao vapor de água dos filmes híbridos.

Filme	***b*×10^{-5} (g/cm^{2}h)**	***h*×10^{-3} (cm)**	***P*×10^{-3} (cm^{3}STP/cm·h·bar)**	***Média da Permeabilidade P*×10^{-3} (cm^{3}STP/cm·h·bar)**
PEBDL (1)	3,06	6,80	14,3	11,2 ± 3,57
PEBDL (2)	2,68	6,60	12,1	
PEBDL (3)	1,63	6,57	7,31	
PEBDL/ACO1 (1)	2,84	9,17	16,0	16,3 ± 2,26
PEBDL/ACO1 (2)	2,71	8,50	14,2	
PEBDL/ACO1 (3)	3,57	8,50	18,7	
PEBDL/ACO3 (1)	3,13	9,87	19,0	23,9 ± 5,34
PEBDL/ACO3 (2)	5,05	9,50	29,6	
PEBDL/ACO3 (3)	3,63	10,33	23,1	
PEBDL/ACO5 (1)	4,17	10,83	27,8	26,5 ± 3,16
PEBDL/ACO5 (2)	4,60	10,17	28,8	
PEBDL/ACO5 (3)	3,48	10,67	22,9	
PEBDL/ABPO1 (1)	3,27	8,50	17,1	13,7 ± 2,96
PEBDL/ABPO1 (2)	2,36	8,50	12,3	
PEBDL/ABPO1 (3)	2,23	8,50	11,7	
PEBDL/ABPO3 (1)	2,40	9,17	13,6	17,1 ± 3,09
PEBDL/ABPO3 (2)	4,14	7,27	18,5	
PEBDL/ABPO3 (3)	3,58	8,77	19,3	
PEBDL/ABPO5 (1)	3,19	10,00	19,6	23,7 ± 4,20
PEBDL/ABPO5 (2)	3,81	10,00	23,5	
PEBDL/ABPO5 (3)	4,33	10,50	28,0	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (1)	1,79	5,77	7,06	6,00 ± 0,97
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (2)	1,71	4,93	5,77	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (3)	2,29	3,30	5,17	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (1)	2,60	3,10	5,53	6,11 ± 1,47
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (2)	2,17	3,37	5,01	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (3)	1,95	5,83	7,78	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (1)	2,16	4,57	6,75	6,30 ± 0,40
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (2)	1,78	4,90	5,99	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (3)	1,93	4,67	6,17	
PEBDL/ ABPO1/PE-g-MA (1)	2,65	4,30	7,82	7,90 ± 0,71
PEBDL/ ABPO1/PE-g-MA (2)	2,34	4,50	7,23	
PEBDL/ ABPO1/PE-g-MA (3)	2,44	5,17	8,65	
PEBDL/ ABPO3/PE-g-MA (1)	.....	.....	.....	9,74 ± 2,79
PEBDL/ ABPO3/PE-g-MA (2)	2,46	6,97	11,7	
PEBDL/ ABPO3/PE-g-MA (1)	2,16	5,23	7,75	
PEBDL/ ABPO5/PE-g-MA (1)	3,34	7,93	18,2	13,7 ± 4,10
PEBDL/ ABPO5/PE-g-MA (2)	3,17	5,80	12,6	
PEBDL/ ABPO5/PE-g-MA (3)	2,57	5,80	10,2	

A Figura 36 ilustra, de forma gráfica, os resultados da permeação ao vapor de água para filmes de PEBDL e dos sistemas híbridos PEBDL/argila, sem a

incorporação do PE-g-MA, com concentrações de argila Brasgel purificada organofílica (ABPO) de 1, 3 e 5% e de sistemas equivalentes com argila Cloisite 20A (ACO).

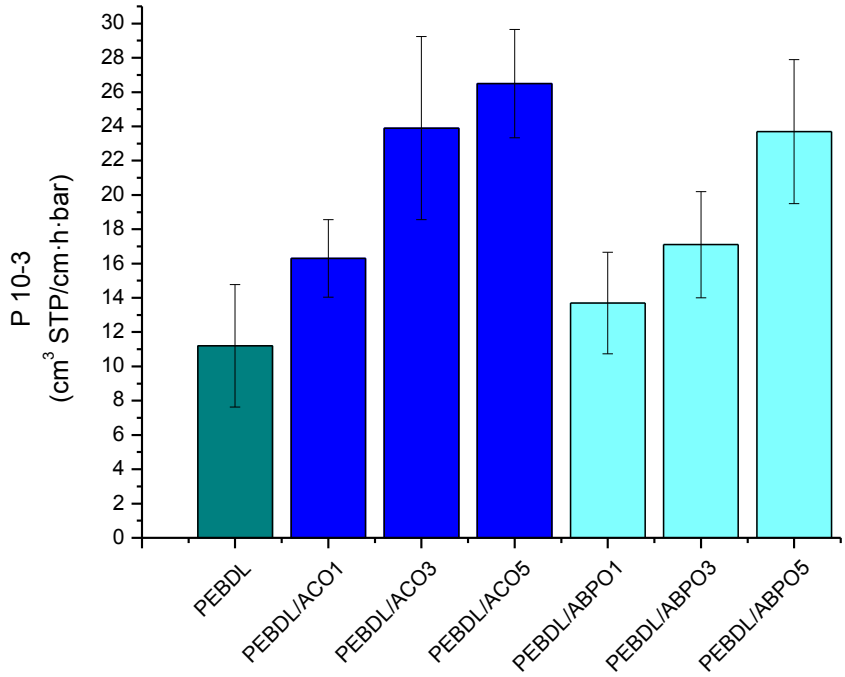


Figura 36 – Permeação ao vapor de água em (cm³STP/cm•h•bar) para amostras de filmes sem agente compatibilizante (PE-g-MA), com 0 a 5% de argila Closite (ACO) e amostras com 0 a 5% de argila Brasgel purificada organofílica (ABPO).

Os dados apresentados na Figura 36 mostram aumento da permeabilidade ao vapor de água para todas as amostras analisadas com a incorporação das argilas organofílicas. A permeabilidade dos filmes com argila organofílica Cloisite 20A (ACO) sem a presença do agente compatibilizante (Fig. 36), se comparados a matriz pura de PEBDL tiveram os seguintes aumentos relativos: 45% para o filme de PEBDL/ACO1, 113% para o filme PEBDL/ACO3 e 137% para o filme PEBDL/ACO5.

Os filmes contendo argila Brasgel purificada organofílica (ABPO), sem o agente compatibilizante (Fig. 36), apresentaram comportamento semelhante ao dos filmes com argila Cloisite 20A, ou seja, aumento da permeabilidade com a incorporação da argila ao sistema. Foram registrados os seguintes valores de aumentos relativos da permeabilidade para os filmes com argila Brasgel: 22% para o filme PEBDL/ABPO1, 53% para o filme PEBDL/ABPO3 e 112% para o filme

PEBDL/ABPO5. Os resultados evidenciam que a incorporação de 1,3 e 5% em massa de argila Brasgel purificada organofílica na matriz de polietileno também provocou aumento da permeabilidade ao vapor de água para todas as amostras de filmes analisadas e que este aumento foi menor do que o provocado pela incorporação da argila Cloisite C20A.

Os resultados da Figura 36 também evidenciam que, em ambos os casos, os valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes foram maiores do que o da matriz de PEBDL e tenderam a aumentar com o aumento da concentração de argila (independente do tipo de argila) adicionada ao sistema.

O aumento da permeabilidade com o teor de carga pode estar relacionado à má adesão interfacial argila-polímero. A interação química entre a nanoargila (polar) e o polietileno (apolar) não é boa, o que leva à formação de microvazios nas zonas interfaciais. Com o aumento da concentração de argila no sistema, aumenta também a formação e a quantidade destes microvazios, o que promove o aumento de regiões propícias ao escape das moléculas de água através do filme e, por conseguinte, o aumento da difusividade e da permeabilidade.

A permeabilidade também pode ter sido afetada pela dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Conforme dados obtidos do DRX (Fig. 31 e Fig. 33), verifica-se que com o aumento da concentração de argila na matriz, ocorre a formação de agregados e uma relativa redução da dispersão da argila, com a formação de sistemas menos intercalados. O espalhamento da argila na matriz promove a redução da permeabilidade, devido à formação de caminhos tortuosos para a difusão do gás/vapor através do filme (Lee et al., 2005).

As amostras dos sistemas contendo argila organofílica Brasgel (ABPO), apresentaram menor permeabilidade do que as amostras dos sistemas que continham argila organofílica comercial Cloisite 20A (ACO). Este comportamento não era esperado haja vista que tanto os resultados de DRX quanto os resultados de MEV (Fig. 42 seção 5.3.4) indicam melhor dispersão e maior intercalação para os sistemas contendo a argila C20A. É possível que essa diferença esteja relacionada a diferenças no grau de cristalinidade dessas amostras. Os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostram que as amostras com argila Brasgel (ABPOP) sem o agente compatibilizante apresentam grau de cristalinidade um pouco maior que as amostras com argila C20A (vê seção 5.3.6 DSC).

A Figura 37 mostra o gráfico da permeação ao vapor de água para as amostras de filmes de PEBDL, com concentrações de 1, 3 e 5% de argila Brasgel (ABPO) e amostras contendo argila Cloisite 20A (ACO) com a adição de 15% de agente compatibilizante (PE-g-MA).

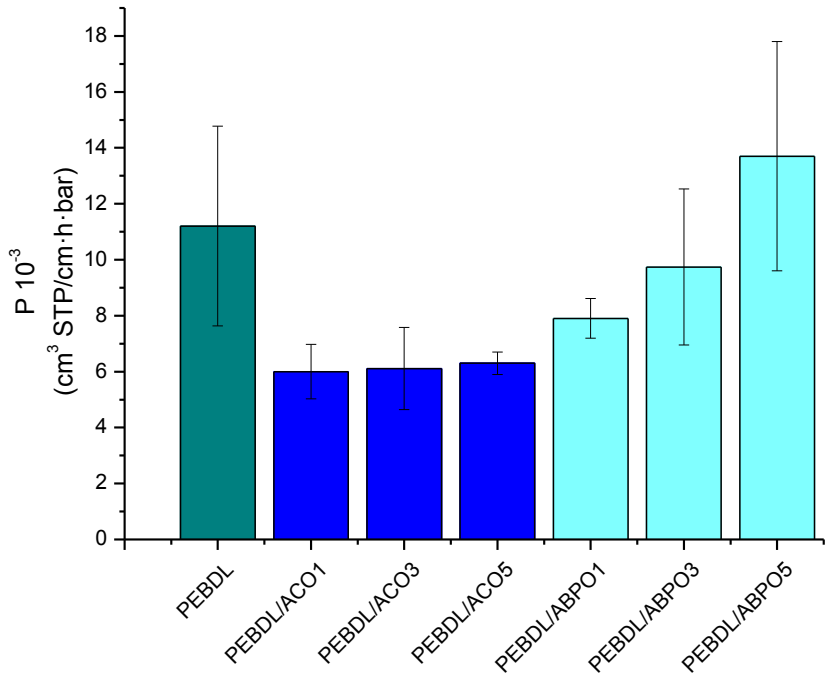


Figura 37 – Permeação ao vapor de água em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com 1, 3 e 5%, dos dois tipos de carga: Cloisite (ACO) e Brasgel (ABPO).

Os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água para as amostras contendo argila organofílica comercial Cloisite 20A (ACO) e com 15% do agente compatibilizante, PE-g-MA (Fig. 37 e Tabela 10), se comparados à amostra de filme de PEBDL puro, tiveram reduções significativas. Foram observados os seguintes valores de reduções relativas: 46% para o filme de PEBDL/ACO1/PE-g-MA, 45% para o PEBDL/ACO3/PE-g-MA e 44% para o filme PEBDL/ACO5/PE-g-MA. Os resultados evidenciam que a incorporação de argila Cloisite 20A (ACO) com agente compatibilizante promoveu o aumento de barreira ao vapor de água aos sistemas e que esta praticamente não foi afetada pelo aumento do teor de carga, pois a variação foi de 1 a 2% com o aumento do nível de carga. Estes resultados de barreira podem estar relacionados a uma melhor dispersão e/ou maior interação da nanocarga com a matriz promovendo boa adesão e interface para estes sistemas,

uma redução no tamanho e/ou número de poros (micro-vazios) e um caminho mais tortuoso para a difusão do gás através do filme.

Os resultados da permeabilidade ao vapor de água para os sistemas PEBDL/ABPO1/PE-g-MA e PEBDL/ABPO3/PE-g-MA, mostram também reduções em seus valores quando comparados a matriz pura de PEBDL. Porém, verifica-se uma tendência a aumentar com o aumento da concentração da argila no sistema. Foram verificadas reduções relativas de: 29% para o sistema PEBDL/ABPO1/PE-g-MA e 15% para o sistema PEBDL/ABPO3/PE-g-MA. Estes resultados de redução da permeabilidade sugerem que a polarização da matriz polimérica, através do PE-g-MA, favoreceu a dispersão da argila organofílica no sistema levando à formação de sistemas intercalados/esfoliados, o que favoreceu a redução da permeabilidade.

Contudo observou-se um aumento relativo de 22% da permeabilidade ao vapor de água para o sistema PEBDL/ABPO5/PE-g-MA quando comparado ao filme puro de PEBDL. Este aumento provavelmente se deve à presença de partículas aglomeradas de argilas neste sistema (conforme DRX da Figura 32). Segundo Nazarenko et al. (2007), os aglomerados de carga ou micropartículas podem aumentar a solubilidade favorecendo a permeabilidade dos gases ou vapores em sistemas híbridos polímero-argila.

Observa-se que a permeabilidade ao vapor de água para os filmes com argila incorporada, seja ela Brasgel ou comercial importada, foi reduzida significativamente, possivelmente devido à esfoliação e/ou intercalação do mineral em grau significativo no polímero, o que promoveu a redução da difusividade do vapor de água no filme através da formação de caminhos tortuosos, e consequentemente promoveu a redução da permeabilidade.

Estes resultados de redução da permeabilidade ao vapor de água para os filmes híbridos estão de acordo com o previsto para estes sistemas, pois as nanopartículas de argila preenchem os espaços livres entre as cadeias do polímero (zonas não-cristalinas). Como o gás permeante se solubiliza principalmente através destes espaços, entre as cadeias poliméricas, o preenchimento promove a redução do volume livre entre essas macromoléculas levando ao aumento da barreira ao gás permeante no filme polimérico.

Os resultados obtidos da permeabilidade ao vapor de água estão de acordo com estudos realizados por outros autores, que avaliaram a permeabilidade de sistemas híbridos de poliolefina/argila. Lott et al. (2008), obtiveram reduções de 60%

e 45%, respectivamente da permeabilidade ao gás oxigênio e ao vapor de água, em filmes de nanocompósitos de PEAD modificados com 5% de argila Cloisite 20A.

Marini et al. (2010), mostraram aumentos significativos nas propriedades de barreira para filmes de PEAD/EVA com 5% de dois tipos diferentes de argila.

Estudos realizados com filmes de nanocompósitos de PP/PP-g-Ma com argila organofílica (Cloisite 20A) nas concentrações de 1,5 – 7,5% mostraram uma redução significativa ao vapor de água, na faixa de 46 e 40%, para as amostras de filmes com concentrações de 1,5 e 2,5% de argila organofílica respectivamente. As amostras analisadas com maior concentração da carga mineral adicionada, não mostraram nenhuma melhoria de barreira ao vapor de água (Morelli e Ruvolo, 2010).

Passador et al. (2013), avaliaram filmes de nanocompósitos de PEBDL/PEAD com argila organofílica e PEAD-g-MA com agente compatibilizante. E obtiveram reduções significativas na permeabilidade ao vapor de água, para os nanocompósitos avaliados com concentrações de carga de 2,5 a 7,5%.

4.3.3 Ensaios de permeabilidade aos gases: CO_2 e O_2

Ensaio de permeabilidade ao gás O_2

A Tabela 12, e Figuras 38 e 39 mostram os dados obtidos da permeação ao gás oxigênio, para as amostras de filmes sem (Fig.38) e com (Fig. 39) o agente de acoplamento, contendo 0 a 5% de argila. Estes testes foram realizados a uma temperatura de 25°C e umidade relativa de 0%. O valor da permeabilidade foi obtido através da Equação 7.

Tabela 12 – Permeabilidade ao gás O_2 dos filmes híbridos.

Filme	**H** (μm)	**S x 10^{-2}** (cm^3STP/ cm^3bar)	**D x 10^{-7}** (cm^2/sec)	***P*×10^{-5}** (cm^3STP/cm·h ·bar)	***Média da permeabilidade P*×10^{-5}** (cm^3STP/cm·h·bar)
PEBDL (1)	80	1,83	22,8	15,00	14,79 ± 1,48
PEBDL (2)	70	3,25	11,3	13,22	
PEBDL (3)	80	2,52	17,8	16,15	
PEBDL/ACO1 (1)	80	3,27	13,0	15,30	16,17 ± 1,19
PEBDL/ACO1 (2)	78	4,47	10,2	15,68	
PEBDL/ACO1 (3)	86	5,43	8,97	17,53	
PEBDL/ACO3 (1)	93	0,99	53,8	19,35	19,99 ± 1,22
PEBDL/ACO3 (2)	103	2,53	23,5	21,40	
PEBDL/ACO3 (3)	93	0,94	56,6	19,21	
PEBDL/ACO5 (1)	105	0,82	60,8	17,97	18,17 ± 0,34
PEBDL/ACO5 (2)	108	0,14	371,0	18,56	
PEBDL/ACO5 (3)	108	0,84	59,3	17,97	
PEBDL/ABPO1 (1)	78	6,79	7,32	17,89	16,56 ± 1,16
PEBDL/ABPO1 (2)	79	5,46	8,17	16,06	
PEBDL/ABPO1 (3)	79	4,71	9,28	15,73	
PEBDL/ABPO3 (1)	90	5,98	8,86	19,07	17,59 ± 2,27
PEBDL/ABPO3 (2)	73	6,53	6,37	14,97	
PEBDL/ABPO3 (3)	89	4,37	11,9	18,72	
PEBDL/ABPO5 (1)	92	3,78	14,2	19,32	18,63 ± 0,92
PEBDL/ABPO5 (2)	96	2,01	24,3	17,58	
PEBDL/ABPO5 (3)	94	5,40	9,77	18,99	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (1)	43	40,0	0,83	11,95	12,35 ± 0,59
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (2)	44	51,6	0,70	13,03	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (3)	53	17,3	1,96	12,07	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (1)	37	76,6	0,50	13,81	14,40 ± 0,83
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (2)	65	5,12	8,13	14,98	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (3)	.....	.....	.....	.....	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (1)	53	64,6	0,31	7,26	9,96 ± 2,80
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (2)	44	19,8	1,37	9,77	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (3)	59	20,4	1,75	12,85	
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (1)	37	230,0	0,22	17,97	17,78 ± 0,34
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (2)	55	51,9	0,93	17,39	
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (3)	57	44,2	1,13	17,98	
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (1)	65	23,9	1,98	17,04	17,28 ± 0,34
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (2)	64	9,42	5,05	17,12	
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (3)	73	1,67	29,40	17,67	
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (1)	49	149,0	0,16	8,37	14,51 ± 5,82
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (2)	60	48,6	1,14	19,95	
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (3)	48	5,50	7,68	15,21	

S = solubilidade do O_2 no filme, *D* = difusividade do O_2 no filme, *P* = permeabilidade, ... = ranhura.

