

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA
DENSIDADE (LLDPE)/ARGILA MONTMORILONITA:
PROCESSAMENTO, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES.**

Daniel Komatsu*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho

* Bolsista CNPq

São Carlos, 2013.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

K81np

Komatsu, Daniel.

Nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)/argila montmorilonita : processamento, morfologia e propriedades / Daniel Komatsu. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

166 f.

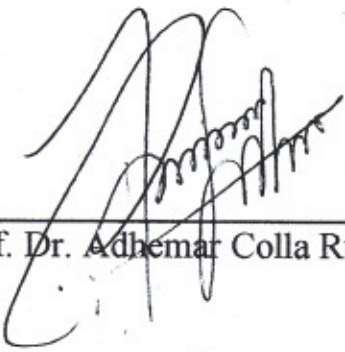
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Polietileno linear de baixa densidade. 4. Argila organofílica. 5. Estrutura. 6. Propriedades. I. Título.


CDD: 547.7 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

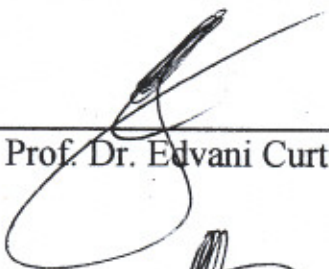
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Daniel Komatsu**, realizada em 25 de junho de 2013:*



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho




Prof. Dr. Marco Aurelio De Paoli



Prof. Dr. Edvani Curti Muniz



Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan



Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Mário e Shigueko,
Ao meu irmão Felipe,
À minha tia Hatsue,
Por todo o amor, apoio, ensinamentos, incentivo.
À Maira pelo amor, incentivo, ajuda.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

Aos meus pais, Mário e Shigueko, pelo apoio, carinho, amor, compreensão, ensinamento;

Ao meu irmão Felipe pelo amor, carinho, ajuda;

À minha tia Hatsue que sempre me ajudou em todos os momentos. E a toda a minha família;

À minha namorada Maira pelo amor, incentivo, ajuda, paciência;

Ao professor Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho pelos ensinamentos, confiança, apoio, auxílio, mas especialmente pela amizade e dedicação a este trabalho em todos os momentos;

Ao professor Dr. Caio Márcio Paranhos pela ajuda e discussão no trabalho. E, além disso, pela amizade e convívio ao longo desse tempo;

Ao professor Dr. Luiz Antonio Pessan por disponibilizar a estrutura do DEMa/UFSCar para a realização deste trabalho;

Ao professor Dr. Edson Roberto Leite do DQ-(LIEC)/UFSCar por disponibilizar os equipamentos de MET e de SAXS para a realização das medidas deste trabalho;

Ao Ricardo Henrique Gonçalves pela realização das medidas de SAXS e MET;

Ao professor Dr. Tiago Venâncio do DQ/UFSCar pela realização das medidas de RMN no estado sólido e a discussão dos resultados;

À Dra. Ana Catarina Gomes, à Dra. Lidiane Cristina Costa e ao Dr. Fábio Roberto Passador pela ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos técnicos Lourival, Osvaldo e Fernando do DEMa/UFSCar pela colaboração;

A todos os amigos de São Carlos e em especial aos que moraram comigo, pela amizade, convivência, companheirismo;

À Dra. Elsa Machado Valim Sampaio pela convivência e ajuda no trabalho;

À Dra. Harumi Otaguro pela amizade, convivência, ajuda e discussão do trabalho;

A todos os integrantes do laboratório de Processamento e Propriedades em Polímeros;

A todos os funcionários do Departamento de Química da UFSCar;

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa/UFSCar;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

E a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho o meu muito OBRIGADO.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Atividade da mistura CH ₂ Cl ₂ /Hexano
Abs _{Rel}	Absorbância relativa
ATR	Reflectância Total Atenuada
CTC	Capacidade de troca de cátions da argila montmorilonita
CPMAS	Técnica de polarização cruzada com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico
DMTA	Análise térmica dinâmico mecânica
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo de Young
E'	Módulo elástico ou módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda ou módulo de dissipação viscosa
E _a	Energia de ativação de Arrhenius
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
LLDPE-g-MA	Polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maléico
L/d	Razão de aspecto da argila
MFI	Índice de fluidez do fundido
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMT	Argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A)
q	Vetor espalhamento
Rg _{Large}	Raio de giro Large
Rg _{Small}	Raio de giro Small
RMN	Ressonância magnética nuclear no estado sólido
S	Parâmetro de ordem
SAXS	Espalhamento de raios-X em baixo ângulo
Tanδ	Tangente de perda ou amortecimento mecânico
TGA	Análise termogravimétrica
T ₁ H	Tempo de relaxação das cadeias poliméricas
T _c	Tempo de correlação
Δ _f H	Variação da Entalpia de fusão

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Estrutura química dos filosilicatos trifórmicos (2:1) mais comuns.....	6
TABELA 4.1 - Propriedades da argila Montmorilonita organofílica Cloisite 20A.....	23
TABELA 5.1 - Valores dos espaçamentos interlamelares dos nanocompósitos e da argila montmorilonita.	42
TABELA 5.2 - Valores da cristalinidade para as amostras de LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.	44
TABELA 5.3 - Valores dos raios de giro large ($R_{g\text{LARGE}}$) e small ($R_{g\text{SMALL}}$) do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.	46
TABELA 5.4 - Valores para o teor real de resíduo inorgânico presente nos nanocompósitos obtidos através das curvas termogravimétricas.....	58
TABELA 5.5 - Valores obtidos da temperatura de degradação térmica em 5% de perda de massa das amostras.	60
TABELA 5.6 - Valores das energias de ativação de Arrhenius.....	62
TABELA 5.7 - Dados obtidos a partir da curva de dsc para as amostras de LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.	65
TABELA 5.8 - Parâmetros obtidos através do ensaio mecânico de tração para as amostras de LLDPE e para os nanocompósitos LLDPE/MMT.	66
TABELA 5.9 - Valores do módulo de armazenamento do LLDPE e dos nanocompósitos para as temperaturas de -50°C e 25°C.....	73
TABELA 5.10 - Valores da temperatura dos picos das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos.	74
TABELA 5.11 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT retirados na região localizada entre -55 a -20°C (T_g) e próximo a 50°C (T_α).	76
TABELA 5.12 – Valores da capacidade de amortecimento LLDPE e os nanocompósitos.	78
TABELA 5.13 - Valores dos diâmetros cinéticos das moléculas dos gases utilizando os raios de van der Waals calculados utilizando a equação 22.	82
TABELA 5.14 - Valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}), ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) e ao vapor de água (P_{H_2O}) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.	84
TABELA 5.15 - Valores da permesletividade (P_{CO_2}/P_{O_2}).	86
TABELA 5.16 - Valores dos raios de giro das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.....	97
TABELA 5.17 - Valores obtidos para a temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos não envelhecidos e envelhecidos em água em 5,0% de perda de massa.....	101
TABELA 5.18 - Comparação dos valores das temperaturas das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C.	103

TABELA 5.19 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ do LLDPE e dos nanocompósitos retirados na região localizada entre -55 A -20°C para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água a 30°C.....	106
TABELA 5.20 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ tomados na região localizada em torno de 50°C para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água a 30°C.....	106
TABELA 5.21 - Valores do espaçamento interlamelar (d) das amostras com e sem envelhecimento.	112
TABELA 5.22 - Valores dos raios de giro do LLDPE e dos nanocompósitos.	117
TABELA 5.23 - Valores das taxas de redução do tempo de relaxação (T_1H) para as amostras.....	121
TABELA 6.1 - Dados comparativos entre os resultados estruturais obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.	133
TABELA 6.2 - Dados comparativos entre os valores da propriedade mecânica obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.....	134
TABELA 6.3 - Dados comparativos entre os valores da propriedade térmica obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.....	135
TABELA 6.4 - Dados comparativos entre os valores da propriedade de transporte para pequenas moléculas obtidos na tese com os apresentados na literatura científica. ...	137

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Estrutura do argilomineral pertencente à família dos filosilicatos 2:1.....	7
FIGURA 2.2 - Classificação das nanocargas em relação a sua estrutura.....	8
FIGURA 2.3 - Ilustração das diferentes formas estruturais geradas na interação da argila com a matriz polimérica.	10
FIGURA 2.4 - Ilustração do processo de troca de cátions presentes na região interlamelar da argila com sal de amônio quaternário.	12
FIGURA 4.1 - Estrutura do surfactante utilizado na modificação orgânica da argila montmorilonita Cloisite 20A.	23
FIGURA 4.2 - Ilustração das roscas utilizadas na extrusão dos nanocompósitos com os respectivos perfis de temperatura utilizados.....	25
FIGURA 4.3 - Ilustração das possíveis informações sobre a estrutura dos materiais e as possíveis técnicas a serem utilizadas para a caracterização.	28
FIGURA 4.4 - Representação esquemática da sequência de pulso utilizada para a determinação do T_1H	30
FIGURA 4.5 - Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor de água. os números no desenho indicam: 1) – espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico; 2) – anéis de vedação de borracha; 3) – anel de alumínio; 4) – tampa do copo de Payne.	31
FIGURA 4.6 - Ilustração da célula de permeação ao gás oxigênio.	33
FIGURA 4.7 - Ilustração da célula de permeação ao gás dióxido de carbono.	34
Figura 5.1 - Curvas de DRX da argila montmorilonita (MMT) e dos nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita, com 2θ de 0 a 9°	41
FIGURA 5.2 - Curvas de DRX do LLDPE e dos nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita, com 2θ de 10 a 30°	43
FIGURA 5.3 – Duplo logaritmo da $I(q)$ em função do vetor de espalhamento (q) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.....	44
FIGURA 5.4 - $\ln I(q)$ em função do vetor de espalhamento ao quadrado (q^2) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.....	46
FIGURA 5.5 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila.....	48
FIGURA 5.6 - Imagens de MEV/FEG dos nanocompósitos. a barra dimensional das Figuras 3(a), 3(b), 3(d), 3(e) e 3(d) valem $2\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, respectivamente.	50
FIGURA 5.7 - Imagens de MET dos nanocompósitos.....	52
FIGURA 5.8 – Histograma da razão de aspecto dos tactóides de argila montmorilonita na matriz do LLDPE.	53
FIGURA 5.9 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de LLDPE.	54
FIGURA 5.10 - Espectro de absorção na região do infravermelho comparativo entre as amostras de LLDPE e LLDPE-g-MA.	55

FIGURA 5.11 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos LLDPE/MMT ampliado na região entre 1500-2100 cm^{-1}	56
FIGURA 5.12 - Absorbância relativa em função da porcentagem de argila para os nanocompósitos e para o LLDPE-g-MA.	57
FIGURA 5.13 - Curvas de TGA comparativa entre o LLDPE e os nanocompósitos.....	58
FIGURA 5.14 - Curvas de TGA comparativa entre o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT ampliadas com uma isopleta traçada em 5,0% de perda de massa ampliadas na região entre 400 a 470°C.	59
FIGURA 5.15 – Logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura.	61
FIGURA 5.16 - Energia de ativação (E_a) em função da porcentagem de degradação térmica das amostras.	62
FIGURA 5.17 - Variação da energia de ativação média em função da concentração de argila montmorilonita.	63
FIGURA 5.18 - Curvas de DSC para a amostra de LLDPE e para os nanocompósitos LLDPE/MMT.	64
FIGURA 5.19 - Módulo elástico em função da porcentagem de argila.....	66
FIGURA 5.20 - Módulo elástico em função da tenacidade para o LLDPE e os nanocompósitos.	67
FIGURA 5.21 - Módulo elástico em função dos valores dos raios de giro large ($R_{g\text{LARGE}}$) das amostras.	68
FIGURA 5.22 - Módulo elástico relativo em função da fração de volume de argila.....	70
FIGURA 5.23 - Tensão no escoamento relativa em função da fração de volume da argila.....	71
FIGURA 5.24 - Módulo de armazenamento (E') do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.	72
FIGURA 5.25 - Módulo de perda (E'') do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.	74
FIGURA 5.26 - Tangente de perda ($\tan\delta$) do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.	76
FIGURA 5.27 - Energia em função da porcentagem de argila das amostras obtido no teste de impacto Izod.	79
FIGURA 5.28 – Variação da massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.	83
FIGURA 5.29 - Variação de massa de água em função do tempo de ensaio.	83
FIGURA 5.30 - Coeficiente de permeabilidade relativa em função da quantidade de argila.....	85
FIGURA 5.31 - Permeabilidades relativa em função da porcentagem de argila obtida para o modelo de Bharadwaj (a), modelo de Fredrickson e Bicerano (b) e o modelo de Cussler-Aris (c).	88
FIGURA 5.32 - Ilustração mostra a definição da direção de orientação das lamelas de silicato no filme polimérico através dos três valores do parâmetro de ordem (S).....	89

FIGURA 5.33 - Permeabilidade relativa ao oxigênio variando os valores de L/d e o parâmetro de ordem (S) de acordo com o modelo proposto por Bharadwaj.	90
FIGURA 5.34 - Sorção da solução dicloro metano/hexano ($a=0,1$) em função da raiz quadrada do tempo.	91
FIGURA 5.35 - Coeficientes de difusão (D) em função da porcentagem de argila para uma mistura de CH_2Cl_2 /hexano com diferentes atividades.	92
FIGURA 5.36 - Resistência do filme polimérico ao processo de difusão das moléculas da mistura CH_2Cl_2 /hexano (fator de barreira) em função da concentração de argila montmorilonita.	95
FIGURA 5.37 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.	98
FIGURA 5.38 - Curvas de TGA comparativa entre os nanocompósitos LLDPE/MMT, não envelhecidos e envelhecidos em água, ampliadas com uma isopleta traçada em 5% de perda de massa ampliadas na região entre 400 a 470°C.....	100
FIGURA 5.39 - Valores das temperaturas de degradação térmica em 5,0% de perda de massa em função da quantidade de argila para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.....	101
FIGURA 5.40 - Módulo de perda (E'') dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C em função da temperatura.....	102
FIGURA 5.41 - Tangente de perda ($\tan\delta$) do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento (a) e envelhecidos em água a 30°C (b) com diferentes concentrações de argila montmorilonita em função da temperatura.	105
FIGURA 5.42 - Balanço entre módulo elástico em função da tenacidade em função da porcentagem de argila montmorilonita.	107
FIGURA 5.43 - Curvas de difração de raios-X da argila montmorilonita e dos nanocompósitos. (a) – argila montmorilonita, (b) - nano 1,5% MMT, (c) - nano 2,5% MMT, (d) - nano 5,0% MMT, (e) - nano 7,5% MMT.....	110
FIGURA 5.44 - Curvas de difração de raios-X para as amostras.....	112
FIGURA 5.45 - Espectros de ATR-FTIR comparativo entre as amostras com diferentes teores de argila montmorilonita envelhecidas em etanol, gasolina e sem envelhecimento.	114
FIGURA 5.46 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila.....	120
FIGURA 5.47 - Valores das concentrações de equilíbrio para os nanocompósitos envelhecidos em gasolina (a) e em etanol (b).....	123
FIGURA 5.48- Valores do coeficiente de difusão para os nanocompósitos envelhecidos em gasolina (a) e em etanol (b).....	124
FIGURA 5.49 - Valores do coeficiente de difusão e da cristalinidade em função da porcentagem de argila.....	125
FIGURA 5.50 - Razão entre os valores de permeabilidade do polímero puro com o dos nanocompósitos em função da porcentagem de argila, envelhecidos em dois ambientes diferentes.....	126