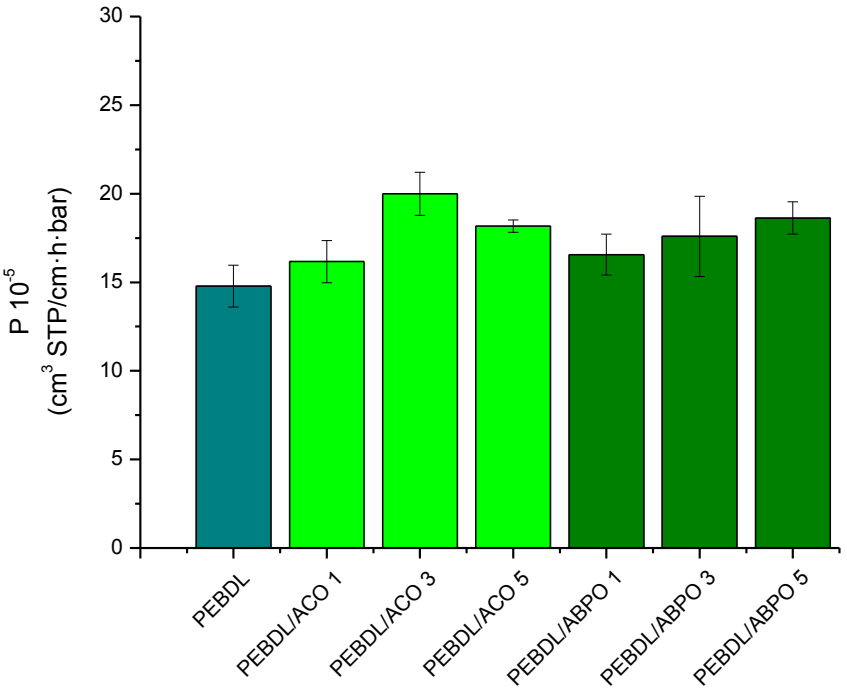


Figura. 38 – Permeação ao gás O_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes sem o agente compatibilizante, de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com a argila Brasgel (ABPO).

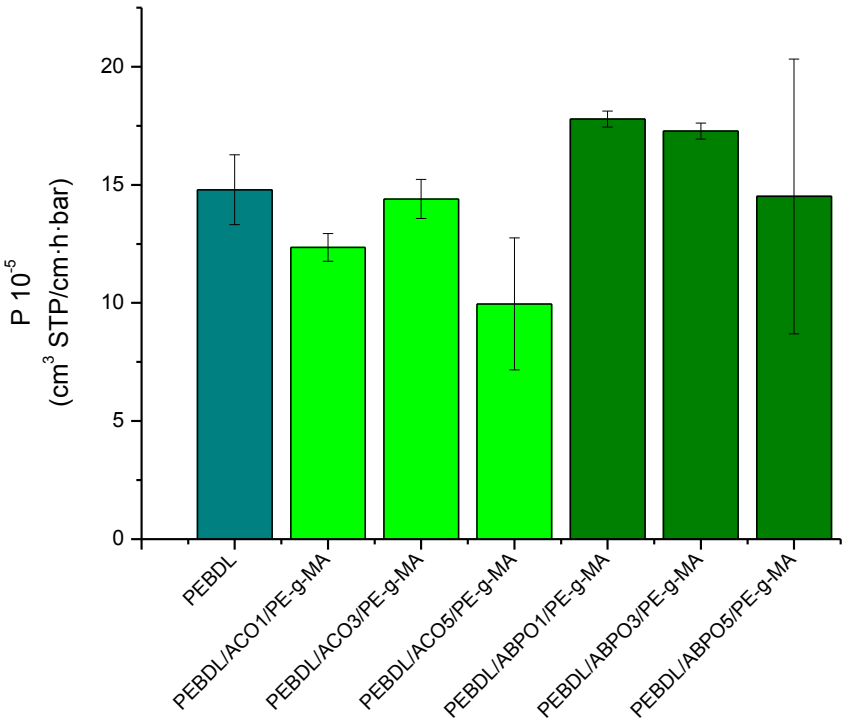


Figura 39 – Permeação ao gás O_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com o agente compatibilizante (PE-g-MA), de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com a argila Brasgel (ABPO).

Os resultados da permeabilidade ao gás oxigênio para a matriz pura de polietileno e para os filmes híbridos contendo argila organofílica Bentonita (ACO ou ABPO) sem PE-g-MA (Fig. 38), mostraram que em geral, os filmes híbridos se mostraram mais permeáveis que a matriz pura de polietileno e os valores da permeação tenderam a aumentar com o aumento do teor de argila presente no sistema avaliado. Os aumentos relativos registrados, comparados a mostra de PEBDL puro, foram os seguintes: 9% para o filme PEBDL/ACO1, 35% para o filme PEBDL/ACO3, 23% para o filme PEBDL/ACO5, 12% para o filme PEBDL/ABPO1, 19% para o filme PEBDL/ABPO3 e 26% para o filme PEBDL/ABPO5.

Acredita-se que o aumento da permeabilidade para estes sistemas (Fig.38 e Tab. 12) se deva principalmente à má interação química entre a argila (inorgânica) e a matriz de polietileno (orgânica). Esta má interação promove a segregação de fases entre os componentes do filme híbrido, o que gera rota de escape para as moléculas de oxigênio, proporcionando o aumento da difusividade e consequentemente o aumento da permeabilidade no filme. Observou-se também que o aumento da concentração de carga ao sistema tende a aumentar a permeabilidade, pois o aumento de argila ao sistema aumenta as zonas de vazios na interfase entre o polímero e a argila.

A incorporação do agente compatibilizante nos filmes híbridos com argila Cloisite (Figura 39), diminuiu a permeabilidade ao gás oxigênio para estes filmes híbridos se comparados ao filme da matriz pura de PEBDL, com reduções relativas de: 16% para o filme PEBDL/ACO1/PE-g-MA, 3% para o filme PEBDL/ACO3/PE-g-MA e 33% para o filme PEBDL/ACO5/PE-g-MA. Estes resultados evidenciam que a presença do agente compatibilizante promove a redução da permeabilidade nos filmes híbridos. Isto porque o PE-g-MA promove uma interação química maior da nanocarga com a matriz polimérica, melhorando a adesão na interfase, o que leva a redução da difusão do gás através do filme.

Esta redução esta relacionada ao aumento da interação ou da dispersão das nanopartículas de argila que são nanocargas impermeáveis ao gás oxigênio, tornando o caminho mais tortuoso para a difusão do gás através do filme. E este efeito do aumento de barreira foi obtido devido a delaminação das nanopartículas de argila no filme, conforme dados observados nos padrões de raios-x da Figura 34.

Os resultados da permeabilidade ao gás O_2 para os sistemas com argila Brasgel (PEBDL/ABPO) e com 15% de PE-g-MA (Fig. 39 e Tab. 12), nas

concentrações de 1,3 e 5% de argila, mostraram que estas amostras de filmes tiveram aumento de permeabilidade na ordem de 20% em relação à matriz pura de PEBDL. Esperava-se que estes sistemas, com a presença do agente compatibilizante, tivessem menor permeabilidade a este gás, mas isso não ocorreu, o que pode estar associado ao efeito de má interação química entre o PE-g-MA, a argila e o polietileno. Esta má interação promove rota de escape para as moléculas do gás na interfase entre a argila e o polímero, levando ao aumento da difusão e da permeabilidade do oxigênio nestes sistemas.

Ensaio de permeabilidade ao gás CO_2

O gás CO_2, por possuir moléculas apolares tende a ter afinidade por polímeros apolares como o polietileno.

A Tabela 13, e Figuras 40 e 41 mostram os dados obtidos da permeação ao gás dióxido de carbono, para as amostras de filmes sem (Fig.40) e com (Fig. 41) o agente de acoplamento, contendo 0 a 5% de argila. Estes testes foram realizados a uma temperatura de 25°C e umidade relativa de 0%. O valor da permeabilidade foi obtido através da Equação 7.

Tabela 13 – Permeabilidade ao gás CO_2 dos filmes híbridos.

Filme	**H** (μm)	**S x 10^{-2}** (cm^3STP/ cm^3bar)	**D x 10^{-7}** (cm^2/sec)	***P*×10^{-5}** (cm^3STP/cm·h ·bar)	***Média da permeabilidade P*×10^{-5}** (cm^3STP/cm·h·bar)
PEBDL (1)	80	63,1	2,38	54,06	52,30 ± 4,56
PEBDL (2)	70	154,0	0,85	47,12	
PEBDL (3)	80	106,0	1,46	55,71	
PEBDL/ACO1 (1)	95	93,5	1,91	64,29	62,53 ± 2,12
PEBDL/ACO1 (2)	95	71,0	2,47	63,13	
PEBDL/ACO1 (3)	90	88,9	1,88	60,17	
PEBDL/ACO3 (1)	105	67,7	2,72	66,29	61,95 ± 3,78
PEBDL/ACO3 (2)	95	98,9	1,69	60,17	
PEBDL/ACO3 (3)	95	100,0	1,65	59,40	
PEBDL/ACO5 (1)	105	57,1	2,99	61,46	62,46 ± 1,26
PEBDL/ACO5 (2)	105	50,1	3,44	62,04	
PEBDL/ACO5 (3)	105	76,8	2,31	63,87	
PEBDL/ABPO1 (1)	78	186,0	0,79	52,90	54,45 ± 2,70
PEBDL/ABPO1 (2)	79	12,3	13,0	57,56	
PEBDL/ABPO1 (3)	79	153,0	0,96	52,88	
PEBDL/ABPO3 (1)	68	74,3	3,32	88,80	74,80 ± 12,82
PEBDL/ABPO3 (2)	66	32,6	6,13	71,94	
PEBDL/ABPO3 (3)	73	0,4	442,0	63,65	
PEBDL/ABPO5 (1)	81	0,4	518,0	74,59	70,36 ± 5,71
PEBDL/ABPO5 (2)	88	18,5	9,59	63,87	
PEBDL/ABPO5 (3)	102	19,4	10,40	72,63	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (1)	37	177,0	0,77	49,06	44,68 ± 5,49
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (2)	41	391,0	0,33	46,45	
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (3)	36	369,0	0,29	38,52	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (1)	58	60,5	3,18	69,26	62,55 ± 9,50
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (2)	45	4,7	33,00	55,83	
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (3)	.....	.....	.....	.....	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (1)	54	6,9	26,80	66,57	49,46 ± 16,00
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (2)	44	8,0	12,10	34,85	
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (3)	46	42,5	3,07	46,97	
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (1)	43	245,0	0,70	61,74	65,9 ± 11,15
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (2)	83	16,0	9,97	57,43	
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (3)	66	54,4	4,01	78,53	
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (1)	60	38,7	4,57	63,67	58,15 ± 7,71
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (2)	60	86,2	1,59	49,34	
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (3)	70	22,0	7,76	61,45	
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (1)	72	24,3	7,01	61,32	63,73 ± 2,65
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (2)	55	112,0	1,57	63,30	
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (3)	60	55,7	3,32	66,57	

S = solubilidade do CO_2 no filme, *D* = difusividade do CO_2 no filme, *P* = permeabilidade, ... = ranhura.

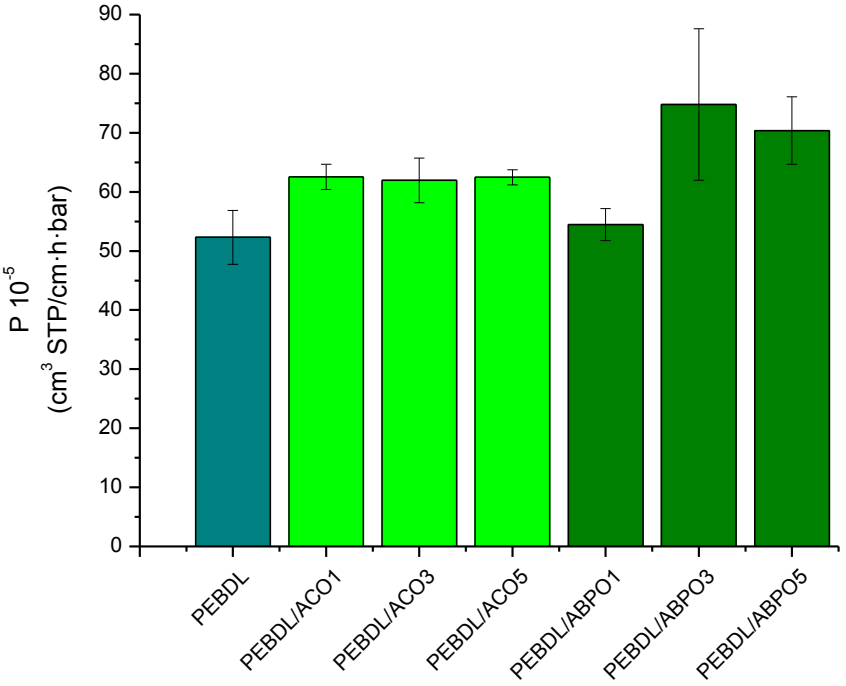


Figura 40 – Permeação ao gás CO_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes sem o agente compatibilizante, de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com a argila Brasgel (ABPO).

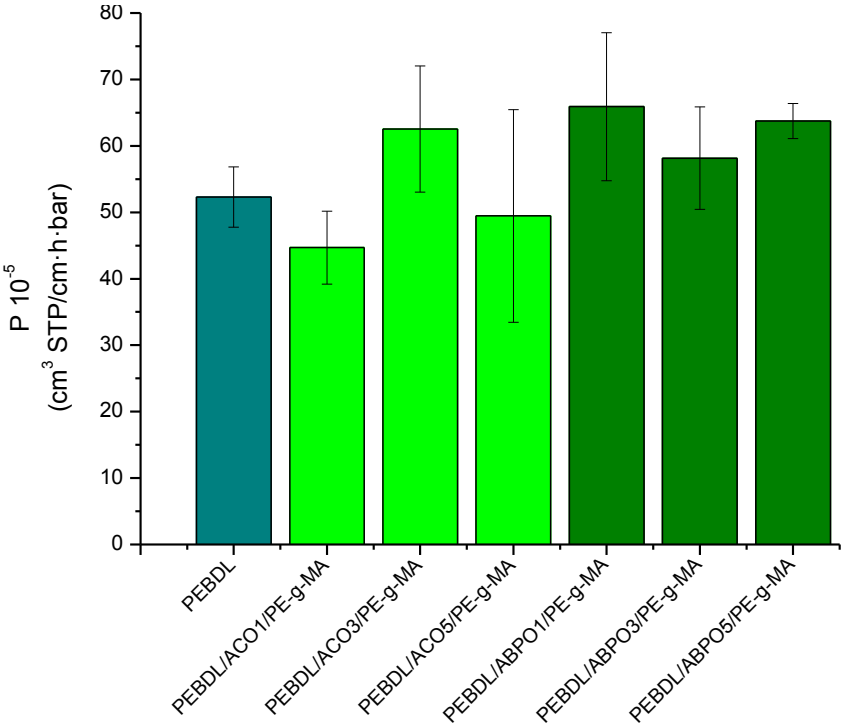


Figura 41 – Permeação ao gás CO_2 em (cm³STP/cm•h•bar) dos filmes com o agente compatibilizante (PE-g-MA), de 0 a 5% em carga de argila Cloisite (ACO) e filmes com a argila Brasgel (ABPO).

Os resultados obtidos indicam que as permeabilidades ao CO_2 dos sistemas PEBDL/Cloisite C20A sem o agente compatibilizante, nas concentrações de 1,3 e 5% de argila, são 18-19% maiores do que a do filme da matriz pura. As amostras de filmes contendo a argila Brasgel (ABPO) se mostraram também mais permeáveis que a matriz de PEBDL pura, com aumentos de permeabilidade da ordem de 43 e 34% para as amostras contendo 3 e 5% de argila, respectivamente. No entanto a permeabilidade ao gás CO_2 da amostra PEBDL/ABPO1, se manteve praticamente equivalente (aumento de 4%) à da matriz pura. Acredita-se que o motivo para este aumento de permeação se deva possivelmente a uma má adesão argila-matriz e à formação de microporos (vazios) na interface carga/matriz, o que leva ao aumento da difusividade do gás e, portanto, aumento da permeabilidade.

Outra possibilidade para o aumento na permeabilidade destes sistemas sem o agente compatibilizante (Figura 40) pode ser associada à estrutura destes sistemas. A formação de aglomerados (micropartículas) e o não espalhamento das plaquetas de argila na matriz leva a uma maior solubilidade do gás, devido ao aumento do volume livre entre as moléculas do polietileno (Nazarenko et al., 2007). Estes resultados também estão de acordo com os resultados obtidos através da análise de difração de raios-x (Figuras 31 e 33), pois estes sistemas apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados e de microcompósitos, exceto para o sistema PEBDL/ABPO1 que parece apresentar morfologia de nanocompósito esfoliado. Esta morfologia de nanocompósito esfoliado é o possível fator que leva a uma melhor barreira ao gás quando o PEBDL/ABPO1 é comparado aos demais sistemas que apresentam argila organofílica. Segundo Jacquelot et al. (2005), a intercalação e esfoliação em grau significativo da argila promove a redução da difusividade e, consequentemente, da permeabilidade do gás devido a formação de caminhos tortuosos na matriz polimérica.

Os dados de permeabilidade ao gás CO_2 obtidos para os sistemas PEBDL/ACO1/PE-g-MA e PEBDL/ACO5/PE-g-MA mostraram que houve uma leve redução da permeabilidade ao gás CO_2, em relação à matriz pura de PEBDL, em torno de 15 e 5% respectivamente. Acredita-se que a presença de agente compatibilizate promova melhor adesão carga/matriz e melhor dispersão e/ou delaminação da carga, conforme evidenciado por DRX (Fig. 34), levando a caminhos

mais tortuosos para a passagem do gás e, consequentemente, menor permeabilidade.

Contudo, a permeabilidade do sistema PEBDL/ACO3/PE-g-MA, é maior do que a do filme de PEBDL puro, o que pode estar relacionado a uma menor intercalação das macromoléculas do polietileno entre as lamelas de argila, conforme dados observados através do DRX da Figura 34.

Os resultados obtidos para a permeabilidade ao gás CO_2 para as amostras com argila Brasgel (ABPO) com 15% do agente compatibilizante (Figura 41 e Tabela 13), se comparados à amostra de filme de PEBDL puro, tiveram os seguintes aumentos relativos: 26% para o filme de PEBDL/ABPO1/PE-g-MA, 11% para o PEBDL/ABPO3/PE-g-MA e 22% para o filme PEBDL/ABPO5/PE-g-MA. Os resultados evidenciam que a incorporação de argila Brasgel (ABPO) nos sistemas polietileno/PE-g-MA, provocou o aumento da permeabilidade ao gás CO_2 para todas as amostras de filmes analisadas. Estes resultados podem estar associados principalmente a estrutura destes sistemas. Os padrões de DRX obtidos para estes sistemas corroboram estes resultados (Figura 32).

De uma forma geral, observa-se que a permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 para os sistemas com argila importada tiveram um melhor efeito de barreira, principalmente para os sistemas com 15% de agente compatibilizante. Este comportamento pode estar associado ao tipo de sal orgânico presente na argila comercial importada Cloisite 20ª, que apresenta comprimento de molécula maior que o sal orgânico presente na estrutura química da argila Brasgel conforme evidenciado nas Figuras 18 e no anexo A. Segundo Fornes et al. (2004), o comprimento da cadeia e o número dos grupos alquil ligados ao nitrogênio do sal orgânico, presente na argila organofílica, são em geral, os fatores responsáveis da morfologia e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos.

As melhores propriedades de barreira observadas para os sistemas com argila Cloisite (C20A), também podem estar relacionadas a uma melhor dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Os resultados demonstram que a permeabilidade destes sistemas diminui com o aumento da dispersão da argila na matriz. Quanto maior a dispersão da nanocarga inserida, maior o efeito de barreira obtido para os sistemas híbridos, conforme dados observados da difração de raios-x nas Figuras 31, 32, 33 e 34.

Os resultados da permeabilidade aos gases O_2 e CO_2 também mostram que, em geral, as amostras com o agente compatibilizante (PE-g-MA) tiveram menor permeabilidade a estes gases. Estes resultados de barreira podem estar relacionados a uma melhor interação nanocarga-argila, o que levou a uma melhor adesão interfacial e, consequentemente, reduziu o tamanho e o número de vazios (microporos) presentes na interface argila-polímero. Estes vazios geram rotas de escape para as moléculas do gás através do filme, o que aumenta a difusão e consequentemente, a permeabilidade do sistema.

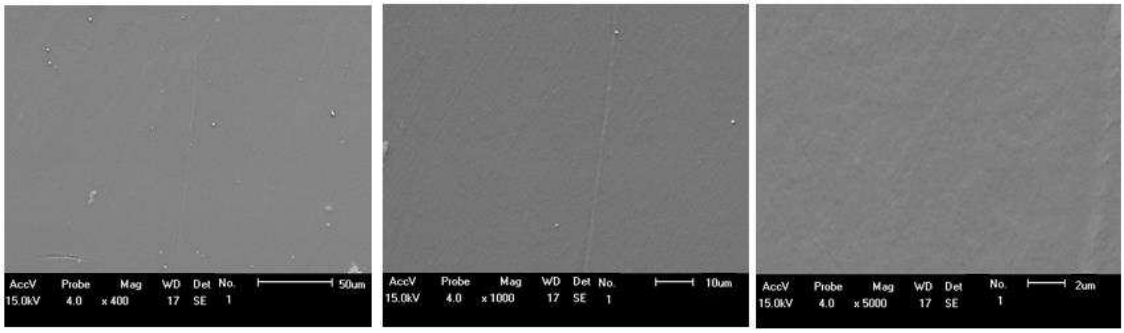
Os resultados demonstram que, em geral, a permeação dos gases CO_2 e O_2 na matriz PEBDL aumenta com a incorporação da argila quando não se adiciona o agente compatibilizante à matriz. Acredita-se que este comportamento seja devido principalmente à estrutura morfológica dos sistemas híbridos avaliados. Observa-se que o aumento da concentração de argila ao sistema, diminui a qualidade da dispersão da nanocarga inserida na matriz polimérica (Figuras 31 e 33). As micropartículas (aglomerados) aumentam a quantidade de microvazios no sistema, o que facilita a difusão e aumenta a permeabilidade destes sistemas em relação à matriz pura de PEBDL.

A natureza polar dos grupamentos anidrido maleico foi outro possível fator, que levou à redução dos valores da permeabilidade dos sistemas contendo o agente compatibilizante PE-g-MA. Segundo Brulé e Flat (2006), moléculas apolares, como o CO_2 e o O_2, permeiam mais facilmente em filmes poliméricos com natureza apolar. Como o anidrido maleico possui natureza química polar, quando da sua introdução no filme de PEBDL a permeabilidade aos gases CO_2 e O_2 foi reduzida devido à falta de interação favorável entre as moléculas do gás permeante e a matriz polimérica compatibilizada.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

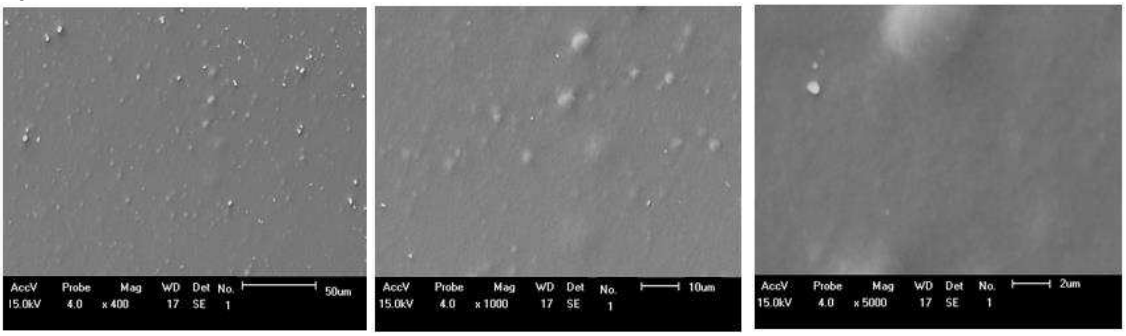
As fotomicrografias para a superfície dos filmes, obtidos com distintas concentrações (de 0 a 5%) e com os dois tipos de argila, estão mostradas na Figura 42.

a) PEBDL:



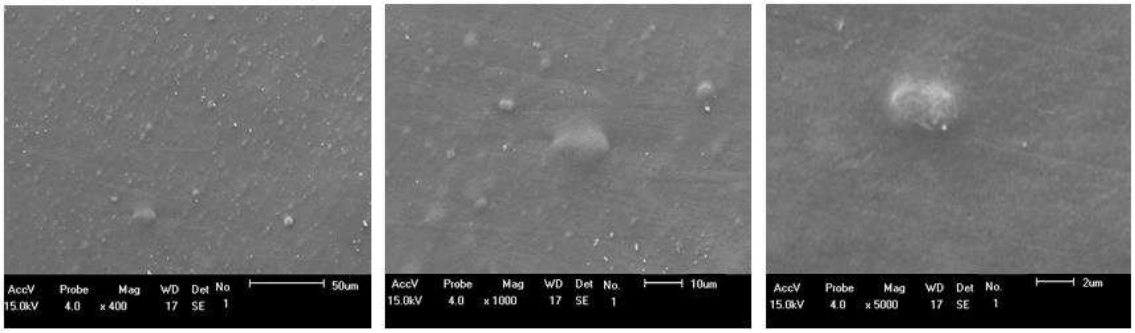
400x 1000x 5000x

b) PEBDL/ACO1:



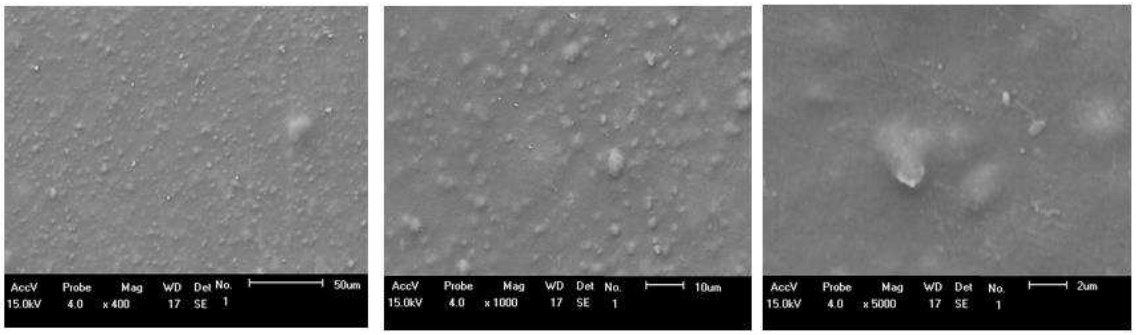
400x 1000x 5000x

c) PEBDL/ACO3:



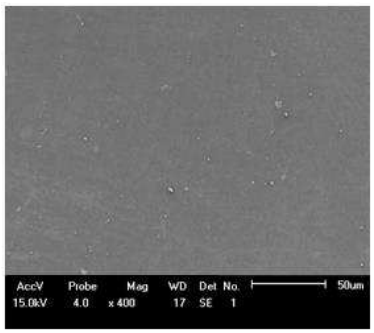
400x 1000x 5000x

d) PEBDL/ACO5:

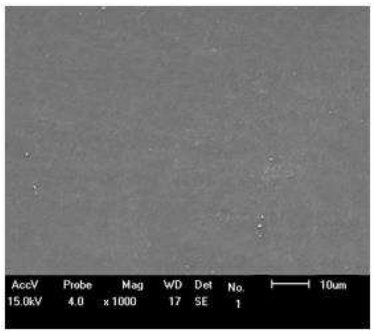


400x 1000x 5000x

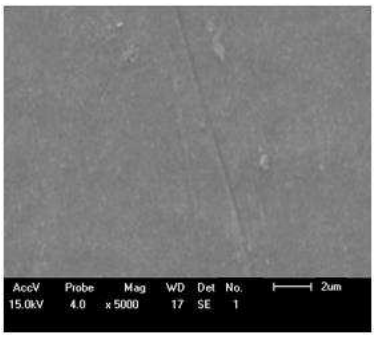
e) PEBDL/ACO1/PE-g-MA:



400x

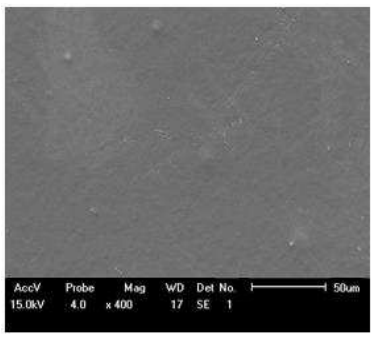


1000x

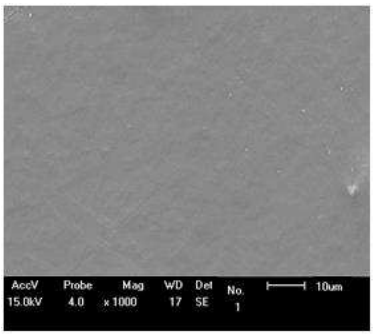


5000x

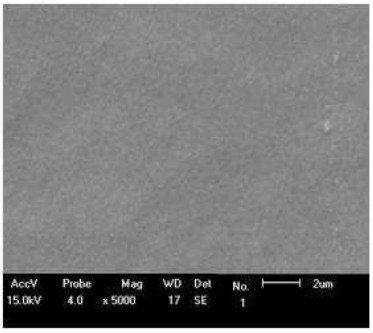
f) PEBDL/ACO3/PE-g-MA:



400x

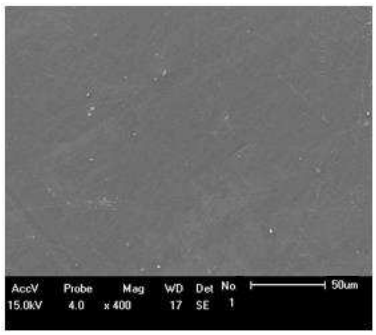


1000x

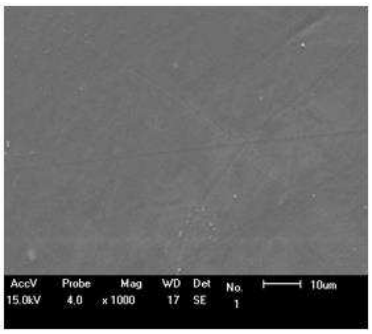


5000x

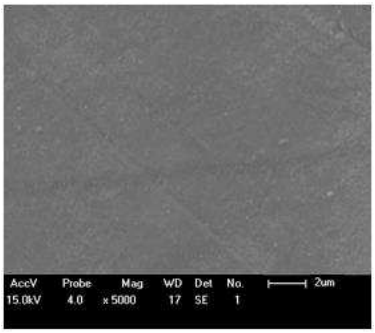
g) PEBDL/ACO5/PE-g-MA:



400x

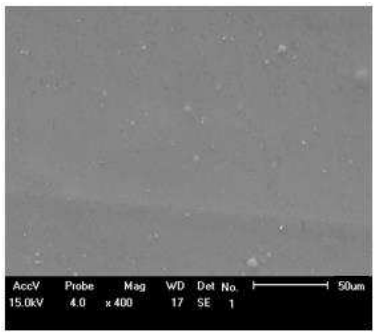


1000x

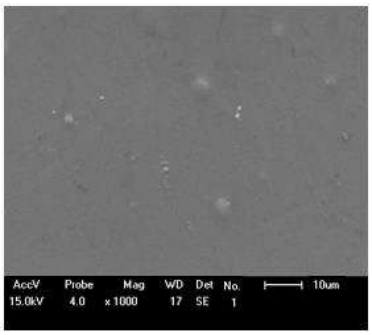


5000x

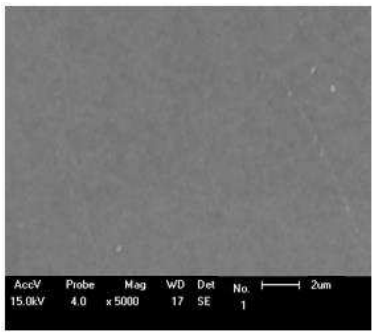
h) PEBDL/ABPO1:



400x

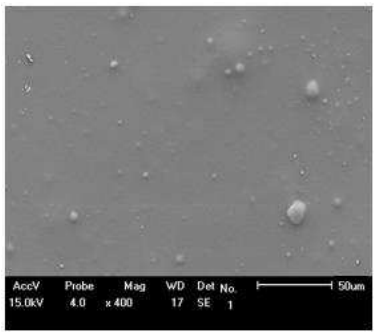


1000x

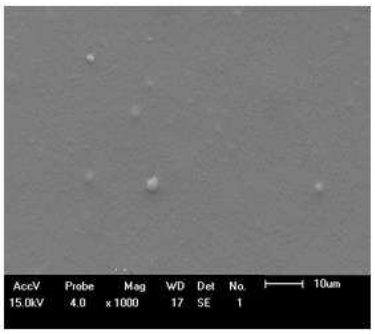


5000x

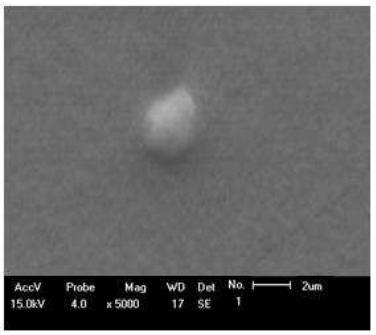
i) PEBDL/ABPO3:



400x

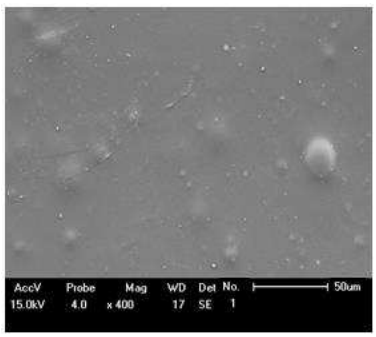


1000x

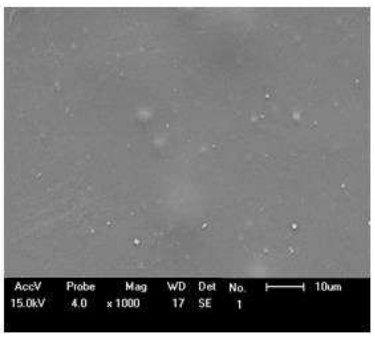


5000x

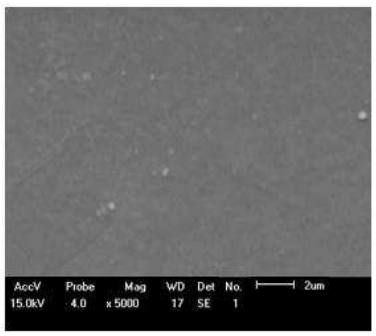
j) PEBDL/ABPO5:



400x

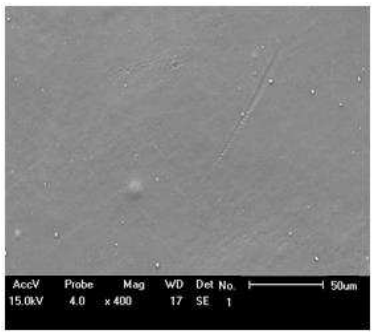


1000x

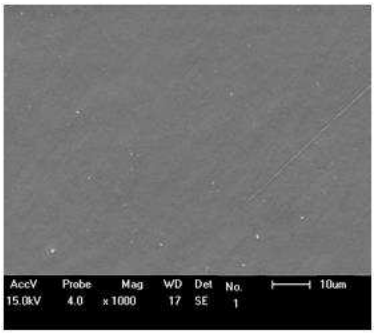


5000x

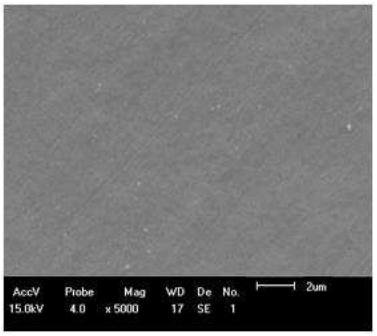
k) PEBDL/ABPO1/PE-g-MA:



400x

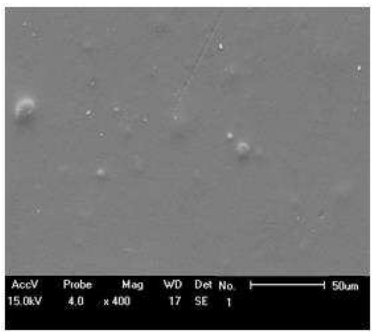


1000x

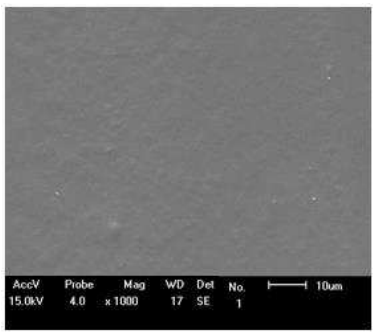


5000x

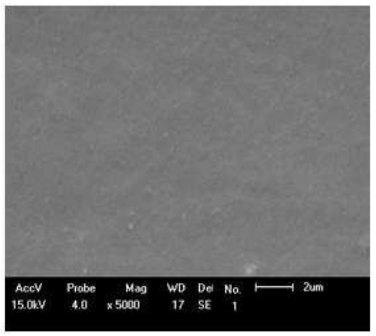
l) PEBDL/ABPO3/PE-g-MA:



400x

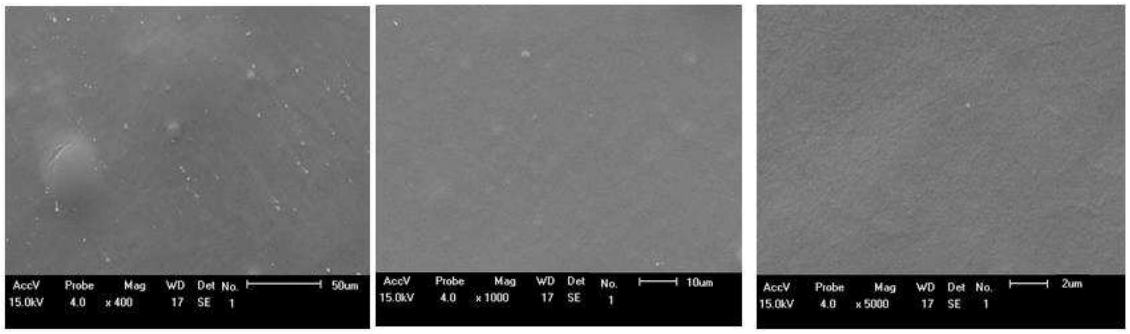


1000x



5000x

m) PEBDL/ABPO5/PE-g-MA:



400x 1000x 5000x

Figura 42 – Micrografias da superfície dos filmes em 400, 1000 e 5000X.