FIGURA 5.51 - Comparativo entre os valores dos módulos elásticos das amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina.....	127
FIGURA 5.52 - Balanço entre módulo elástico em função da tenacidade para as amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina.	130
FIGURA 5.53 - Comparativo entre as energias em função da porcentagem de argila das amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina obtidos no teste de impacto Izod.	131

RESUMO

NANOCOMPÓSITOS DE LLDPE/ARGILA MONTMORILONITA (CLOISITE 20A): PROCESSAMENTO, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES.

Os nanocompósitos poliméricos preenchidos com silicatos lamelares são materiais híbridos (orgânico-inorgânico) de grande interesse, tanto nas indústrias quanto nas universidades, uma vez que suas propriedades são geralmente superiores ao polímero puro. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita (Cloisite 20A) através da diluição de um concentrado contendo 20% de argila, em uma extrusora dupla rosca obtendo-se concentrações finais de 1,5%; 2,5%; 5,0%; 7,5% e 10,0% (m/m) de argila em massa, sendo utilizado o LLDPE-g-MA como compatibilizante na proporção de 2:1 com a argila montmorilonita. Com o auxílio das técnicas de caracterização estrutural foi possível observar que a argila apresenta uma boa distribuição nos nanocompósitos até 5,0% de argila e, além disso, nessas amostras a argila está dispersa na forma esfoliada e intercalada, prevalecendo à primeira forma. Nos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila observa-se que a distribuição e a dispersão são prejudicadas, coexistindo, nesse caso, a argila na forma intercalada e agregada (majoritariamente). Através das imagens de MET foi possível estimar a razão de aspecto da argila dispersa no nanocompósito e, nesse caso, o nanocompósito com 1,5% de argila apresentou um valor entre 10 e 12. Com o auxílio das técnicas de análise térmica foi possível, utilizando a análise termogravimétrica, observar que a argila aumentou a estabilidade térmica da matriz do LLDPE, sendo a concentração de 1,5% de argila a mais adequada para essa finalidade. O DSC mostrou que não há forte interação entre a argila e o LLDPE, pois não há deslocamento dos picos de fusão dos nanocompósitos em relação ao pico do LLDPE. A argila melhora, também, a propriedade mecânica dos nanocompósitos em relação ao LLDPE, sendo esse aumento próximo a 50% para o módulo elástico e próximo a 20% para a resistência ao impacto com 5,0% de argila. O ensaio de permeação a gases mostra que a argila melhora a propriedade de barreira desse material ao vapor de água, oxigênio e ao dióxido de carbono. Além disso, o ensaio de sorção mostra que a argila melhora, também, a propriedade de barreira as moléculas do dicloro metano. Por fim esses nanocompósitos foram expostos ao envelhecimento em água e combustíveis, sendo após esse período analisadas as suas propriedades e relacionadas com a sua estrutura pós-envelhecimento. Nesse caso, observa-se que o envelhecimento causa uma mudança na estrutura das amostras e isso reflete na propriedade final desse material polimérico (mecânica, térmica, transporte).

ABSTRACT

LLDPE/MONTMORILLONITE CLAY (CLOISITE 20A) NANOCOMPOSITES: PROCESSING, MORPHOLOGY AND PROPERTIES.

Polymer nanocomposites filled with lamellar silicates are considered hybrid materials (organic-inorganic) of great interest both in industry and the universities, since their properties are superior to neat polymer. In this work LLDPE/ montmorillonite clay (Cloisite 20A) nanocomposites were prepared by diluting a masterbatch (20%w/w) clay, on a twin-screw extruder to get final concentrations of 1.5%, 2.5%, 5.0 %, 7.5% and 10.0% clay, by using LLDPE-g-MA as compatibilizer in a 2:1 ratio with the montmorillonite clay. With the aid of the techniques for structural characterization, it was observed that the montmorillonite clay shows good distribution in the nanocomposite up to 5.0% clay and, moreover these samples clay are dispersed in intercalated and exfoliated (predominantly) forms. In nanocomposites 7.5 and 10.0% clay was observed that the distribution and dispersion are impaired, coexisting intercalated and aggregate clay form (predominantly). TEM images were used to estimate the aspect ratio of the dispersed clay in the nanocomposite. In this case, the nanocomposite with 1.5% clay showed value between 10 and 12. Using thermogravimetric analysis, it was possible to evaluate the thermal stability. In this case can be observed that the clay increased the thermal stability of the matrix of LLDPE with only 1.5% clay. DSC curves showed that there is no strong interaction between montmorillonite clay and LLDPE, since there is no displacement of the melting peaks of these nanocomposites compared to the peak of neat LLDPE. The clay improves also the mechanical properties of the nanocomposites relative to LLDPE and increase the modulus value around 50% and 20% for impact resistance with 5.0% montmorillonite clay. The gas permeation test shows that the montmorillonite clay improves the barrier property of LLDPE to water vapor, oxygen and carbon dioxide. In addition, the sorption test shows that the clay improves also the barrier property to dichloromethane molecules. Finally these montmorillonite clay nanocomposites were exposed to water and fuels aging and after this their properties were characterized and it was related to their structure after aging. In this case, it is observed that the aging process causes a change in its structure and it reflects the final property of polymeric material (mechanical, thermal, barrier).