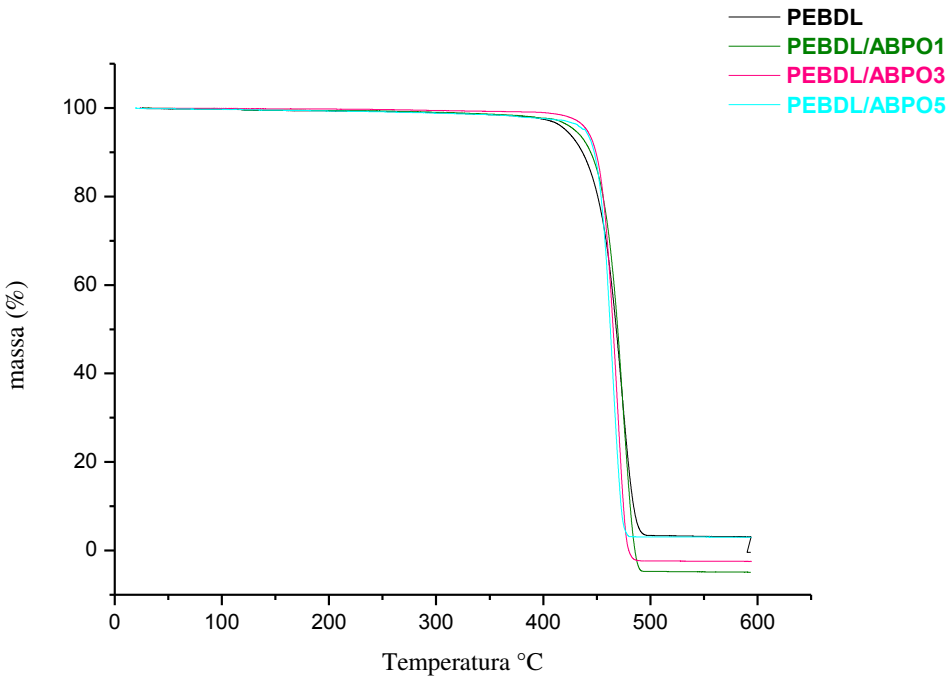
Através das micrografias é possível observar as diferenças topográficas dos sistemas com a matriz compatibilizada (com PE-g-MA) e dos sistemas sem a matriz compatibilizada (sem o PE-g-MA). Para os sistemas sem a presença do agente compatibilizante, é nítido o aumento de aglomerados de cargas e de rugosidade em relação às superfícies dos sistemas com a presença do PE-g-MA. Observa-se também, conforme evidenciado através do DRX (Figuras 31 e 33), o aumento destes aglomerados de carga com o aumento de concentração de partículas a estes sistemas sem o agente compatibilizante.

As micrografias da Figura 42 mostram também, que os sistemas preparados com o agente compatibilizante apresentam-se mais homogêneos e com distribuição regular das nanopartículas de argila nos sistemas. Segundo Sarantópoulos (2002), as propriedades de barreira são melhoradas com a dispersão homogênea da nanocarga argilosa na matriz polimérica. Essa maior delaminação e esfoliação são os possíveis fatores que lhes conferem melhores propriedades de barreira a essas amostras, conforme observado nos resultados de permeabilidade (Tabelas 11, 12 e 13 e Figura 37, 39 e 41).

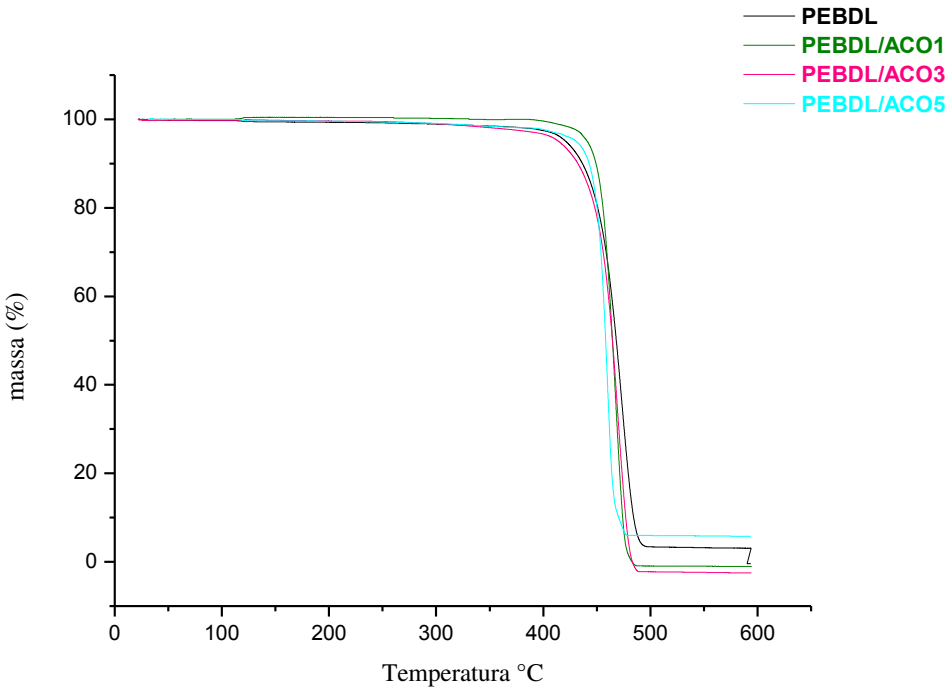
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O efeito da decomposição térmica, bem como o teor de resíduos inorgânicos gerados em amostras dos sistemas estudados foi analisado por termogravimetria.

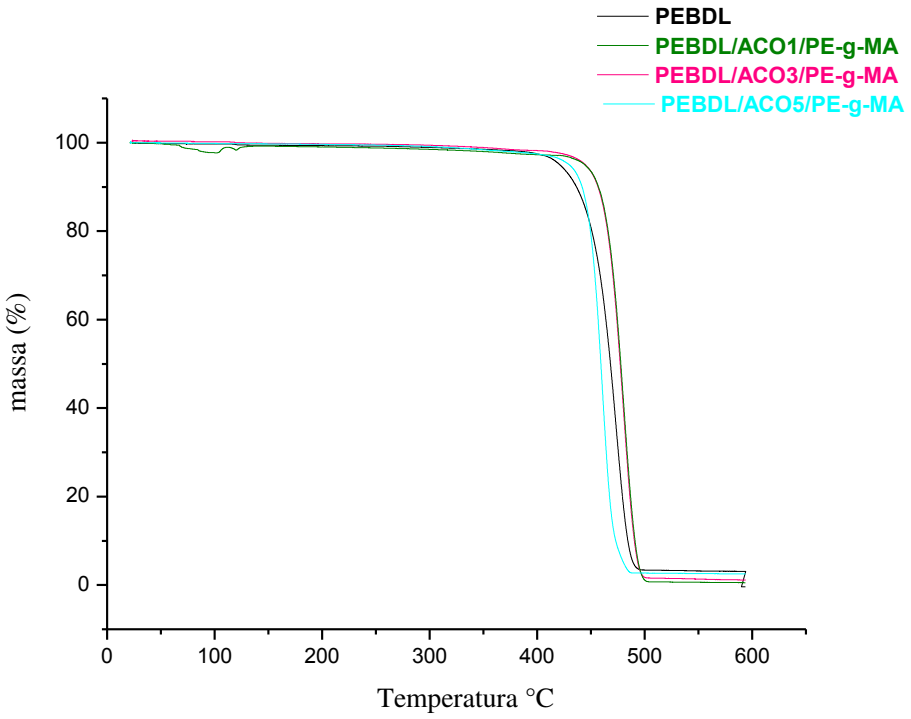
Os resultados das análises termogravimétricas da matriz e dos filmes híbridos são mostrados através da Figura 43 e da Tabela 14.


PEBDL
PEBDL/ABPO1
PEBDL/ABPO3
PEBDL/ABPO5
massa (%)
Temperatura °C
0
20
40
60
80
100
0
100
200
300
400
500
600

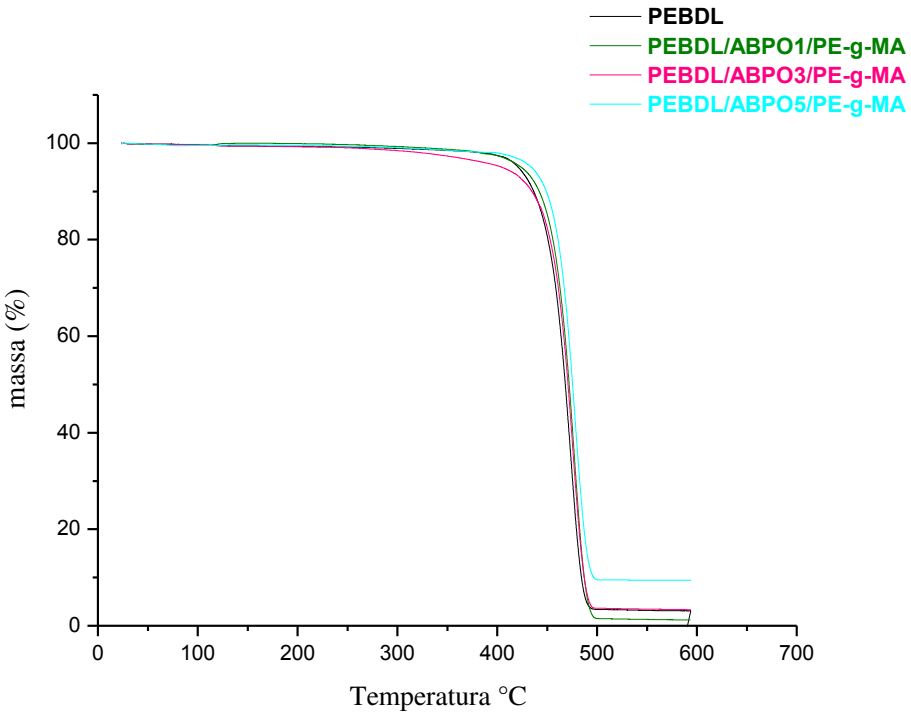
(a)


PEBDL
PEBDL/ACO1
PEBDL/ACO3
PEBDL/ACO5
massa (%)
Temperatura °C
0
20
40
60
80
100
0
100
200
300
400
500
600

(b)



(c)



(d)

Figura 43 – Análise termogravimétrica dos sistemas com concentrações de argila de 1, 3 e 5%. (a) e (b) filmes sem a presença do PE-g-MA e (c) e (d) filmes processados com o compatibilizante PE-g-MA.

Tabela 14 – Temperaturas da degradação térmica da matriz pura de PEBDL e dos filmes híbridos a 10 e a 50% de perda de massa e resíduo inorgânico.

Amostras	**$T_{10\%}$** (°C)	**$T_{50\%}$** (°C)	**Resíduo inorgânico** (% em massa)
PEBDL	435	468	–
PEBDL	437	468	–
PEBDL/ACO1	449	465	2,59
PEBDL/ACO1	447	468	5,47
PEBDL/ACO3	432	465	2,45
PEBDL/ACO3	432	468	4,48
PEBDL/ACO5	443	458	5,77
PEBDL/ACO5	436	465	5,13
PEBDL/ABPO1	444	470	–
PEBDL/ABPO1	449	465	–
PEBDL/ABPO3	410	465	–
PEBDL/ABPO3	412	462	–
PEBDL/ABPO5	448	463	2,97
PEBDL/ABPO5	443	465	1,04
PEBDL/ACO1/PE-g-MA	457	477	0,53
PEBDL/ACO1/PE-g-MA	456	477	1,14
PEBDL/ACO3/PE-g-MA	447	474	5,31
PEBDL/ACO3/PE-g-MA	437	468	–
PEBDL/ACO5/PE-g-MA	442	459	2,49
PEBDL/ACO5/PE-g-MA	432	465	6,28
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA	442	472	1,20
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA	451	475	–
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA	435	471	3,33
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA	412	464	5,79
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA	449	475	5,32
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA	449	476	9,43

Os dados obtidos da TGA para os sistemas sem agente compatibilizante das Figuras 43a e 43b e da Tabela 14, onde é possível observar a $T_{10\%}$ e a $T_{50\%}$ (temperaturas onde a perda de massa dos sistemas foi 10 e 50%, respectivamente), indicam que estes sistemas apresentam resistência ao inicio da decomposição térmica semelhante à matriz pura de PEBDL. Mas que a decomposição se torna

mais rápida para estes híbridos durante o estágio de degradação do polímero. Este aumento da velocidade de decomposição, em relação ao filme de PEBDL puro, é observado quando estes sistemas perdem cerca de 30% em massa. Observa-se para os sistemas com argila Brasgel (Figura 43a) que este estágio inicia-se com temperatura de 460°C e para os sistemas com argila Cloisite (Figura 43b) com temperatura de 455°C.

Observa-se que as curvas da análise termogravimétrica para os sistemas com argila Cloisite (Figura 43a) e para os sistemas com argila Brasgel (Figura 43b) se comportaram de forma termicamente semelhante. O aumento da concentração de nanoargila para estes sistemas, Figura 43a e 43b, leva ao aumento da decomposição térmica para ambos. Este fato pode estar relacionado a uma menor intercalação das cadeias do polietileno na estrutura da argila (Zhang et al., 2004), formando aglomerados e agregados em sua morfologia, conforme dados evidenciados de raios-x nas Figuras 31 e 33 .

Para os sistemas contendo argila Cloisite e 15% de agente compatibilizante (Figura 43c), os resultados demonstraram que estes sistemas apresentaram maior resistência ao inicio da decomposição térmica quando comparados à matriz pura de PEBDL. O sistema PEBDL/ACO5/PE-g-MA, apresentou decomposição mais rápida no estágio de degradação do polietileno. Os sistemas PEBDL/ACO1/PE-g-MA e PEBDL/ACO3/PE-g-MA, elevaram a resistência à decomposição térmica do polietileno, aumentando a temperatura da degradação para este polímero de 410°C para 438°. Este aumento da resistência pode ser atribuído à presença do agente compatibilizante que promoveu o aumento da dispersão do argilomineral para estes sistemas, conforme dados observados nos difratogramas da Figura 34.

Os resultados da TGA para as amostras contendo argila Brasgel e o agente compatibilizante (Figura 43d), mostram que estes sistemas apresentaram decomposição térmica semelhante ao filme de PEBDL. As amostras PEBDL/ABPO1/PE-g-MA e PEBDL/ABPO 5/PE-g-MA apresentaram um pequeno aumento da resistência ao inicio da decomposição térmica em relação ao filme de PEBDL. Segundo Ajayan et al. (2003), a estabilidade térmica pode estar relacionada a um maior grau de intercalação das moléculas poliméricas entre as camadas da argila. Estes resultados corroboram com os dados obtidos do DRX, apresentados na Figura 32, para estas amostras.

O filme PEBDL/ABPO5/PE-g-MA apresentou também um pequeno aumento na resistência térmica no estágio da degradação do polietileno, passando de 410°C do PEBDL para 422°C desta amostra. Este resultado de aumento da resistência térmica com o aumento da concentração da argila ao sistema, esta de acordo com os estudos realizados por Lim et al. (2002), onde relatam que a estabilidade térmica de nanocompositos é melhorada com o aumento da concentração de nanoargila de até 5% ao sistema.

De forma geral, os resultados das análises termogravimétricas mostraram que as amostras preparadas com 15% de agente compatibilizante, mostraram-se mais resistentes e estáveis termicamente do que a matriz pura de PEBDL e também em relação às amostras sem a presença deste agente de acoplamento. Estes resultados podem estar relacionados à presença das ligações químicas formadas entre a nanoargila e a matriz polimérica, promovidas pelo PE-g-MA. Estas ligações requerem maior energia para serem rompidas durante a combustão, o que eleva a temperatura de decomposição do polietileno presente no filme híbrido.

Os resultados da análise termogravimétrica também mostram que, em geral, os sistemas com nanoargila apresentaram um aumento discreto na resistência à decomposição térmica, se comprados à amostra do filme de PEBDL. O que pode estar relacionado ao mecanismo de degradação do PEBDL que é predominantemente por reticulação. O sal de amônio se degrada e pode ter acelerado o mecanismo de reticulação do PE, tornando-o mais resistente termicamente que o filme de PEBDL puro.

Os resíduos inorgânicos obtidos após a análise termogravimétrica das amostras (Tab.14) mostram que houve uma flutuação de massa muito grande, com obtenção de valores negativos, principalmente para as amostras sem o agente compatibilizante. Esta baixa massa registrada deve estar relacionada à natureza da amostra analisada, pois as amostras são filmes que possuem baixa densidade e um alto volume, o que tornou difícil a preparação da amostra no cadinho. O ensaio foi realizado com o cadinho aberto, devido a essa natureza do filme o gás de arraste, o N_2, deve ter arrastado parte da amostra durante a realização do ensaio, o que deve ter reduzido a massa da amostra. As amostras com PE-g-MA não obtiveram massa negativa devido à distribuição regular das partículas de argila nestas amostras de filmes. Essa distribuição regular de carga proporciona uma representação geral da

concentração de carga no filme, mesmo com perda de parte da amostra através do arraste do gás durante a realização do ensaio.

4.3.6 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):

As Tabelas 15 e 16 a seguir, mostram os dados obtidos através da analise de calorimetria exploratória diferencial, em duplicata, para as amostras de filmes sem o agente compatibilizante e para os filmes com 15% de PE-g-MA, respectivamente:

Tabela 15 – Dados obtidos por DSC das amostras de filmes sem o agente compatibilizante.

Amostra	**$T_{fusão}$ (°C)**	**ΔH (J/g)**	**Cristalinidade (%) [a]**
PEBDL (1)	122	104,2	36
PEBDL (2)	122	95,7	33
PEBDL/ACO1 (1)	123	78,3	27
PEBDL/ACO1 (2)	122	109,1	37
PEBDL/ACO3 (1)	124	76,5	26
PEBDL/ACO3 (2)	124	108,9	37
PEBDL/ACO5 (1)	122	81,5	28
PEBDL/ACO5 (2)	122	107,2	37
PEBDL/ABPO1 (1)	122	91,9	31
PEBDL/ABPO1 (2)	122	108,3	37
PEBDL/ABPO3 (1)	121	84,8	29
PEBDL/ABPO3 (2)	121	85,0	29
PEBDL/ABPO5 (1)	122	99,7	34
PEBDL/ABPO5 (2)	122	106,1	36

a) o grau de cristalinidade foi calculado assumindo o ΔH de fusão do polietileno 100% cristalino de 293 J/g.

Tabela 16 – Dados obtidos por DSC das amostras de filmes com o agente compatibilizante.

Amostra	$T_{fusão}$ (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%) [a]
PEBDL/PE-g-MA (1)	122	83,5	28
PEBDL/PE-g-MA (2)	122	107	37
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (1)	122	99,5	34
PEBDL/ACO1/PE-g-MA (2)	122	103,8	35
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (1)	124	100,1	34
PEBDL/ACO3/PE-g-MA (2)	123	103,8	35
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (1)	125	94,9	32
PEBDL/ACO5/PE-g-MA (2)	122	106,3	36
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (1)	122	89,1	30
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA (2)	122	113,2	39
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (1)	122	103,3	35
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA (2)	123	100,6	34
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (1)	123	103,3	35
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA (2)	123	111,6	38

a) o grau de cristalinidade foi calculado assumindo o ΔH de fusão do polietileno 100% cristalino de 293 J/g.