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO.....	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. POLIOLEFINAS	3
2.2. ARGILA	6
2.3. NANOCOMPÓSITOS.....	7
2.4. COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE OS ARGILOMINERAIS E A MATRIZ POLIMÉRICA.....	10
2.4.1. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	13
3. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O TEMA NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINAS/ARGILA MONTMORILONITA.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. MATERIAIS.....	23
4.2. PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO	24
4.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DO NANOCOMPÓSITO	25
4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	25
4.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	25
4.4.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	26
4.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	27
4.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	27
4.4.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO (SAXS)	27
4.4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	29
4.4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
4.4.8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)	29
4.4.9. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	30
4.4.9.1. PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA.....	30
4.4.9.2. PERMEAÇÃO AO OXIGÊNIO.....	32
4.4.9.3. PERMEAÇÃO AO DIÓXIDO DE CARBONO	33
4.4.9.4. MODELOS DE PERMEABILIDADE EM NANOCOMPÓSITOS	34
4.4.9.5. SORÇÃO.....	35

4.4.10. PROPRIEDADE MECÂNICA	37
4.4.10.1. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	37
4.4.10.2. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DMTA).....	37
4.4.10.3. ENSAIO DE IMPACTO.....	38
4.4.11.1. ENVELHECIMENTO EM COMBUSTÍVEIS.....	39
4.4.11.2. ENVELHECIMENTO EM ÁGUA.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	41
5.2. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)	44
5.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)	47
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV/FEG).....	49
5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	51
5.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	54
5.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	57
5.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	64
5.9. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	66
5.10. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICO (DMTA)	72
5.11. ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO	79
5.12. PROPRIEDADE DE TRANSPORTE DE GASES.....	79
5.12.1. SIMULAÇÃO DOS MODELOS DE PERMEAÇÃO.....	87
5.13. SORÇÃO DA SOLUÇÃO DE DICLORO METANO (CH ₂ Cl ₂)/HEXANO	91
5.14. ENVELHECIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS DE LLDPE/ARGILA MONTMORILONITA	96
5.14.1. ENVELHECIMENTO EM ÁGUA DESTILADA.....	96
5.14.1.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN) ..	98
5.14.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	100
5.14.1.4. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICO.....	102
5.14.1.5. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	107
5.14.2. ENVELHECIMENTO EM COMBUSTÍVEIS.....	109
5.14.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	109

5.14.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	113
5.14.2.3. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)	116
5.14.2.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)	119
5.14.2.5. ENSAIO DE SORÇÃO DE COMBUSTÍVEIS	122
5.14.2.6. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	127
5.14.2.7. ENSAIO DE IMPACTO	131
6. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NA TESE E OS ENCONTRADOS NA LITERATURA.	133
7. CONCLUSÕES	139
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
APÊNDICE A.....	150
APÊNDICE B.....	154
APÊNDICE C.....	155
APÊNDICE D.....	156
APÊNDICE E.....	164

1. INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos integram uma classe de materiais os quais são denominados de materiais híbridos, sendo composto por uma matriz polimérica na qual se encontra dispersa uma fase inorgânica constituída de partículas com dimensões tipicamente nanométricas, as quais lhe conferem propriedades superiores ao encontrado nos microcompósitos tradicionais. Em função das excelentes propriedades obtidas em comparação com os microcompósitos e com a adição de um baixo conteúdo de partículas inorgânicas, os nanocompósitos vêm sendo alvo de estudos tanto acadêmico, quanto industrial. Além disso, nenhuma mudança significativa nos equipamentos é necessária para seu processamento. Quando se utiliza as poliolefinas como matriz polimérica na preparação desses nanocompósitos é difícil obter uma boa interação entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica, devido ao caráter hidrofílico das partículas e o caráter hidrofóbico das poliolefinas. Uma alternativa para minimizar esse problema seria através da modificação da argila sódica, na qual o íon sódio poderia ser trocado por um íon alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário, tornando a superfície da argila mais organofílica. Além disso, utiliza-se um compatibilizante para melhorar a interação entre a matriz polimérica das poliolefinas e a argila organicamente modificada. Essa melhoria se dá devido à presença de grupos funcionais polares, inseridos na cadeia da matriz polimérica da poliolefina, os quais irão atuar como compatibilizante do sistema. Dessa forma, a boa adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica resulta em mudanças morfológicas significantes nas amostras e isso irá refletir na melhora de algumas propriedades desse material. Apesar da literatura científica reportar inúmeros trabalhos nessa área, este tema ainda é um desafio que estimula diversos pesquisadores a buscar maneiras de melhorar a compatibilização interfacial entre a argila e a matriz da poliolefina. Isso mostra que o trabalho aqui desenvolvido está inserido num tema que tem sido amplamente estudado, porém que ainda precisa de mais contribuições, principalmente utilizando matrizes olefínicas, uma vez que a obtenção da estrutura de argila na forma esfoliada é difícil de ser atingida, devido à dificuldade de se conseguir boa compatibilização interfacial entre a matriz olefínica e a argila montmorilonita (Cloisite 20A).

1.1. OBJETIVO

Um dos objetivos deste trabalho é obter nanocompósitos de LLDPE e argila montmorilonita (Cloisite 20A) que apresentem boa distribuição e boa dispersão da mesma pela matriz polimérica. Ou seja, a compatibilização entre a matriz polimérica e a carga é o grande desafio a ser alcançado.

Além disso, avaliar também, a influência dos processos de envelhecimento em água e em combustíveis (etanol e gasolina) na estrutura dos nanocompósitos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na literatura são descritos alguns métodos para preparação de nanocompósitos poliolefinas e argila montmorilonita, sendo o método de polimerização *in situ* e a mistura no estado fundido as mais encontradas. Nesse caso o processamento no estado fundido tem sido muito empregado, pois é um método que não utiliza solvente, reduzindo, assim os problemas ambientais e, também, o custo. Porém, a mistura no estado fundido necessita a utilização de um agente de compatibilização para minimizar o problema de interação entre as partes (VILLANUEVA, M.P. et al., 2010), (DADBIN, S. et al., 2008). Na literatura encontram-se diversos trabalhos com diferentes agentes de compatibilização, com destaque para a utilização da matriz polimérica enxertada com grupos polares, principalmente o anidrido maléico (DURMUS, A. et al., 2007), a qual é compatível, não só com as partículas inorgânicas, mas, também, com a matriz polimérica.

Neste trabalho utilizou-se a intercalação no estado fundido como método de preparação dos nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e argila montmorilonita organofílica (Cloisite 20A) a fim de se obter nanocompósitos que apresentem boa dispersão e distribuição dessa argila pela matriz do LLDPE, uma vez que a melhora nas propriedades térmica, mecânica e de transporte de gases e vapores estão diretamente relacionadas com a forma que essas estruturas de argila estão dispersa pela matriz do polímero. Portanto, esse trabalho irá correlacionar a estrutura final desses nanocompósitos após a adição de argila montmorilonita (Cloisite 20A) com as propriedades obtidas.

2.1. POLIOLEFINAS

As poliolefinas fazem parte do grupo das commodities termoplásticas mais utilizadas. Elas são preparadas pela polimerização de olefinas simples como o etileno, o propileno, o buteno, o penteno, bem como os seus copolímeros, sendo uma classe de macromoléculas que pode ser produzida cataliticamente com preciso controle da estereoquímica e uma grande extensão de distribuição de sequência de comonômeros. Uma característica inerente comum a todas as poliolefinas é de serem apolares e não

porosas. Além disso, elas apresentam uma variedade de estruturas moleculares, baixo custo, excelente desempenho, longo ciclo de vida e fácil reciclagem (HWANG, S.S. et al., 2009).

Desde a primeira produção em massa das poliolefinas com o desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler, a exploração comercial tem sido muito rápida por causa das características atrativas. Entretanto, as poliolefinas não apresentam bom desempenho quando expostas a condições severas, como baixa temperatura ou alto valor de impacto. Com o intuito de melhorar a competitividade das poliolefinas em aplicações de engenharia, é importante simultaneamente aumentar sua estabilidade, resistência ao impacto, porém sem prejudicar sua processabilidade. Desse modo, uma das tentativas para se alcançar isso seria através da adição de cargas ao polímero, blenda de monômeros especiais ou elastômero que podem conferir as poliolefinas mais flexibilidade e melhora de outras propriedades. Com isso, a sua competitividade como resina para aplicações em engenharia poderia ser melhorada (CHRISOPOULOU, K. e ANASTASIADIS, S.H., 2011).

Dentro do grupo das poliolefinas se encontra o polietileno, que é o polímero com o maior volume de produção mundial, apresentando uma demanda anual de mais de 60 milhões de toneladas (PAIVA, L.B., 2008), (ALEXANDRE, M. e DUBOIS, P., 2000). Oligômeros de polietileno foram observados inicialmente em 1898 por Hans von Pechmann, Eugen Bamberger e Friedrich Tschirner acidentalmente durante um experimento de alta pressão com diazometano (VAIA, R.A., 1997). Em 1933 a indústria Imperial Chemistry reportou a existência do polietileno de alta massa molar e em 1937 ela obteve a patente para a produção comercial (ROJAS, G. et al., 2008).

Uma significativa contribuição para a química de polímeros foi feita em 1950 por Karl Ziegler que sintetizou o polietileno de alta densidade (HDPE) a baixa pressão e temperatura, usando um catalisador heterogêneo de titânio. Inspirado pelo trabalho de Ziegler, em 1954 Giulio Natta aplicou essa tecnologia para sintetizar o polipropileno. Dessa maneira, Ziegler e Natta receberam conjuntamente o prêmio Nobel em química pela polimerização e desenvolvimento desses catalisadores, que hoje leva os seus nomes. A polimerização do etileno usando catalisador Ziegler (FORTE, M.M.C. et al., 2003), (MIRABELLA, F.M., 2001) e catalisador metallocênico homogêneo produziu materiais altamente cristalinos (62-80%). O grau de cristalinidade pode ser controlado

pela copolimerização do etileno com α -olefinas, resultando na produção do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). A incorporação do comonômero propeno-1, buteno-1, hexeno-1 ou octeno-1 produz longos segmentos de cadeia de polietileno sem ramificação com regiões ramificadas aleatoriamente. Estes polietilenos ramificados são conhecidos por apresentarem boa propriedade mecânica e grande importância comercial. Diversos tipos de materiais podem ser obtidos pelo controle do modo de polimerização, natureza do catalisador, pressão e temperatura (EYNDE, S.V. et al., 2000), (DESLAURIERS, P.J. et al., 2002), (FERNYHOUGH, C.M. et al., 2001).

As propriedades físicas dos polietilenos obtidos via copolimerização da α -olefina dependem da quantidade de ramificações, que é diretamente relacionada à quantidade de comonômero incorporado dentro das ligações com o polietileno. Para o LLDPE as propriedades físicas podem variar dependendo da massa molar e da sua distribuição, quantidade de ramificação e sua distribuição. O controle das propriedades físicas do LLDPE pode ser alcançado usando diversos métodos baseado na escolha do catalisador, iniciador, comonômero, bem como a temperatura e pressão utilizada. (HADJICHRISTIDIS, N. et al., 2000), (JOKELA, K. et al., 2001).

O LLDPE comercial é usualmente preparado pela polimerização de crescimento de cadeia usando um catalisador tipo Ziegler-Natta ou a química dos metallocenos. Por causa da iniciação em vários lugares no catalisador heterogêneo, o sistema Ziegler produz estruturas primárias com baixa massa molar e ampla distribuição de massa molar. Por comparação, os metallocenos, que são catalisadores homogêneos de único lugar produzem LLDPE com distribuição estreita de massa molar e alto nível de incorporação de comonômeros. Ambos os tipos de catalisadores tem a desvantagem de gerar erros aleatórios na cadeia principal, causando defeitos ou heterogeneidade na estrutura primária, sendo o problema menos severo no caso do polietileno metalocênico. A frequência de aparecimento desses defeitos ao longo da cadeia principal é amplamente usada para manipular o produto para obter materiais com propriedades físicas desejadas (QUIJADA, R. et al., 2001).

2.2. ARGILA

As argilas são silicatos lamelares constituídas de camadas muito finas (~1nm), as quais são mantidas juntas pela presença dos contra íons. Sua estrutura consiste de estruturas tetraédricas no qual o átomo de silício está rodeado por quatro átomos de oxigênio e estruturas octaédricas na qual está presente um átomo de alumínio rodeado por oito átomos de oxigênio. Os argilominerais podem ser divididos de acordo com o grau de ocupação da estrutura octaédrica, ou seja, di ou trifórmicos. No caso do difórmico, estrutura 1:1, uma estrutura tetraédrica é fundida a outra estrutura octaédrica, sendo os átomos de oxigênio compartilhados entre eles. Um exemplo dessa estrutura 1:1 é a caulinita. Já o trifórmico, estrutura 2:1, apresenta estrutura cristalina com dois tetraedros coordenados aos átomos de silício ligados a uma estrutura octaédrica de hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio pelas pontas, apresentando, também, outros tipos de elementos na sua estrutura, tais como ferro, lítio e potássio.

A Tabela 2.1 ilustra a estrutura química dos filosilicatos trifórmicos mais comuns.

Tabela 2.1 - Estrutura química dos filosilicatos trifórmicos (2:1) mais comuns.

Filosilicatos 2:1	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectonita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$

M=cátion monovalente, x=grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

A espessura da camada da argila é de aproximadamente 1nm e a dimensão lateral dessas camadas pode variar a partir de 30nm a diversos micrômetros ou mais, dependendo do silicato lamelar. O empilhamento das lamelas leva a formação de uma região denominada de região interlamelar ou galeria, sendo feita através de forças de van der Waals. As estruturas 2:1 pertencem à família dos filosilicatos, grupo das esmectitas. Um importante argilomineral pertencente a esse grupo é a argila montmorilonita. (PAVLIDOU, S. e PAPASPYRIDES, C.D., 2008)

A Figura 2.1 ilustra a estrutura cristalina de um argilomineral pertencente à família dos filosilicatos trifórmicos (2:1).

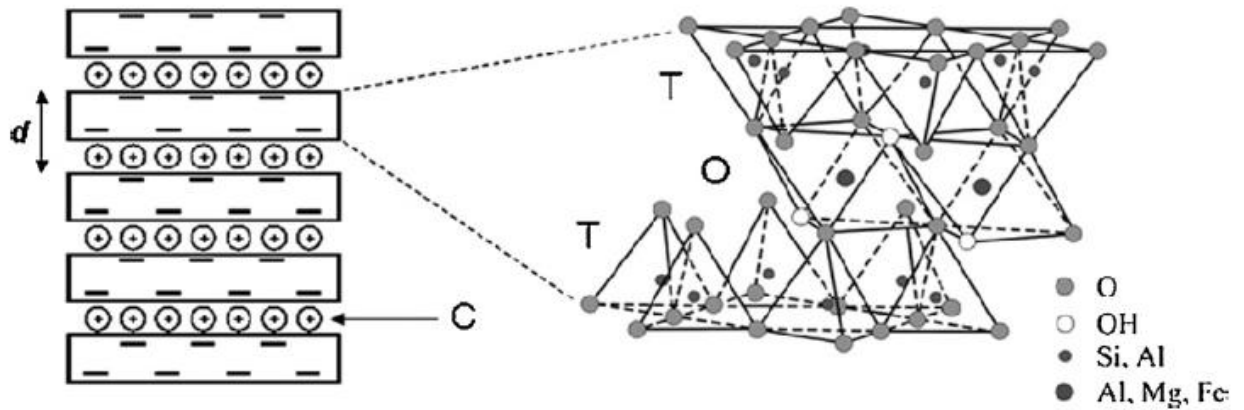


Figura 2.1 - Estrutura do argilomineral pertencente à família dos filosilicatos 2:1 (CHRISAFIS, K. e BIKIARIS, D., 2011).