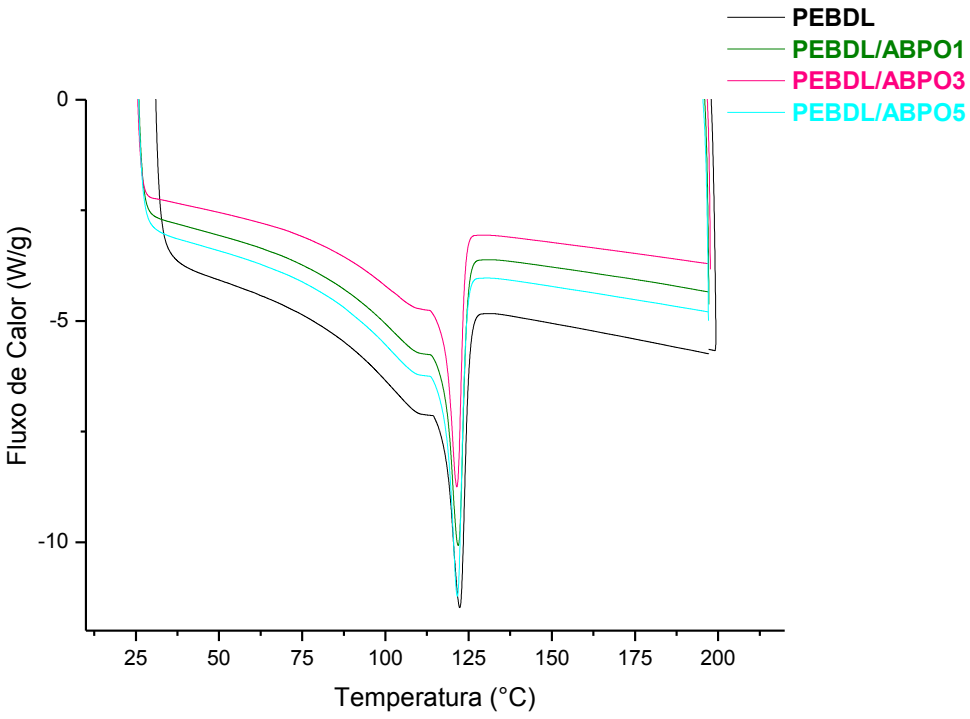
Através dos resultados obtidos da Tabela 15, pode-se afirmar que os filmes preparados com argila Bentonita, seja ela nacional ou importada, sem a presença do agente compatibilizante, em média apresentam menor entalpia de fusão do que a matriz pura de polietileno e consequentemente a cristalinidade destes sistemas foram marginalmente menores do que a do filme de PEBDL. Vale salientar, entretanto, que essa conclusão é prejudicada na medida em que a dispersão dos dados obtidos foi elevada, principalmente para os sistemas contendo argila. Os valores de cristalinidade das duplicatas tenderam a ser mais elevados do que os obtidos quando da primeira análise, o que é atribuído à cristalização secundária, uma vez que o ensaio de duplicata foi realizado um mês após a realização do primeiro ensaio (Mubarak et al., 1999; Costa et al., 2014).

Para as amostras preparadas com o agente compatibilizante (Tabela 16), observa-se que os picos de fusão apresentaram-se semelhantes, ou seja, não

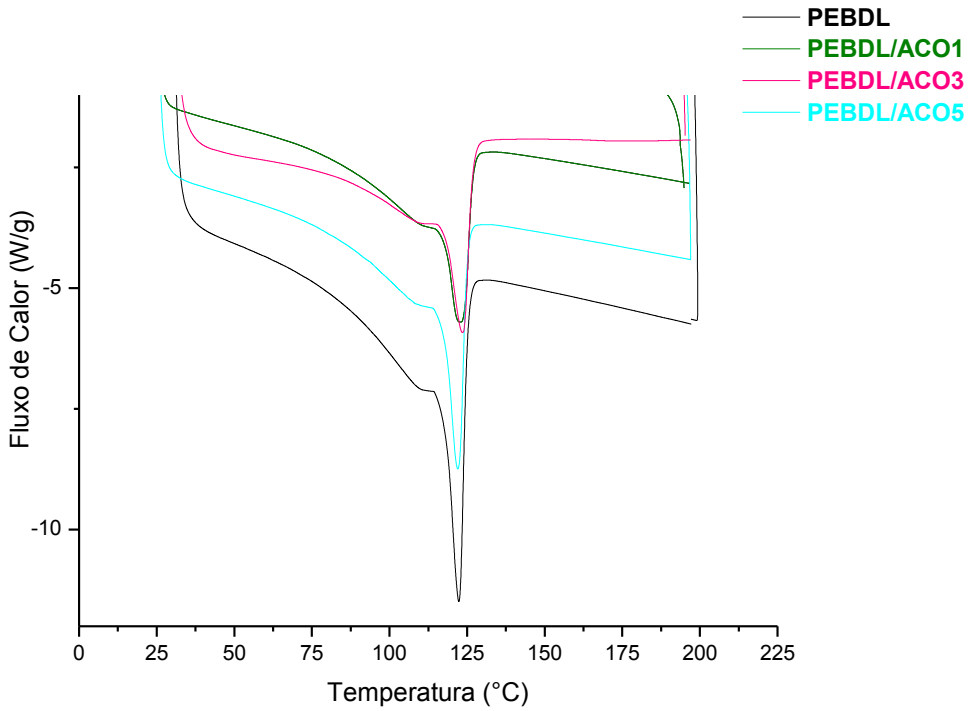
mostraram mudanças no formato do pico (Fig.44). O aumento da concentração de argila, tampouco alterou a cristalinidade para estes sistemas.

O aumento do grau de cristalinidade observado para os sistemas preparados com o agente compatibilizante (PE-g-MA) pode ter sido responsável pela obtenção de melhores propriedades de barreira e mecânicas para estes sistemas, conforme resultados apresentados nas Tabelas 11,12,13 e 17. Segundo Odian (2004), o aumento da cristalinidade em compósitos e nanocompósitos poliméricos elevam suas propriedades mecânicas e de barreira.

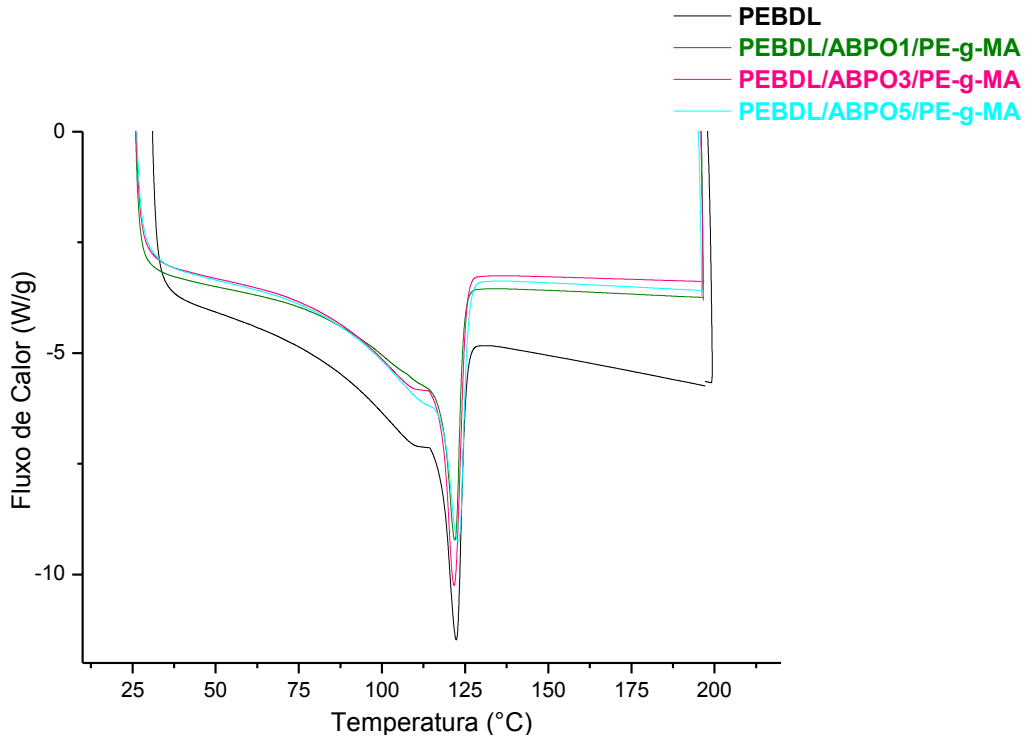
A Figura 44 mostra as curvas de DSC do segundo aquecimento dos filmes processados:



(a)


PEBDL
PEBDL/ACO1
PEBDL/ACO3
PEBDL/ACO5
Fluxo de Calor (W/g)
-5
-10
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
Temperatura (°C)

(b)


PEBDL
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA
Fluxo de Calor (W/g)
0
-5
-10
25
50
75
100
125
150
175
200
Temperatura (°C)

(c)

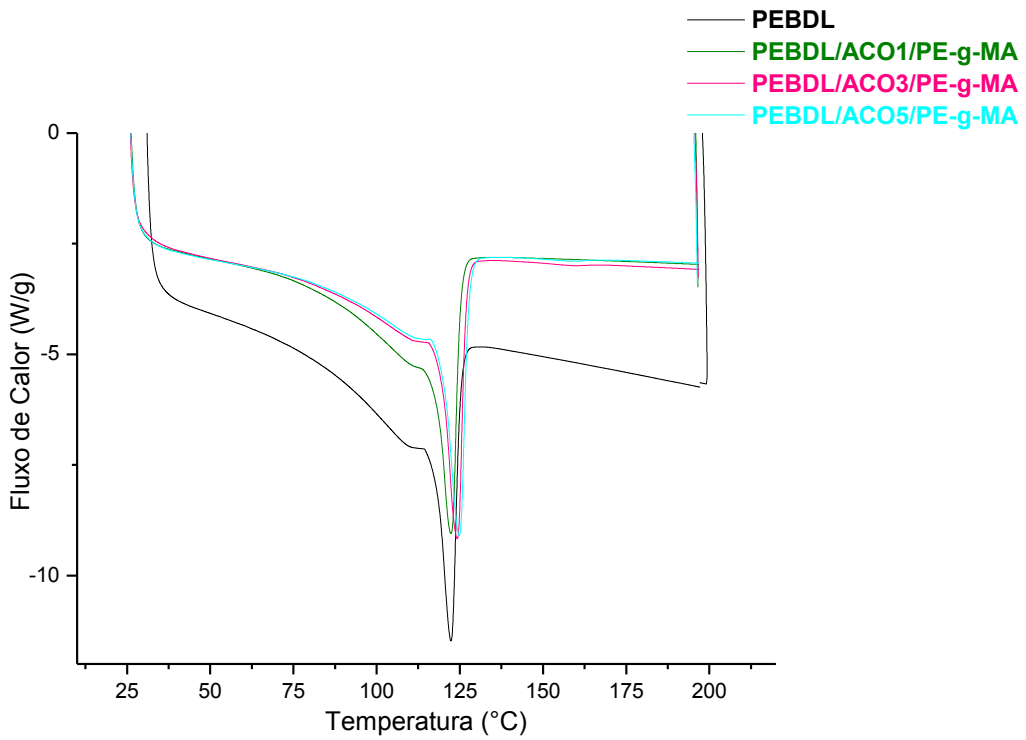


Figura 44 – Termogramas de DSC dos sistemas com concentrações de argila de 0,1, 3 e 5%. (a) e (b) filmes sem a presença do PE-g-MA e (c) e (d) filmes processados com 15% do agente compatibilizante PE-g-MA.

As curvas dos termogramas da Figura 44 mostraram que a incorporação da argila nos filmes e a adição do agente compatibilizante aos sistemas, não alterou significativamente a temperatura de fusão (Tm) do polietileno.

De acordo com os dados obtidos a partir das curvas de DSC, os sistemas sem a presença do agente compatibilizante, apresentaram redução do tamanho do pico de fusão para estas amostras em comparação com a matriz de polietileno (PEBDL), o que indica uma redução da cristalinidade dessas amostras, conforme resultados da Tabela 15.

Observa-se também que os sistemas preparados com o agente compatibilizante apresentaram maior grau de cristalinidade se comparados aos sistemas sem o PE-g-MA. Este aumento pode estar relacionado a um maior espalhamento (delaminação) da argila na matriz polimérica, proporcionado pelo agente compatibilizante, o que leva a um aumento da área de contato da superfície da carga com a matriz, promovendo assim maior efeito nucleante da carga.

4.3.7 Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos filmes produzidos estão apresentados na Tabela 17. As curvas de Tensão/Deformação obtidas durante a realização dos ensaios encontram-se no Anexo D.

Para este ensaio foram utilizados 10 corpos de prova com comprimento de 10 cm e largura de 1 cm, para cada tipo de filme.

Para o ensaio de resistência à tração, avaliou-se também o fator de ruptura dos filmes (FR). Este parâmetro é a relação entre a força máxima de tração e a largura inicial dos filmes, expresso em N/mm (Araújo et al., 2012).

O fator de ruptura é muito utilizado no controle de qualidade da indústria de filmes flexíveis, nos processos de conversão, no manuseio e no acondicionamento de embalagens plásticas (Sarantopoulos et al., 2002).

Tabela 17 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes obtidos do ensaio de tração.

Filme	Espessura (µm)	Fator de ruptura (N/mm)	Módulo (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão escoamento (MPa)	Alongamento (%)
PEBDL	47 ± 4,8	1,43 ± 0,44	90,69 ± 17,86	30,29 ± 8,13	8,97 ± 0,53	666,0 ± 9,36
PEBDL/PE-g-MA	40 ± 14	0,80 ± 0,35	96,24 ± 18,38	20,61 ± 8,07	8,36 ± 1,44	544,1 ± 87,44
PEBDL/ACO1	79 ± 12	2,02 ± 0,52	85,39 ± 11,12	25,38 ± 4,99	7,46 ± 0,74	713,5 ± 73,30
PEBDL/ACO3	101 ± 8,8	1,86 ± 0,60	61,21 ± 10,33	18,21 ± 5,06	5,95 ± 0,75	680,6 ± 95,13
PEBDL/ACO5	109 ± 8,8	1,71 ± 0,62	73,6 ± 14,99	15,62 ± 5,34	5,34 ± 0,83	645,6 ± 159,3
PEBDL/ABPO1	61 ± 8,8	1,39 ± 0,37	79,58 ± 10,99	22,73 ± 5,10	7,06 ± 0,93	649,8 ± 67,86
PEBDL/ABPO3	73 ± 8,2	1,68 ± 0,58	92,00 ± 11,55	22,99 ± 7,20	7,38 ± 0,51	682,2 ± 125,1
PEBDL/ABPO5	93 ± 11,6	1,40 ± 0,43	77,63 ± 16,41	15,19 ± 4,81	5,83 ± 0,57	644,9 ± 87,19
PEBDL/ACO1/PE-g-MA	34 ± 5,2	0,68 ± 0,33	129,8 ± 46,31	19,55 ± 8,44	9,34 ± 1,52	576,1 ± 105,8
PEBDL/ACO3/PE-g-MA	43 ± 8,2	0,75 ± 0,29	117,2 ± 63,69	17,04 ± 4,24	9,31 ± 0,59	528,7 ± 75,28
PEBDL/ACO5/PE-g-MA	36 ± 5,2	0,66 ± 0,26	181,6 ± 60,41	18,07 ± 5,78	10,84 ± 0,94	550,8 ± 118,3
PEBDL/ABPO1/PE-g-MA	48 ± 9,2	1,02 ± 0,43	95,92 ± 22,91	20,60 ± 5,3	7,78 ± 0,89	663,3 ± 67,61
PEBDL/ABPO3/PE-g-MA	39 ± 8,8	0,77 ± 0,12	92,35 ± 16,29	20,43 ± 3,4	6,76 ± 0,69	587,4 ± 28,95
PEBDL/ABPO5/PE-g-MA	61 ± 5,7	0,85 ± 0,31	92,02 ± 20,26	14,02 ± 5,0	6,25 ± 0,93	603,2 ± 34,17

As Figuras 45 – 49 a seguir, apresentam os gráficos dos dados para os ensaios mecânicos dos híbridos processados na forma de filmes.

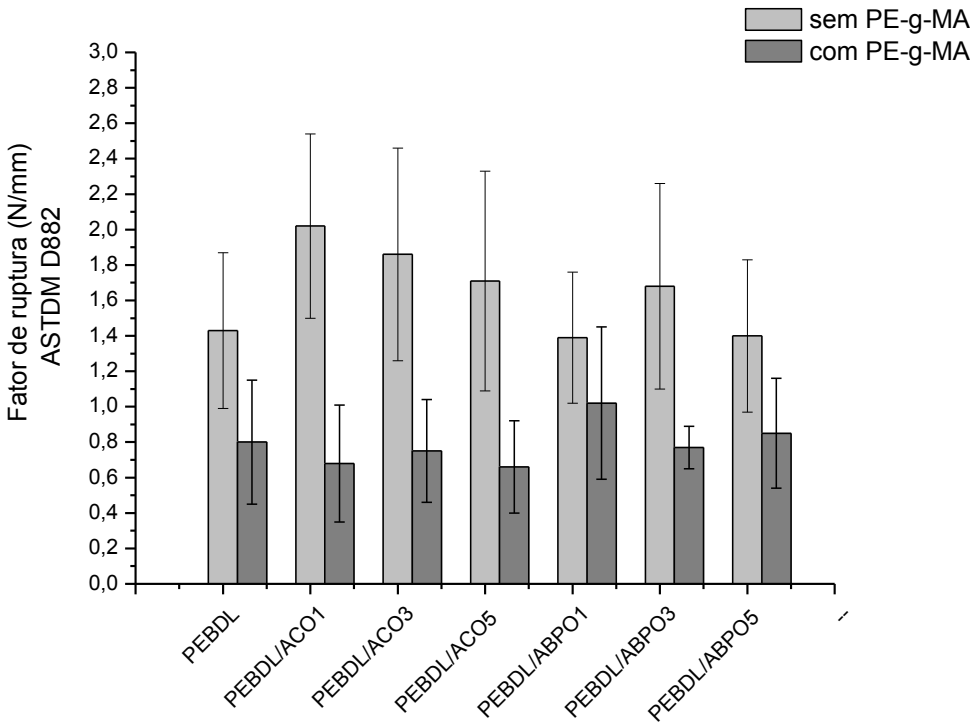


Figura 45 – Fator de ruptura a tração dos filmes em N/mm.

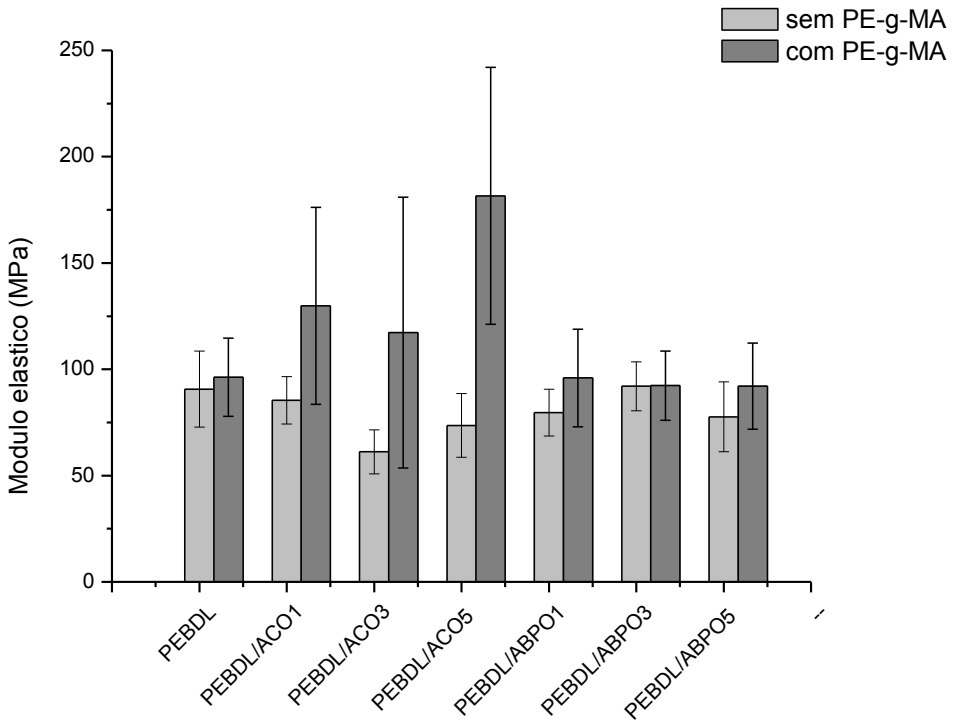


Figure 46 – Módulo elástico dos filmes em (MPa).