As argilas estão sujeitas a substituições isomórficas dentro da estrutura tetraédrica, ou seja, ocorre uma troca do íon Al^{+3} por Mg^{+2} ou por Fe^{+2} ou a troca do íon Mg^{+2} por Li^{+1} , gerando um desequilíbrio entre as cargas. Esse desequilíbrio pode ser balanceado novamente pela presença de cátions alcalinos ou alcalinos terrosos situados na região interlamelar ou galeria da argila. Esses cátions fixados reversivelmente podem ser trocados por outros cátions, sendo esse processo conhecido como troca iônica da argila e é representado pela capacidade de troca de cátions (CTC), a qual está relacionada com a característica de cada argilomineral e dependem da valência, concentração, dimensão e hidratação. Geralmente é expresso em mequiv/100g. (RAY, S.S. e OKAMOTO, M., 2003).

2.3. NANOCOMPÓSITOS

Inicialmente as cargas eram adicionadas as matrizes poliméricas com o propósito de reduzir os custos. Entretanto, com o passar do tempo o papel das cargas poliméricas mudou, sendo adicionadas com finalidades funcionais, ou seja, para o aumento da dureza ou para o aumento da estabilidade dimensional do polímero (ZUIDERDUIN, W.C.J. et al., 2003), dando início a classificação atualmente conhecida como micro ou nano compósito, de acordo com as dimensões das cargas. No caso dos nanocompósitos as partículas que estão dispersas na matriz polimérica apresentam ao menos uma dimensão em escala nanométrica e isso faz com que propriedades únicas

sejam alcançadas, devido à alta razão de aspecto das lamelas inorgânicas (JORDAN, J. et al., 2005), (SZÁZDI, L. et al., 2007).

Os nanocompósitos são classificados dependendo de quantas dimensões das cargas estão em escala nanométrica, por exemplo: isodimensional (as três dimensões estão em ordem nanométrica); nanotubos (quando duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira é maior) e cristais lamelares ou argilas (apresentam espessuras nanométricas e comprimento com dimensões maiores). A Figura 2.2 ilustra a classificação das nanocargas em relação a sua estrutura.

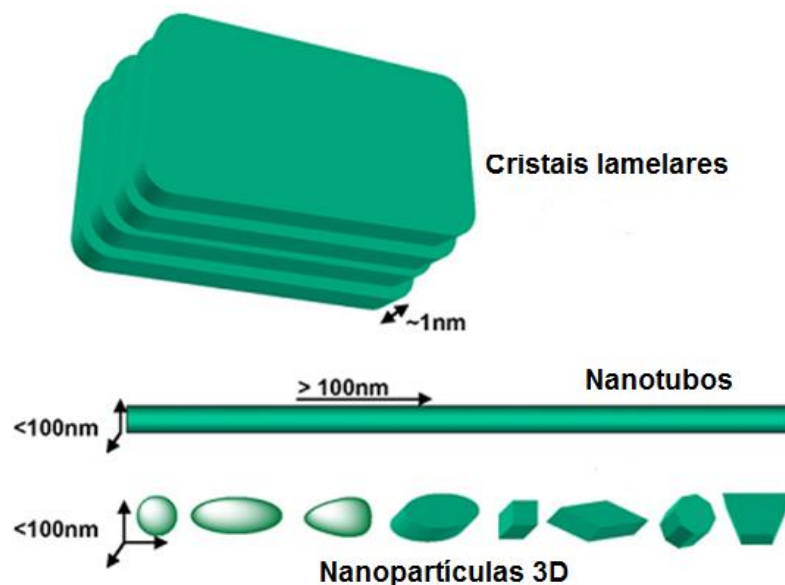


Figura 2.2 - Classificação das nanocargas em relação a sua estrutura (adaptado de KUMAR, A.P. et al., 2009).

Para a obtenção dos nanocompósitos três métodos têm sido sugeridos para a síntese a partir de polímeros olefínicos: polimerização in situ, método em solução e intercalação no estado fundido. Dentre esses, a intercalação no estado fundido é o método mais fácil, barato e envolve equipamentos comumente usados comercialmente na prática. (LEE, J.H. et al., 2005).

Os estudos relacionados aos nanocompósitos tiveram início no grupo de pesquisa da Toyota com a mistura do náilon 6 (apresenta grupo polar) com argila montmorilonita (DURMUS, A. et al., 2007). Esse assunto tem sido alvo de grande

interesse, tanto nas indústrias quanto nas universidades, devido à melhora das suas propriedades quando comparado ao polímero puro ou ao microcompósito. (RAY, S.S. e OKAMOTO, M., 2003), (DENNIS, H.R. et al., 2001). Essa melhora nas propriedades é conseguida com adição de baixas quantidades de carga (MALUCELLI, G. et al., 2007), (ANNABI-BERGAYA, F., 2008). Um exemplo disso pode ser visto no trabalho apresentado por LEE, H.S. et al. (2005) onde um nanocompósito com argila montmorilonita (5,0% em massa de argila) apresenta o mesmo valor de módulo elástico relativo do que um compósito convencional preenchido com talco (20% em massa). Além de melhorar a propriedade mecânica dos nanocompósitos, a baixa concentração de carga não altera a processabilidade do mesmo e, além disso, a sua densidade é próxima ao do polímero puro, sendo uma característica positiva, desejada pelas indústrias. Um exemplo disso está na área automobilística, que busca materiais com boa propriedade mecânica, porém com baixa densidade, visando, assim, à diminuição do peso da peça e conseqüentemente, uma redução no peso final do carro.