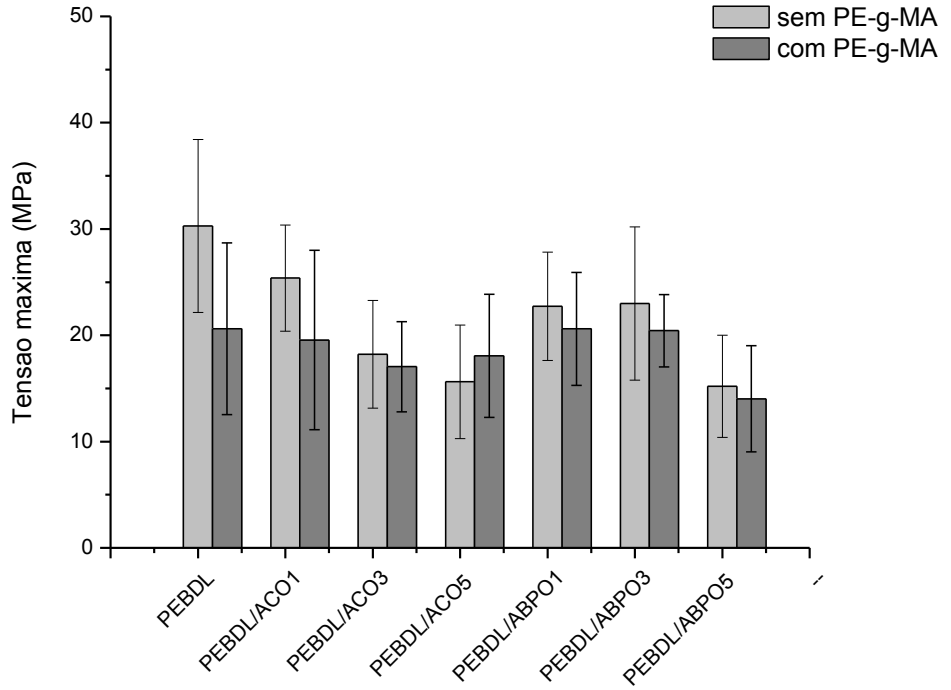


Figura 47 – Tensão máxima dos filmes em (MPa).

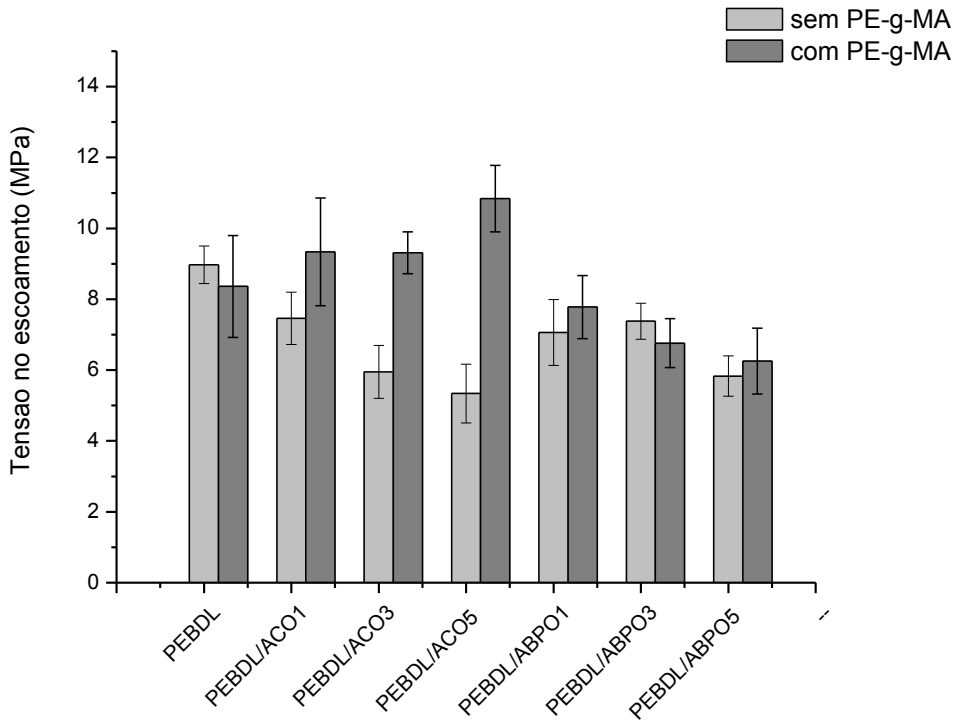


Figura 48 – Tensão no escoamento dos filmes em (Mpa).

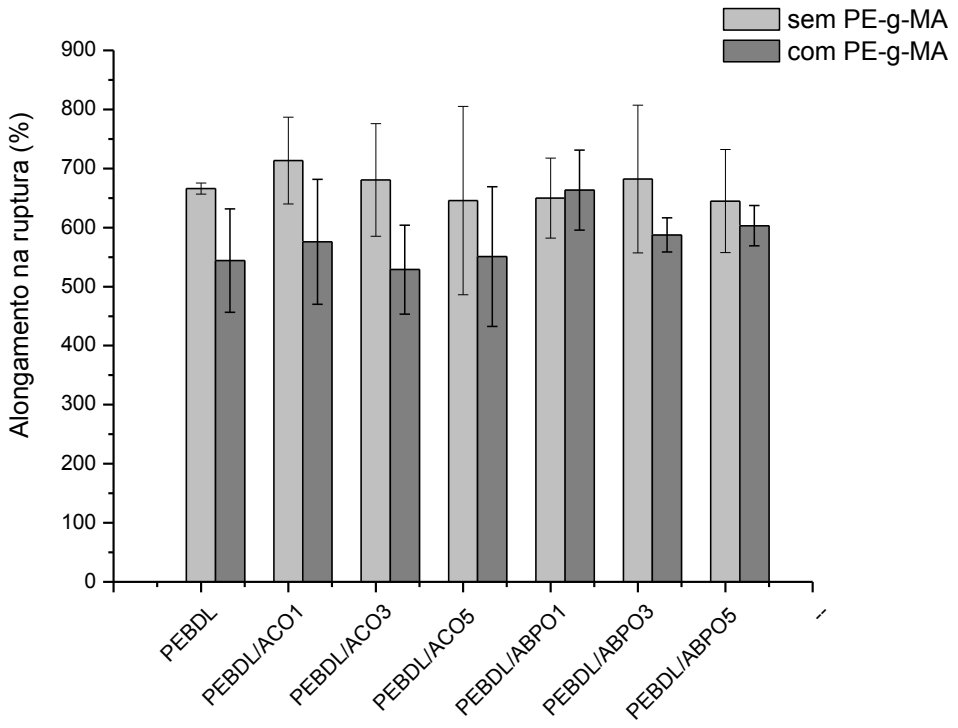


Figura 49 – Elongação na ruptura dos filmes em (%).

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas com a incorporação da argila e do agente compatibilizante.

Os dados de fator de ruptura indicam que os melhores resultados foram obtidos para os filmes contendo argila sem o compatibilizante e que, a incorporação do agente compatibilizante aos sistemas reduziu essa propriedade (Fig. 45). O fator de ruptura é dado pela força máxima dividido pela largura dos filmes (Araújo et al., 2012). Esta redução no fator de ruptura para as amostras com o compatibilizante, portanto, está relacionada à espessura destas amostras (Tab. 17). Os filmes de menor espessura apresentam menor força de ruptura, e consequentemente apresentam menor fator de ruptura. Apesar da dispersão dos dados, em geral, houve uma tendência ao aumento do fator de ruptura com o teor de argila nos sistemas e, em média, o fator e ruptura dos sistemas contendo argila Paraibana foi maior do que aqueles contendo a argila importada, o que foi associado à espessura desses filmes, que é maior para os com argila Paraibana.

Para o módulo elástico (Fig. 46), observa-se que ocorreu aumento do seu valor para todos os sistemas com o agente compatibilizante. Para estas composições com o agente compatibilizante, verifica-se também que ocorreu

aumento desta propriedade com o aumento da concentração de carga ao sistema, principalmente para os sistemas com argila Cloisite (C20A). Quando comparados ao filme de PE/PE-g-MA, esses sistemas tiveram aumento de módulo de: 35% para o filme de PE/ACO1/PE-g-MA, de 22% para o PE/ACO3/PE-g-MA e de 89% para o filme de PE/ACO5/PE-g-MA. O aumento da concentração de argila eleva a rigidez do material, pois a argila possui módulo elástico superior ao da matriz de polietileno e reduz a livre movimentação das cadeias do polímero.

Para as amostras sem o agente compatibilizante, observa-se também que estes filmes apresentaram menor valor de módulo elástico do que o filme puro de PEBDL e que o aumento da concentração da argila levou a uma pequena redução desta propriedade nas amostras com argila. Acredita-se que esta redução esteja relacionada à formação de aglomerados de carga e à má transferência de tensões, aumentando assim regiões concentradoras de tensão. Já os sistemas com o agente compatibilizante se mostraram melhores uma vez que o compatibilizante melhora a interface entre a argila e a matriz polimérica e favorece a dispersão da carga e a transferência de tensões (Galgali et al., 2004; Yuan e Misra, 2006).

Os resultados da tensão máxima (Fig. 47) mostram que, para todos os sistemas houve redução desta propriedade quando comparadas ao filme puro de PEBDL. Observa-se também que, com o aumento da concentração de argila ao sistema, ocorre também a redução destas propriedade. As amostras preparadas com o PE-g-MA apresentaram valores da tensão máxima inferiores às amostras preparadas sem o agente compatibilizante.

Na tensão no escoamento (Fig. 48), verifica-se que as amostras com agente compatibilizante e argila Cloisite, apresentaram aumento desta propriedade com o aumento da concentração de carga ao sistema. Estes aumentos relativos registrados, comparados à mostra de PEBDL/PE-g-MA, foram os seguintes: 12% para o filme de PEBDL/ACO1/PE-g-MA, 11% PEBDL/ACO3/PE-g-MA e 30% para o filme de PEBDL/ACO5/PE-g-MA. Observa-se também que para as amostras de filmes com este tipo de argila (C20A) e sem a presença do PE-g-MA, apresentaram redução desta propriedade com o aumento da concentração de carga ao sistema. As amostras preparadas com argila Brasgel apresentaram redução desta propriedade com o aumento da concentração de argila, e o agente compatibilizante não alterou os resultados para estas amostras.

A deformação em tração tendeu a diminuir para os sistemas com argila e com e sem o agente compatibilizante, o que já era esperado. A adição do agente compatibilizante aos sistemas acentuou a redução na deformação dos filmes. Observa-se também que, as compatibilizações dos sistemas os tornaram mais frágeis, o que levou a aumentos relativos no módulo elástico e redução da deformação para estes sistemas. A compatibilização dos sistemas proporcionou melhor interação química entre a interface da nanoargila e a matriz polimérica, o que levou à obtenção de melhores resultados para estas composições.

Outro possível fator para melhores resultados das propriedades mecânicas dos sistemas contendo o agente compatibilizante pode estar relacionado à morfologia destes sistemas. Conforme dados evidenciados através do DRX (Fig. 32 e 34), verifica-se que estes sistemas apresentaram estrutura de nanocompósitos intercalados a esfoliados, enquanto os sistemas preparados sem o agente compatibilizante apresentaram estrutura de nanocompósitos intercalados e de microcompósitos (Fig. 31 e 33). Segundo Kornmann (1999), o aumento das propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos é obtido quando as camadas da argila estão uniformemente dispersas na matriz polimérica. Fato observado neste trabalho.

5 CONCLUSÃO

Em geral, os resultados são promissores e mostram que os filmes PEBDL/Bentonita/PE-g-MA apresentaram propriedades de barreira, mecânicas e estabilidade térmica superiores ao filme da matriz pura de PEBDL. Estes filmes podem ter um mercado promissor no setor de embalagens na indústria de alimentos.

A purificação da argila bentonita foi eficiente e resultou em mudanças estruturais significativas. Através da análise dos difratogramas de raios-x, foi possível observar significativa redução de quartzo presente na estrutura da argila purificada por ultrassom. Este método de purificação se torna eficaz na redução destes materiais acessórios.

A organofilização da argila Brasgel foi bem sucedida, uma vez em que houve deslocamento dos picos da fase montmorilonita na estrutura para ângulos de 2θ menores indicando aumento da distância interplanar basal d_{001}. Através da espectroscopia de absorção do infravermelho, foi possível observar a presença de picos atribuídos a moléculas do surfactante presentes na argila.

A técnica de difração de raios – x permitiu comprovar que os filmes com o agente compatibilizante apresentam estruturas mais homogêneas e dispersas, formando estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas.

Nas microfotografias e no DRX observou-se que o aumento da concentração de bentonita aos sistemas diminui o grau de dispersão da argila. A presença do agente compatibilizante proporciona o aumento do grau de dispersão e homogeneização da carga nos sistemas.

O polietileno de baixa densidade linear é uma poliolefina que apresenta um alto valor de permeação ao gás CO_2. Neste trabalho não foi possível reduzir a permeação deste gás com a adição de argila bentonita e com a incorporação de compatibilizante. Por outro lado, o PEBDL apresenta boa barreira ao vapor de água e esta propriedade foi melhorada com adição de argila e do agente compatibilizante. Verificou-se reduções de permeabilidade ao vapor de água na ordem de até 46%, para os filmes com agente compatibilizante e argila Cloisite 20A e de 15-29% para os sistemas com concentração de argila Brasgel de 1 e 3% respectivamente. Esse é um resultado promissor para a aplicação destes filmes no setor de embalagens.

A permeabilidade ao gás oxigênio foi reduzida apenas para os sistemas preparados com a argila Cloisite e com o agente compatibilizante. Foram

observadas reduções de até 33% com o aumento da concentração de argila para estes sistemas.

Para os filmes sem a presença do agente compatibilizante, a adição de argila aumentou significativamente a permeabilidade ao vapor de água para todas as amostras em relação à permeabilidade da matriz de PEBDL. Este aumento da permeabilidade foi atribuído principalmente à má adesão interfacial argila-polímero, o que levou à formação de micro-vazios (fissuras) nesta região, proporcionando aumento da difusividade e aumento da permeabilidade.

As análises termogravimétricas e de DSC mostraram que a adição de argila ao sistema aumenta a estabilidade térmica da matriz pura de PEBDL, e que a estabilidade térmica dos filmes de nanocompósitos, está relacionada com o grau de dispersão da argila no sistema.

As propriedades mecânicas dos sistemas foram afetas pelo teor e adição do agente compatibilizante, tendo sido obtido melhores propriedades para os sistemas preparados com o agente compatibilizante e com a argila Cloisite (C20A).

Nanocompósitos PEBDL/Bentonita/PE-g-MA na forma de filmes constituem novos materiais promissores ao mercado de embalagens, pois possuem propriedades térmicas, mecânicas e de permeabilidade superiores ao de filmes de polietileno de baixa densidade linear comuns.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo influência de outros sais orgânicos na preparação da argila organofílica paraibana.

- Avaliar o efeito da concentração do agente compatibilzante nos filmes híbridos obtidos.

- Avaliar a aplicações destes filmes como membranas seletivas.

- Caracterizar por análise dinâmico-mecânica (DMA) para avaliar a temperatura de transição vítrea e os módulos de armazenamentos.

- Estudo das condições de processamento e de espessura dos filmes nas propriedades mecânicas e de barreira.

- Obtenção de filmes soprados com estas composições para comparar suas propriedades com os filmes planos.

- Avaliar outras matrizes para obtenção de filmes híbridos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

AHN, T. O.; HONG, S. C.; JEONG, H. M.; KIM, J. H. Nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer: synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone/nylon 6 blend. **Polymer***,* v. 38, p. 207, 1997.

AJAYAN, P. M.; EBBESEN, T. W. Nanometre-size tubes of carbon. **Reports on Progress in Physics**, v. 60, n. 10, p. 1025-1062, 1997.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri-SP, Manole, 2007.

AMINI M. A.; MORROW D. R. Leakage and permeation: theory and practical application. **Package Development & Systems**, v. 3, p.20-27, 1979.

ARAÚJO, A. R. A.; MESQUITA, W. B.; CANEDO, E. L.; RAPOSO, C. M. O.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. Desenvolvimento de Filmes de Nanocompósitos Polipropileno//Argila Organofílica para Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, p. 238-244, 2012.

ARAÚJO, E.M.; KOJUCH, L. R.;BARBOSA, R.; NOBREGA, K. C.; MELO, T. J. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofilica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.3, p. 20-25, 2008.

ASHLEY R. J. **Permeability and plastics packaging**, Amsterdam, Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

AZEREDO, H. M. C de.; FURTADO, R. F.; ROSA, M. de F.; MATTOSO, L. H. C. **Aplicações da nanotecnologia em embalagens de alimentos**. Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, 2012 (Capítulo em Livro Técnico-Científico).

BAFNA, A. A. **Polyethylene-clay nanocomposites: processing-structure-property relationship**. Tese de Doutorado, Universidade de Cincinnati, USA, 2004.

BARBOSA, R.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; ARAν JO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V.16, p. 246-251, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N. Comparision of flammability behavior of polyethylene/Brasilian clay nanocompósitos and polyethylene/flame retardants. **Materials Letters**, v. 61, p. 2575- 2578, 2007.

BARUS, S.; ZANETTI, M.; LAZZARI, M.; COSTA, L.; Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica. **Polymer**, v. 50, p. 2595 – 2600, 2009.

BECKER, M. R.; FORTE, M. M. C; NETO, R. B. Preparação e avaliação térmica e reológica de misturas de PEBD/PEBDL. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 85-95, 2002.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Amsterdam, Elsevier, 2006.

BNDES, disponível em: http://www.bndes.gov.br. Acessado em 22 de Junho de 2013.

BOTAN, R., NOGUEIRA T. R., WYPYCH F., LONA L. M. F.. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene-layered double hydroxide nanocomposites via in situpolymerization. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, p. 34, 2011.

BRANCO, R. Filme de polietileno na indústria de plásticos. M & S, manutenção e suprimentos, disponível em: http://www.manutencaoesuprimentos.com.br. Acessado em: 24/01/2011.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook, 4ª Edição**, New York, Wiley-International, 1999.

BRASKEM. **Extrusão de Filme: Polietileno e polipropileno**. Catálogo técnico da Braskem, 2008.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**, São Paulo, São Carlos, 2000.

BRITO, F. G.; OLIVEIRA, DE O. A.; ARAÚJO, M. E.; MELO DE A. J. T. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 170-177, 2008.