O comportamento do nanocompósito está diretamente relacionado com a sua microestrutura. Portanto, a sua propriedade mecânica é controlada pelos diversos parâmetros micro estruturais, tais como as propriedades da matriz, propriedade e distribuição da carga bem como a interação interfacial carga/matriz polimérica (TJONG, S.C., 2006). Dessa maneira, uma das grandes dificuldades na preparação dos nanocompósitos de polímeros olefínicos com argila montmorilonita deve-se a diferença de polaridade existente entre a matriz polimérica e a argila. Uma tentativa de minimizar esse problema seria através da modificação da argila sódica, ou seja, a mesma passaria por uma reação de troca iônica, onde o íon sódio poderia ser trocado por um íon alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário, tornando a superfície da argila mais organofílica. E, além disso, utilizar como compatibilizante uma poliolefina que tenha passado por um processo de graftização ou enxertia, no qual grupos funcionais polares são inseridos na cadeia da matriz polimérica, afim de o mesmo atuar como compatibilizante do sistema. (DURMUS, A. et al., 2007)

Do ponto de vista estrutural os nanocompósitos com argila montmorilonita podem ser classificados como sistemas na forma de: intercalados e/ou esfoliados como ilustrado na Figura 2.3. A forma de agregados é típica de microcompósito. O sistema na

forma de agregados apresenta camadas de argila montmorilonita não separadas após a sua introdução na matriz polimérica, sendo denominado de tactóides. Nesse caso as propriedades finais não são muito diferentes das de um microcompósito. No caso do sistema na forma de intercalados as cadeias do polímero são inseridas dentro do espaço interlamelar das argilas, porém não há uma destruição da estrutura multi lamelar do silicato. E por fim, numa estrutura esfoliada não há interação entre lamelas individuais dos silicatos, ocorrendo uma dispersão homogênea das mesmas na matriz polimérica (KOO, C.M. et al., 2002). O sistema na forma esfoliada é o mais desejado, uma vez que a boa dispersão das lamelas de argila montmorilonita garante uma maior área superficial de contato entre as lamelas e polímero, gerando, conseqüentemente, um aumento no efeito de reforço.

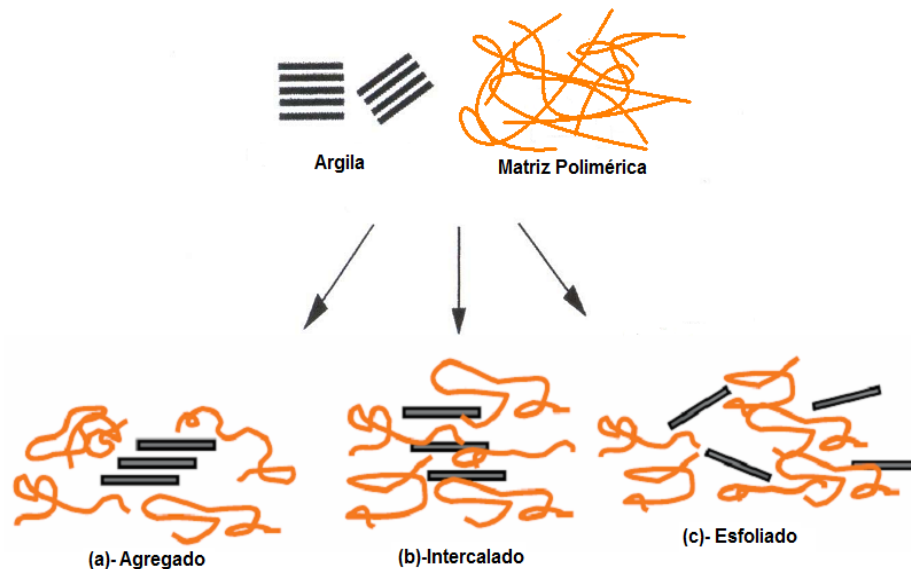


Figura 2.3 - Ilustração das diferentes formas estruturais geradas na interação da argila com a matriz polimérica. (adaptado de PAUL, D.R. e ROBESON, L.M., 2008).

2.4. COMPATIBILIZAÇÃO ENTRE OS ARGILOMINERAIS E A MATRIZ POLIMÉRICA.

Estudos da interação entre as argilas minerais e os compostos orgânicos teve início no começo do século XX. A pesquisa da intercalação de moléculas orgânicas dentro da região interlamelar das argilas começou nos anos de 1920, depois da introdução da técnica de difração de raios-X em 1913 (MERINSKA, D. et al., 2002). Um

dos primeiros trabalhos reportados na literatura foi de Smith em 1934 que mostra a interação com nicotina. Entretanto, a habilidade dos argilominerais em absorver materiais orgânicos é conhecida desde aproximadamente 700 a.C.

Uma importante aplicação das argilas organofílicas é na fabricação de nanocompósitos, sendo a nanocarga comercial dominante para esse tipo de aplicação, com um volume em torno de 70% da massa utilizada (MARKARIAN, J., 2005). Dentre os argilominerais do grupo das esmectitas, a montmorilonita tem sido extensivamente usada na preparação de argila organofílica devido a sua alta capacidade de troca catiônica. Além da montmorilonita, outros argilominerais têm sido utilizados no processo de troca catiônica como, por exemplo, as hectoritas (VOUGARIS, D. e PETRIDIS, D., 2002), sepeolita (AKYÜZ, S. e AKYÜZ, T., 2003) e micas sintéticas (CHANG, J.-H. et al., 2003), (KLAPYTA, Z. et al., 2001) (PAIVA, L.B., 2008).

A adição de silicatos lamelares nas poliolefinas resulta em sistema heterogêneo devido à incompatibilidade dos silicatos com a matriz polimérica apolar. Dessa maneira é necessária a presença de sistemas de compatibilização para uma melhor interação entre os silicatos lamelares e a matriz polimérica apolar, gerando sistemas intercalados e/ou esfoliados, os quais apresentarão boa distribuição e boa dispersão da argila pela matriz polimérica. Porém, a compatibilização dos silicatos lamelares com a matriz polimérica apolar é ainda um grande desafio a ser vencido (CHRISOPOULOU, K. e ANASTASIADIS, S.H., 2011) e uma das maneiras de tentar melhorar a compatibilização entre eles seria através da modificação química superficial das argilas, que consiste em trocar um cátion da região interlamelar por sais de amônio primário, secundário, terciário ou quaternário, conferindo, dessa maneira, um caráter parcialmente organofílico as argilas, aumentando a sua compatibilidade com os polímeros olefínicos (STOEFFLER, K. et al., 2008). Essas argilas tratadas organicamente recebem o nome de argilas organofílicas e sua estrutura após o processo de troca catiônica pode ser visto na Figura 2.4. Para que essa troca de cátions seja máxima possível, resultando em argilas com alto caráter organofílico, é necessário que essa argila apresente alta capacidade de troca de cátions (CTC).

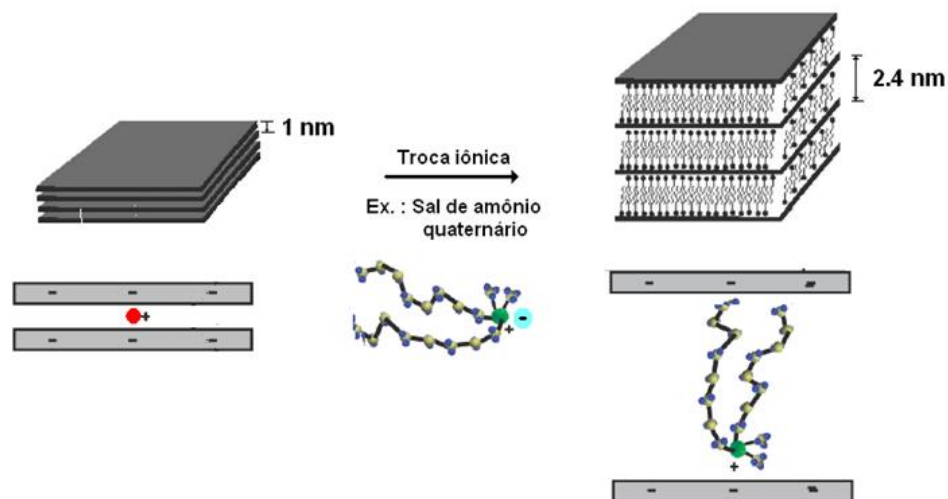


Figura 2.4 - Ilustração do processo de troca de cátions presentes na região interlamelar da argila com sal de amônio quaternário.