BRITO, H. Mecânica de Fabricação: Conceitos, elementos e processos. Artigo online: http://mecanicadefabricar.blogspot.com.br/2015/10/extrusao-plastica.html. p. 03, 2015.

BRODY, A.L.M. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**. EUA, John Wiley and Sons, Inc., 1997, p. 1048.

BRULÉ B.; FLAT J. J. High Barrier Polyamide/Polyolefin/Organoclay Nanocomposites. **Macromolecular Symposia**, v. 233, n. 1, p. 210-216, 2006.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. M. A. S. **Métodos de análises química, mineralógica e física de solos**. Campinas, 1986, p. 94 (Boletim Técnico do Instituto Agronômico de Campinas).

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Carlos, Artliber, 2004.

CASANOVA, F. J. O ensaio de azul de metileno na caracterização de solos lateríticos. In: Anais da 21ª Reunião Anual de Pavimentação, p.276-286, Salvador BA, 1986.

CHAVARRIA, F.; PAUL, D. R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. **Polymer**, v.45, p. 8501-8515, 2004.

CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. Determinaçãoo da capacidade da troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. **Cerâmica**, v. 20, p. 305-326, 1974.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A.D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal** v. 45, p. 967 – 984, 2009.

COELHO, L. S. H. P.; MORALES, R. A. Efeito da Montmorilonita Organofílica na Compatibilização e nas Propriedades Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Blendas de PA6/PEBD. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 410-416, 2013.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COPLAST, disponível em: http://www.coplastam.com.br. Acessado em 11 de maio de 2013.

COSTA, H. M.; ANDRADE, M. C.; LESSA, M. D.; RAMOS, V. D. Cinética de Cristalização Não-isotérmica de Resíduos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). **Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 24, p. 521-528, 2014.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietilenos: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 13, p. 1-13, 2003.

COVARRUBIAS, C.; QUIJADA, R. Preparation of aluminophosphate/ polyethylene nanocomposite membranes and their gas permeation properties. **Journal of Membrane Science** v.35, p. 33-42, 2010.

DADFAR, A. S. M.; ALEMZADEH, I.; DADFAR, R. M. S.; VOSOUGHI, M.; Studies on the oxygen barrier and mechanical properties of low density polyethylene/organoclay nanocomposite films in the presence of ethylene vinyl acetate copolymer as a new type of compatibilizer. **Materials and Design**, v. 32**,** p. 1806-1813, 2011.

DIAZ, F. R. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectitas organofílicas**, tese de doutorado, Escola Politécnica, de São Paulo, 1994.

DOAK, K. W. **Ethylene Polymers**, In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, John-Wiley & Sons, 1986.

DUBOIS, A. M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, **Materials Science Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

DURMUS A.; KASGOZ A.; MACOSKO C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492-4502, 2007.

DURMUS, A.; WOO, M.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W.; TSAPATSIS, M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties . **European Polymer Journal** v. 43, p. 3737-3749, 2007.

ESTEVES, A. C. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 795-806, 2004.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-85. 2008.

FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; D. R.; PAUL, D. R. Nylon-6 Nanocompsites from Alkylammonium-Modified Clay: the Role of Alkyl Tails on Exfoliation. **Macromolecules**, v.37, p. 1703-1708, 2004.

GALLI, P.; VECELLIO, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. **Progress Polymer Science**, v. 26, p.1287, 2001.

GALGALI, G.; AGARWAL, S.; LELE, A. Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene-nanoclay composites. **Polymer**, v. 45, p. 6059-6069, 2004.

GARCIA-LOPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **Europe Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.

GUERRINI, L. M.; PAULIN, F. P. I.; BRETAS, R. E. S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, p. 38-45, 2004.

GUITIÁN, R. Os polietilenos. **Química e Derivados**, n. 332, p. 44-46, 1995.

HADJICHRISTIDIS, N.; LOHSE, D. J.; MENDELSON, R. A. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene Synthesis and Characterization, **Macromolecules**, v. 33, p.2424-2436, 2000.

HORROCKS, A. R.; PRICE, D. **Fire retardant materials**. Cambridge England, Whoodhead, 2001.

JACQUELOT E.; ESPUCHE E.; GE´RARD J. F.; DUCHET J.; MAZABRAUD P.; Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene-Based Nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 2, p. 431-440, 2005.

KAEMPFER, D.; THOMANN, R. & MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. **Polymer**, v. 43, p. 2909-2916, 2002.

KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents f ornatural fibre composites. **Composites: Part A** v. 35, p. 357-362, 2004.

KIM, J.; LEE, J. S. & LEE J. W. Structure and non-linear dynamics of polypropylene layered organoclay nanocompósito. In: Anais do 13° Congresso Internacional de Reologia, p. 33-35, Cambridge, UK, 2000.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO-FILHO, A. C. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila montmorilonita/LLDPE e com hexaniobato de potássio/LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, artigo online: http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.052 , p. 302-306, 2013.

KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites, Introduction**. Lulea Tekniska Universite,1999.

KORSWITZ, J. I. **Concise Encyclopedia of Polymer Science and Enginnering**, John Wiley & Sons, 1990.

KROSSCHW, T. J. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, John-Wiley & Sons, 1990.

LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries**, New York, Marcel Deker, 1993.

LEE, J. H.; JUNG, D.; HONG, C. E.; RHEE, K. Y.; ADVANI, S. G. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. **Composites Science and Technology**, v.65, p. 1996, 2005.

LEITE, I. F.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L. & SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, p. 563-569, 2010.

LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**. Dissertação de Mestrado, UFPA, 1999.

LIANG, G.; XU, J.; BAO, S.; XU, W. Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, p. 3974–3980, 2004.

LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocompósitos. **Chemistry of Materials**, v.14, p.1839-1844, 2002.

LOTTI, C.; ISAAC, C.S.; BRANCIFORTI, M.C.; ALVES, R.M.V.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R.E.S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1346-1357, 2008.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. **Argila Bentonita.** Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2, p. 239-253, 2008 (Boletim técnico CETEM).

MA, J.; XU, J.; REN, J. H.; YU, Z. Z.; MAI, Y. W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 4619-4624, 2003.

MADEJOVÁ, J. Techniques in clay mineral studies, **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.

MAGLIO, G.; PALUMBO, R. - The role of interfacial agents in polymer blends. Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties. New York, **Plenum Press**, v.2, p. 41, 1984.

MARKARIAN, J. **Plastics Additives & Compounding**, New York, John Wiley, 2005.

MARINI, J.; BRANCIFORTI, M.C.; ALVES, R.M.V.; BRETAS, R.E.S.; Effect of EVA as Compatibilizer on the Mechanical Properties, Permeability Characteristics, Lamellae Orientation, and Long Period of Blow Films of HDPE/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3340-3350, 2010.

MAZUMDAR, S. K., **Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering**, New York, John Wiley, 2002.

MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; ARIMATEIA, R. R. Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica: O efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico da mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 302-306, 2008.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Application of mean-field model of polymer melt intercalation in organo-silicates for nanocompósitos, **Journal Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 387-389, 2005.

MICHAELI, W. **Tecnologia dos Plásticos**, São Paulo, Edgard Blücher, 1995.

MIGNONI, M. L. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.

MOHD I.Z.A., AMINULLAH A., ISMAIL H., ROZMAN H.D. Effect of silane-based coupling agents and acrylic acid based compatibilizers on mechanical properties of oil palm empty fruit bunch filled high-density polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 2189-2203, 1998.

MORALES, R. A.; CRUZ, M. V. C.; PERES, L.; ITO, N. E. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 39-45, 2010.

MORELLI, C. F.; RUVOLO, F. A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction: A comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329-1338, 2003.

MSPC, disponível em: http://www.mspc.eng.br. Acessado em 02 de Julho de 2013.

MUBARAK, Y., HARKIN-JONES, E., MARTIN, P.J., AHMAD, M. **SPE/ANTEC Proceedings**, Taylor & Francis, 1999.

MULCAHY, D. E. **Plastics handbook**. Mcgraw-Hill, New York, 1994.

MYERS G.E., CHAHYADI I.S., COBERLY C.A., ERMER D.S. Int. Wood flour/polypropylene composite: Influence of maleated polypropylene and process and composition variables on mechanical properties. **Journal Polymer Materials**, p. 15-21, 1991.

NANOCOR, disponível em: http://www.nanocor.br. Acessado em 22 de Maio de 2013.

NAZARENKO S.; MENEGHETTI P.; JULMON P.; OLSONB. G.; QUTUBUDDIN S.; Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation. **Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 45, n. 13, p. 1733-1753, 2007.

NYAMBO, C., SONGTIPYA, PONUSA, MANIAS, E., JIMENEZ-GASCO, M. M., Wilkie, C. A.. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 4827, 2008.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**, New York, John Wiley, 2004.

OLIVEIRA, M. L. **Bentonita**, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasília, p. 41-42, 2004, (Boletim técnico).

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.

PASSADOR F. R; TRAVAIN D. R., BACKES E. H., RUVOLO A. C. F.; PESSAN L. A. HDPE/LLDPE Blend-based Nanocomposites – Part II: Evaluation of Thermal, optical and Transport properties. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 748-757, 2013.

PASSOS, E. S. **O papel das exportações nas estratégias competitivas da indústria de resinas termoplásticas. O caso dos policarbonatos no Brasil S. A.** Dissertação de Mestrado, UFBA, 2007.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposite. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D.. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PESSAN, A. L.; RUVOLO, F. A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

PHAM K.N.; FULLSTON D.; CRENTSIL K. S. Surface modification for stability of nano-sized silica colloids. **Journal of colloid and interface science**, v.31, p. 123-127, 2007.

PICARD, M. D. Portrait of a pioneer geologist in Wyoming. **Rocky Mountain Geo**, v. 46, p. 101-109, 2011.

PIE, disponível em http://pieweb.plasteurope.com. Acesso em 15 de Junho de 2013.

PORTER, D.; METCALFE, E.; THOMAS, M. J. K. Nanocomposite fire retardants. **Fire and Materials**, v.24, p. 45-52, 2000.

RAJ R.G., KOKTA B.V., GROLEAU G., DANEAULT C. The influence of coupling agents on mechanical properties of composites containing cellulosic fillers. **Polymer PlasticThecnology Engineering**, v. 29, nº 4, p. 339, 1990.

ROMAN, A. **Transformação do polietileno**. Editora Triunfo, Rio de Janeiro, 1997.

SAHU B.; PUGAZHENTHI G.. Properties of polystyrene/organically modified layereddouble hydroxide nanocomposites synthesized bysolvent blending method. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, p. 2485-2495, 2011.

SANTOS K. S.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO M. A. S.; MAULER R. S. Polyolefin-based nanocomposite: The effect of organoclay modifier. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2519-2531, 2008.

SARANTOPÓULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M. & PADULA, M. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades. **CETEA/ITAL**, Campinas, 2002.

SILVA, E. M.; COUTINHO, M. G. F.; COSTA, R. B.; CARVALHO, L. H. Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/Bentonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 23, p. 108-114, 2013.

SOUZA S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, São Paulo, Edgard Blucher, 1975.

TEDESCO, A. **Dossiê técnico: Nanotecnologia em compósitos poliméricos. Centro tecnológico de polímeros**, Rio Grande do Sul, 2007 (Boletim técnico CETPO do SENAI).

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.

TIM, A., OSSWALD, E., BAUR, D., BRINKMANN, S., OBERBACH, K., **International Plastics Handbook – The Resource Plastics Engineers**. Munique: Hanser, 1983.

THOMAS, S.; GROENINCKS, G. Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA. **Polymer**, v. 40, p. 5799, 1999.

TJONG, S.C. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, **Materials Science and Engineering**, v. 53 p. 73–197, 2006.

TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico-químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo.** Dissertação de Mestrado, PUC-RIO, 2002.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**, Sew, Rapra Technology, 2004.

VALADARES, L. F. **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2005.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. **Macromolecules**, v. 30, p. 8000-8009, 1997.

WANG, Y.; YEH, F.C.; LAI, S.M.; CHAN, H.C., SHEN H.F. Effectiveness of Functionalized Polyolefins as Compatibilizers for Polyethylene/Wood Flour Composites, **Polymer Engineering And Science**, v. 43, n. 4, p. 933-945, 2003.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. Dissertação de Mestrado, UFPA, 2002.

WILLIGE, R. W. G. **Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials**. PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2002.

Wilkinson A. N.; Ryan A. J. **Polymer Processing and Structure Development**, Kluwer Academic Publishers, 1999.

XANTHOS, M. **Compatibilizers: mechanisms and theory, in: I. Manas-Zlocwover, (ed) Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice**. Hanser, Munich, 2009.

YOUNG, R.J. **Introduction to Polymers**, London, Chapman & Hall, 1990.

YANG H. M.; SONG, YI. HU; X. B.; ZHENG Q. Preparation of exfoliated lowdensity polyethylene/montmorillonite nanocomposites though melt extrusion. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 22, p. 383-387, 2006.

YUAN Q.; MISRA, R.D.K. Inpact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocompósitos. **Polymer**, v.47, 4421-4433, 2006.

ZHANG, X.; LAI, E. S. M.; MARTIN-ARANDA, R.; YEUNG, K. L. An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, p. 109-118, 2004.

ZENG, Q.H.; YU, A.B.; LU, G.Q.; PAUL, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 1574-1592, 2005.

ANEXOS

ANEXO A: Ficha técnica da argila Cloisite 20a

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / ROCKWOOD ADDITIVES

PRODUCT BULLETIN/CLOISITE®

WWW.CLOISITE.COM

Southern Clay Products, Inc.
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Phone: 800-324-2891
Fax: 830-672-1903
www.scprod.com

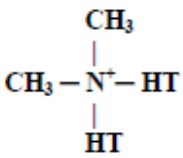
Cloisite® 20A
Typical Physical Properties Bulletin

Description:
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

Designed Used:
Cloisite® 20A is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µ	6µ	13µ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft^3	Packed Bulk, lbs/ft^3	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: d_{001} = 24.2Å

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

ANEXO B: GTR, P, S e D

A solubilidade de um gás em um sólido é regida pela lei de Henry:

$$c = Sp$$

onde *c* é a concentração do soluto no sólido (massa ou moles por unidade de volume) em equilíbrio com o gás à pressão *p.* A constante da lei de Henry *S*, que depende da temperatura, é a *solubilidade* do gás no sólido. A lei de Henry é geralmente válida para sistemas pouco solúveis, como é o caso dos gases simples em materiais poliméricos.

A quantidade de gás dissolvida é usualmente expressa como o volume do gás, medido em condições padrão de temperatura e pressão (STP): 0°C (273 K) e 1 atm (1,013 bar), se o gás se comportasse nessas condições como um gás ideal. Isto é:

$$S = \frac{V_{gas}(STP)}{p_{gas} \times V_{pol}}$$

As unidades correspondentes são usualmente escritas, por exemplo, como cm^3(STP)/cm^3bar. As unidades "cm^3(STP)" não são realmente unidades de volume, mas de quantidade de matéria, diretamente proporcionais ao número de moles: 1 cm^3(STP) = (1/22.414) moles; V_m = 22.414 cm^3/mol é o volume molar normal (isto é, em condições STO) de um gás ideal.

A difusão do gás dissolvido no polímero é regida pela lei de Fick:

$$N = D\nabla c$$

onde *N* é o fluxo do soluto (massa ou moles por unidade de tempo e de área normal à direção da fluxo) e ∇c é gradiente de concentração (concentração por unidade de comprimento). A constante de proporcionalidade *D*, que depende da temperatura, é a difusividade do gás no sólido. A lei de Fick como expressa é geralmente válida para sistemas pouco solúveis, como é o caso dos gases simples em materiais poliméricos. A difusividade é usualmente expressa em cm^2/s.

O "fluxo de gás" (*gas transmission rate*, GTR) de um gás simples através de um filme polimérico é definido nas normas correspondentes (ISO e ASTM) como a quantidade de gás, expressa em cm^3 (SPT) que permea na unidade de tempo através de filme de área superficial unitária, sob efeito de uma diferença de pressão unitária entre as duas faces do filme. Isto é:

$$GTR = \frac{V_{gas}(STP)}{t \times A_{filme} \times \Delta p_{gas}}$$

O "fluxo de gás" é usualmente expresso em unidades de cm^3(STP)/cm^2·h·bar. O "fluxo de gás" é inversamente proporcional à espessura do filme *h*:

$$GTR = \frac{P}{h}$$

A constante de proporcionalidade *P*, que depende da temperatura, é a *permeabilidade* do gás no material. Portanto:

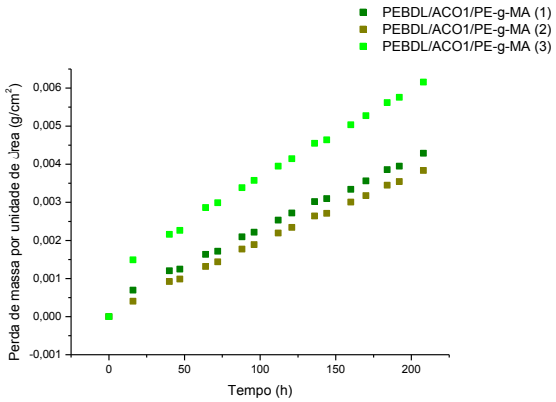
$$P = GTR \times h = \frac{V_{gas}(STP) \times h}{t \times A_{filme} \times \Delta p_{gas}}$$

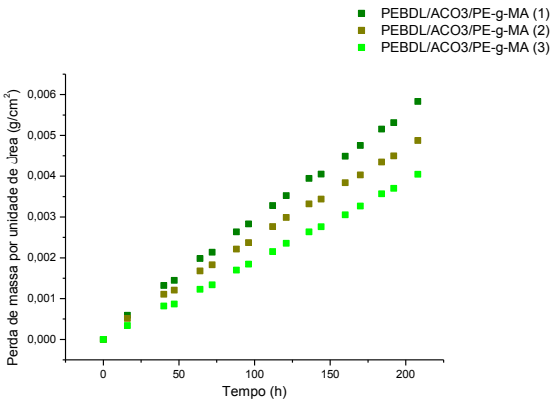
As unidades usuais de permeabilidade são cm^3(STP)/cm·h·bar, mas muitas outras unidades são ocasionalmente utilizadas na literatura.

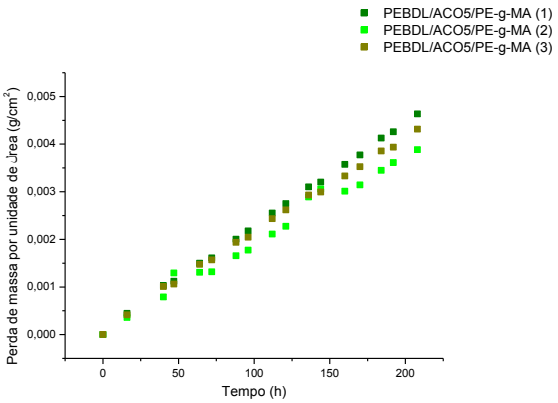
A permeabilidade está relacionada com a solubilidade e a difusividade do gás no polímero pela simples expressão:

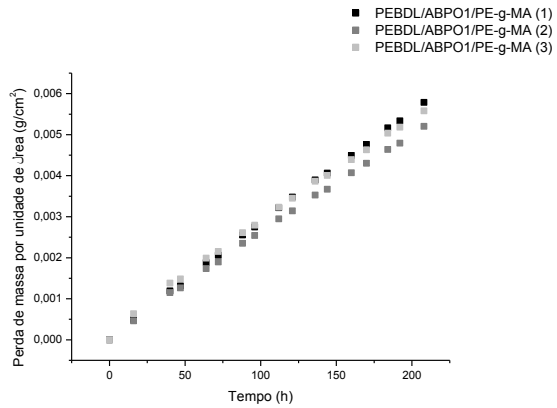
$$P = S \times D$$

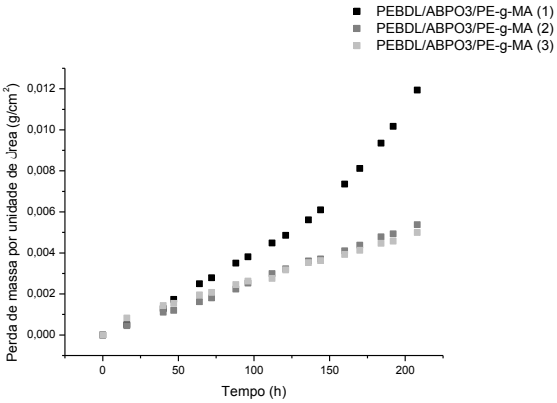
ANEXO C: Gráficos da perda de massa por unidade de área dos filmes, obtidos do ensaio de permeabilidade ao vapor de água.

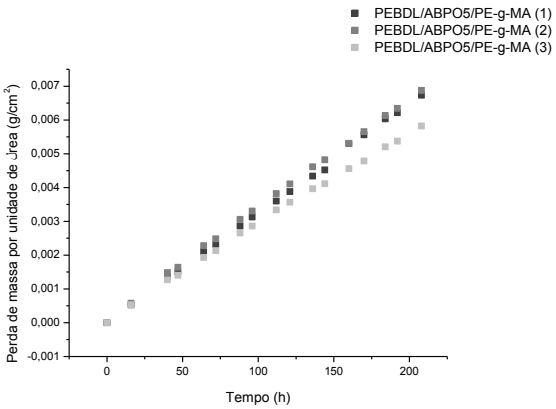


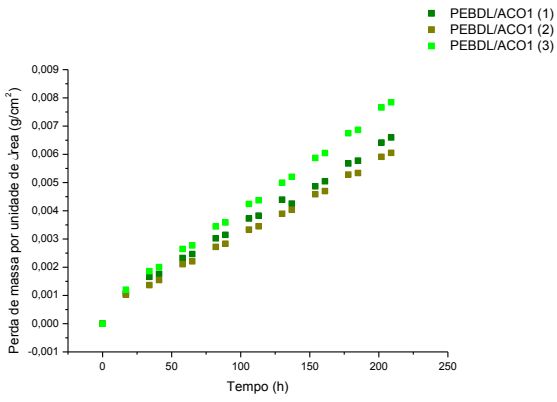


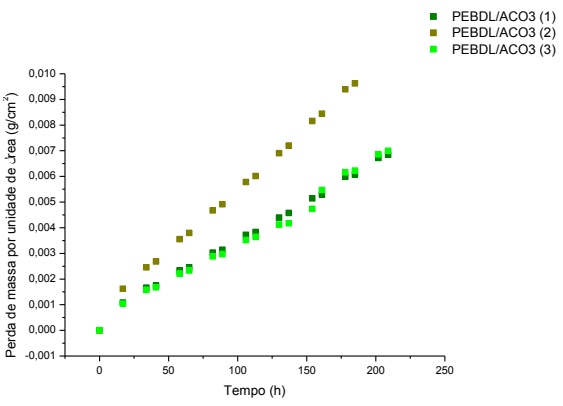


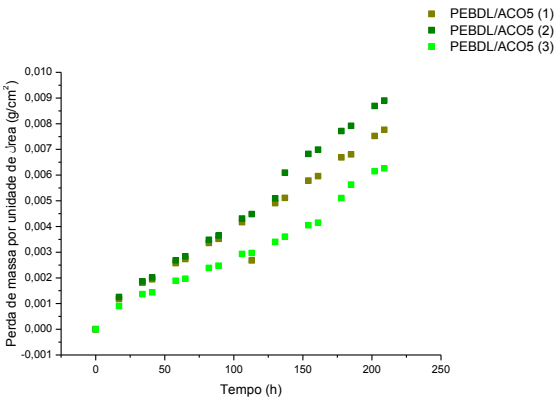


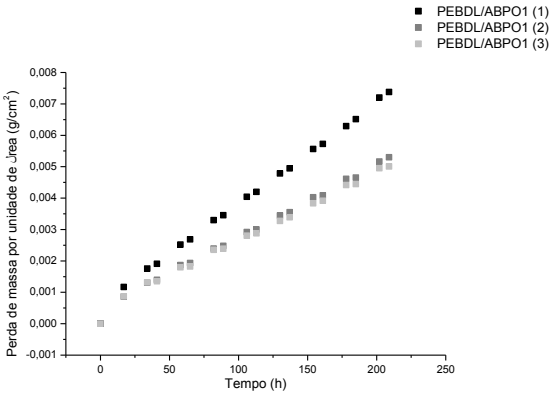


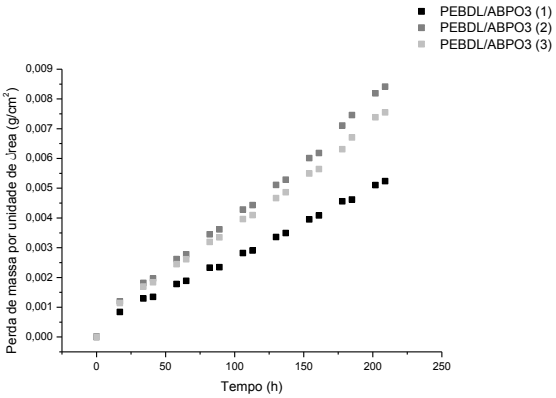


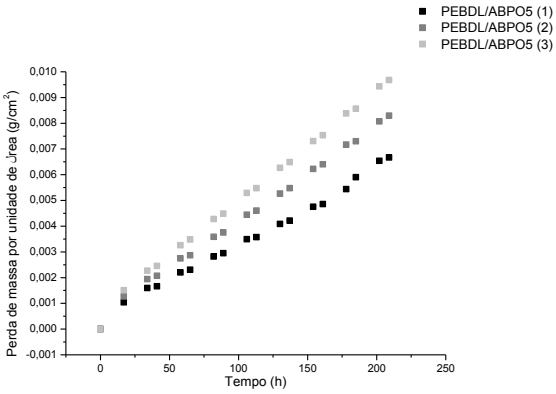


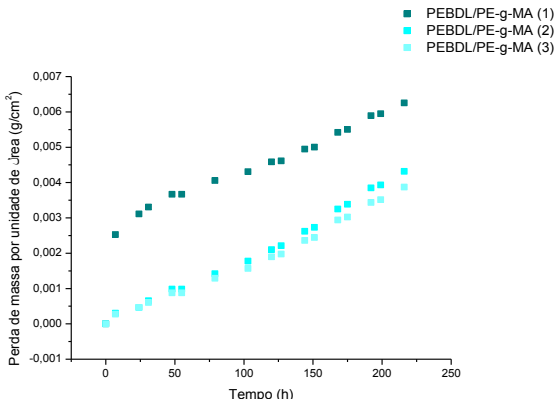



PEBDL/ACO5 (1)
PEBDL/ACO5 (2)
PEBDL/ACO5 (3)
Perda de massa por unidade de área (g/cm²)
Tempo (h)


PEBDL/ABPO1 (1)
PEBDL/ABPO1 (2)
PEBDL/ABPO1 (3)
Perda de massa por unidade de área (g/cm²)
Tempo (h)


PEBDL/ABPO3 (1)
PEBDL/ABPO3 (2)
PEBDL/ABPO3 (3)
Perda de massa por unidade de área (g/cm²)
Tempo (h)


PEBDL/ABPO5 (1)
PEBDL/ABPO5 (2)
PEBDL/ABPO5 (3)
Perda de massa por unidade de área (g/cm²)
Tempo (h)


PEBDL/PE-g-MA (1)
PEBDL/PE-g-MA (2)
PEBDL/PE-g-MA (3)
Perda de massa por unidade de área (g/cm²)
Tempo (h)

ANEXO D: Ensaios de tração dos sistemas processados na forma de filmes planos:

Filme de PEBDL puro:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **27/10/2015** Hora: **08:20:19** Trabalho nº **0009**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **27/10/2015** Hora: **10:26:24** Trabalho nº **0010**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ACO1:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **13/10/2015** Hora: **09:47:14** Trabalho nº **0003**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ACO3:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 20** Extensômetro: - Data: **16/10/2015** Hora: **09:42:58** Trabalho nº **0006**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ACO5:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **27/10/2015** Hora: **15:55:56** Trabalho nº **0012**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ACO1/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **01/01/2006** Hora: **01:07:03** Trabalho nº **0007**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ACO3/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

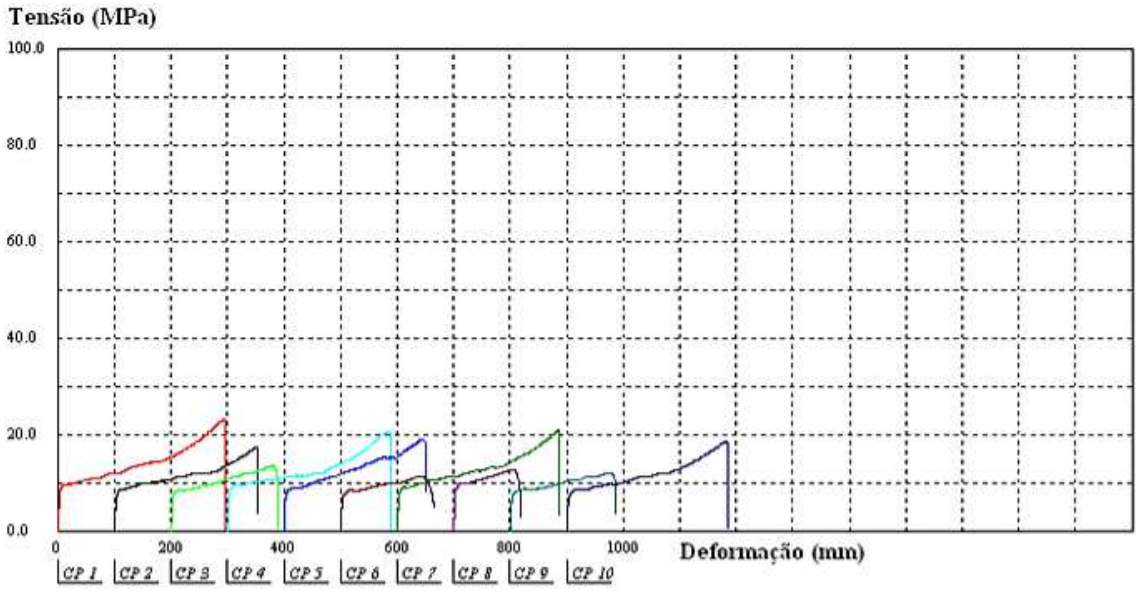
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **16/10/2015** Hora: **16:00:31** Trabalho nº **0008**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>Material: **Filme** Identificação: **CP3** Operador: **Eduardo**

Corpo de Prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Força Máxima (kgf)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Força no Escoamento (kgf)	Tensão no Escoamento (MPa)
CP 1	10.00	0.05	1.19	23.31	591.24	77.89	0.52	10.16
CP 2	10.00	0.04	0.71	17.36	507.23	176.76	0.38	9.22
CP 3	10.00	0.05	0.70	13.67	378.23	191.06	0.44	8.63
CP 4	10.00	0.05	1.06	20.83	578.30	176.43	0.49	9.70
CP 5	10.00	0.04	0.78	19.07	501.66	69.54	0.37	9.17
CP 6	10.00	0.04	0.47	11.56	*	49.37	0.35	8.59
CP 7	10.00	0.05	1.08	21.16	574.08	67.44	0.49	9.52
CP 8	10.00	0.03	0.39	12.65	*	199.77	0.31	10.25
CP 9	10.00	0.03	0.37	12.15	*	38.34	0.27	8.98
CP 10	10.00	0.05	0.95	18.67	570.39	125.19	0.45	8.87
Número CPs	10	10	10	10	7	10	10	10
Média	10.00	0.04300	0.7695	17.04	528.7	117.2	0.4079	9.308
Mediana	10.00	0.04500	0.7429	18.01	570.4	101.5	0.4080	9.193
Desv.Padrão	0.0000	0.008233	0.2967	4.244	75.28	63.69	0.08212	0.5876
Coef.Var.(%)	0.0000	19.15	38.57	24.90	14.24	54.35	20.13	6.313
Mínimo	10.00	0.03000	0.3717	11.56	378.2	38.34	0.2747	8.590
Máximo	10.00	0.05000	1.188	23.31	591.2	199.8	0.5178	10.25



Filme PEBDL/ACO5/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

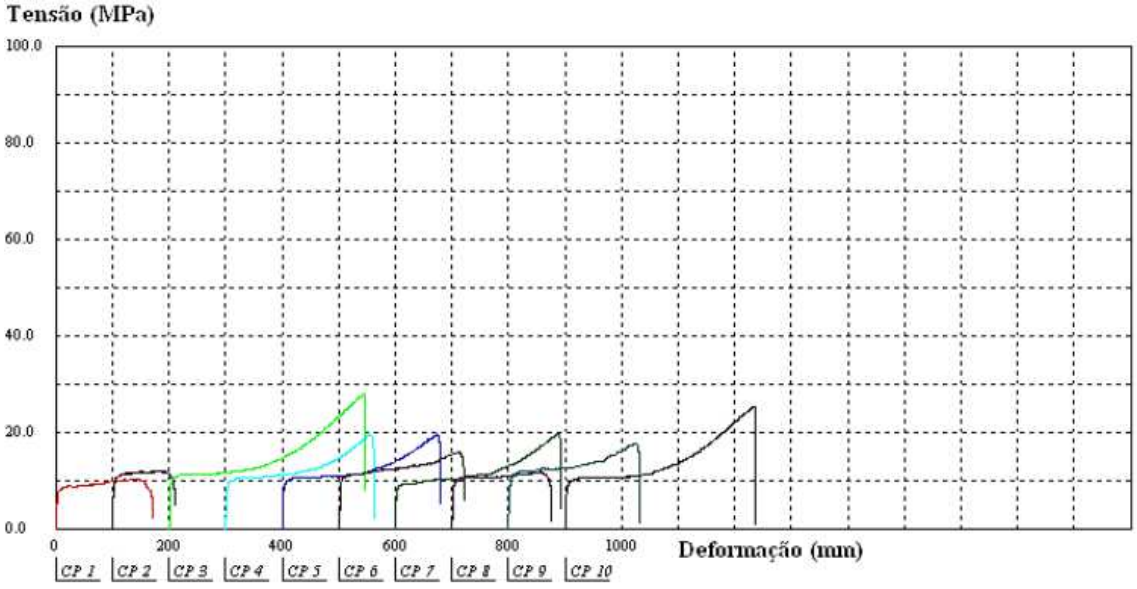
Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **27/10/2015** Hora: **14:49:52** Trabalho nº **0011**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>Material: **Filme** Identificação: **CP5** Operador: **Eduardo**

Corpo de Prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Força Máxima (kgf)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Força no Escoamento (kgf)	Tensão no Escoamento (MPa)
CP 1	10.00	0.03	0.32	10.44	*	224.55	0.28	9.00
CP 2	10.00	0.04	0.49	11.92	*	270.06	0.48	11.67
CP 3	10.00	0.04	1.15	28.18	692.37	105.91	0.47	11.45
CP 4	10.00	0.03	0.60	19.62	527.64	204.46	0.33	10.76
CP 5	10.00	0.04	0.80	19.68	557.74	101.77	0.44	10.73
CP 6	10.00	0.03	0.49	15.97	*	145.41	0.35	11.48
CP 7	10.00	0.04	0.81	19.84	584.71	118.20	0.39	9.58
CP 8	10.00	0.04	0.49	11.90	353.98	230.25	0.45	10.98
CP 9	10.00	0.03	0.55	17.84	462.96	235.06	0.37	12.03
CP 10	10.00	0.04	1.03	25.28	676.05	180.84	0.44	10.71
Número CPs	10	10	10	10	7	10	10	10
Média	10.00	0.03600	0.6718	18.07	550.8	181.6	0.3980	10.84
Mediana	10.00	0.04000	0.5729	18.73	557.7	192.6	0.4139	10.87
Desv.Padrão	0.0000	0.005164	0.2670	5.782	118.3	60.41	0.06616	0.9367
Coef.Var.(%)	0.0000	14.34	39.73	32.00	21.47	33.26	16.62	8.641
Mínimo	10.00	0.03000	0.3195	10.44	354.0	101.8	0.2754	9.004
Máximo	10.00	0.04000	1.149	28.18	692.4	270.1	0.4760	12.03



Filme PEBDL/ABPO1:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **03/11/2015** Hora: **09:29:08** Trabalho nº **0021**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ABPO3:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **03/11/2015** Hora: **08:20:19** Trabalho nº **0020**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ABPO5:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic** – Célula: **Trd 20** Extensômetro: – Data: **03/11/2015** Hora: **15:21:36** Trabalho nº **0023**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ABPO1/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 20** Extensômetro: - Data: **10/11/2015** Hora: **08:24:29** Trabalho nº **0036**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ABPO3/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 20** Extensômetro: - Data: **10/11/2015** Hora: **10:20:08** Trabalho nº **0037**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>>>

Filme PEBDL/ABPO5/PE-g-MA:

EMIC

Teste de Tração em Filme Plástico

Relatório de Ensaio

Máquina: **Emic -** Célula: **Trd 20** Extensômetro: - Data: **10/11/2015** Hora: **11:40:11** Trabalho nº **0038**

Programa: **Tesc versão 3.04** Método de Ensaio: **Tração filme**

Ident. Amostra: >>Material: **Filme** Identificação: **BP5** Operador: **Eduardo**

Corpo de Prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Força Máxima (kgf)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Força no Escoamento (kgf)	Tensão no Escoamento (MPa)
CP 1	10.00	0.06	0.82	13.42	543.22	94.42	0.35	5.74
CP 2	10.00	0.06	0.30	4.85	*	118.47	0.30	4.85
CP 3	10.00	0.06	1.03	16.84	634.43	90.92	0.33	5.45
CP 4	10.00	0.07	0.95	13.24	572.42	58.80	0.44	6.12
CP 5	10.00	0.05	0.95	18.60	605.37	89.17	0.36	7.10
CP 6	10.00	0.07	1.25	17.50	604.96	126.81	0.56	7.80
CP 7	10.00	0.06	1.11	18.07	654.53	69.41	0.37	6.09
CP 8	10.00	0.06	1.01	16.54	606.17	99.99	0.43	7.08
CP 9	10.00	0.06	0.33	5.44	*	89.22	0.33	5.44
CP 10	10.00	0.06	0.96	15.69	604.50	82.99	0.42	6.82
Número CPs	10	10	10	10	8	10	10	10
Média	10.00	0.06100	0.8702	14.02	603.2	92.02	0.3893	6.249
Mediana	10.00	0.06000	0.9541	16.12	605.2	90.07	0.3672	6.104
Desv.Padrão	0.0000	0.005676	0.3136	5.003	34.17	20.26	0.07484	0.9255
Coef.Var.(%)	0.0000	9.306	36.03	35.69	5.665	22.01	19.22	14.81
Mínimo	10.00	0.05000	0.2967	4.850	543.2	58.80	0.2967	4.850
Máximo	10.00	0.07000	1.249	18.60	654.5	126.8	0.5568	7.800