Além disso, é necessário também, a inserção de um grupos funcionais polares na cadeia polimérica apolar, porém sem afetar a natureza da cadeia principal do polímero. Vários compatibilizantes com diferentes funcionalidades têm sido aplicados e os efeitos dos parâmetros como massa molar, tipo de grupo funcional tem sido estudado com o objetivo de melhorar a dispersão do material inorgânico na matriz das olefinas. Dentre os diferentes grupos funcionais polares o anidrido maléico é o mais comumente usado no processo de graftização do polipropileno e do polietileno com a finalidade de aumentar a interação interfacial entre as argilas organofílicas e o polímero apolar. Entretanto, outros exemplos de grupos funcionais polares usados na compatibilização são: grupos hidroxila, polipropilenos graftizados com dietil maleato, polietileno oxidado, copolímeros dibloco com uma olefina e bloco polar. (CHRISOPOULOU, K. e ANASTASIADIS, S.H., 2011) Porém, apesar da necessidade de se utilizar compatibilizante para obter nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada é necessário que esses grupos funcionais polares sejam miscíveis com o polímero. Além disso, deve haver uma concentração ótima desses grupos funcionais polares no compatibilizante, uma vez que a concentração dos mesmos afetará a miscibilidade do compatibilizante com a matriz apolar.

2.4.1. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Diversos métodos têm sido considerados para preparação dos nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares. Dentre eles, podemos citar: intercalação em solução, polimerização in situ e intercalação no estado fundido (ALEXANDRE, M. e DUBOIS, P., 2000).

- *Intercalação em solução:* o silicato lamelar é esfoliado usando um solvente (ou pré-polímero no caso de polímeros insolúveis como a poliimida) no qual o polímero seja também solúvel. Como os silicatos lamelares são mantidos agrupados por forças fracas, então, eles podem ser facilmente dispersos num solvente adequado. Dessa maneira, o polímero irá se adsorver nas folhas delaminadas e quando o solvente é evaporado (ou a mistura precipitada) as folhas se reorganizam novamente, confinando o polímero entre essas folhas e formando uma estrutura lamelar ordenada. O grande problema desse método é a utilização de grande volume de solvente.

Com esse processo são obtidos, também, os nanocompósitos por polimerização em emulsão, onde o silicato lamelar é disperso em fase aquosa.

- *Polimerização in situ:* foi o primeiro método utilizado na preparação de nanocompósitos polímero/argila e atualmente é o processo convencional de preparação de nanocompósito de matriz termofixa. Nesse método o silicato lamelar é expandido dentro do monômero (ou solução de monômero) e dessa maneira, as moléculas do monômero se posicionam entre as folhas, de maneira intercalada. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação, catalisador.

- *Intercalação no estado fundido:* esse método apresenta um grande potencial para preparação dos nanocompósitos, pois é necessário utilizar apenas equipamentos convencionais de processamento como: extrusora, reômetro de torque. Por isso, a utilização desse método vem ganhando espaço dentre as outras duas anteriormente citadas.

O silicato lamelar é misturado com a matriz polimérica no estado fundido, permitindo a intercalação das cadeias poliméricas entre as folhas dos silicatos. Nesse

caso, durante o processamento, a alta taxa de cisalhamento é a responsável pela quebra dos tactóides de argila, permitindo a intercalação entre as cadeias poliméricas e as lamelas da argila (PAUL, D.R e ROBESON, L.M., 2008).

3. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O TEMA NANOCOMPÓSITO DE POLIOLEFINAS/ARGILA MONTMORILONITA.

MÓCZÓ, J. e PUKÁNSZKY, B. (2008) mostraram em seu trabalho que a característica de todos os sistemas poliméricos heterogêneos, incluindo os compósitos, sejam eles em escala micro ou nano, é determinada por quatro fatores: propriedade dos componentes, composição, estrutura e interação interfacial. Além disso, as formas (segregação, agregação e orientação) como as cargas se distribuem pela matriz polimérica determinam a estrutura dos compósitos. As interações interfaciais levam a formação de uma interfase dura, influenciando consideravelmente as propriedades dos compósitos. As interações entre as cargas e a matriz polimérica podem ser intensificadas pela modificação da superfície da carga. Devido à distribuição não homogênea das cargas na matriz polimérica é gerada tensão em torno dessas homogeneidades, iniciando um processo de deformação micromecânica local que irá determinar as propriedades macroscópicas dos compósitos. Em polímeros preenchidos com cargas o mecanismo de deformação que ocorre usualmente se dá por descolamento.

CHRISOPOULOU, K. e ANASTASIADIS, S.H. (2011) observaram que a adição de argila nas poliolefinas muitas vezes resultava num sistema de fase separada devido à incompatibilidade entre a argila e as poliolefinas. Dessa maneira compatibilizantes funcionais são requeridos para melhorar a interação e alterar a estrutura que é de fase separada, tipicamente encontrada em microcompósitos, para fase intercalada e/ou esfoliada tipicamente encontrada nos nanocompósitos. Além da utilização de compatibilizantes, é necessário a organofilização da argila utilizando surfactantes com cadeias alquil longas. A forte interação entre o grupo funcional do compatibilizante com a argila organofílica pode levar a formação de um concentrado com boa dispersão e que posteriormente poderia favorecer a mistura com a matriz de poliolefina.

STOEFFLER, K. et al. (2008) estudou o efeito de três compatibilizantes que apresentavam diferentes quantidades de grupo polar enxertado e com diferentes massas molares na preparação de nanocompósitos de LLDPE com argila montmorilonita. A dispersão da argila foi analisada com as técnicas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de

difração de raios-X (DRX), sendo encontrando que o compatibilizante com massa molar intermediária leva ao maior grau de esfoliação, enquanto que o compatibilizante com a mais alta massa molar leva a um baixo grau de delaminação das lamelas da argila. Foram analisadas as propriedades dos nanocompósitos e observou-se que o nanocompósito que apresentou a melhor propriedade mecânica e de barreira não foi necessariamente o que apresentou o maior grau de esfoliação. Além disso, o alto grau de delaminação poderia resultar na perda do efeito de reforço, devido à inerente flexibilidade das lamelas de argila individual. O comprimento dos tactóides também tem um papel importante nas propriedades dos nanocompósitos.

LEE, J.H. et al. (2005) sintetizou os nanocompósitos de polietileno com argila montmorilonita usando o método de intercalação no estado fundido tendo como compatibilizante o PP-g-MA ou PE-g-MA. A argila pura foi primeiramente modificada com o agente de inchamento octadecilamina em solução para obter uma argila organofílica antes de ser misturada com o compatibilizante. Posteriormente, a mistura de argila e compatibilizante, foi adicionada ao polietileno para a obtenção dos nanocompósitos. Posteriormente, foram utilizadas as técnicas de DRX, MET, MEV, TGA, DMTA, ensaios de tração e teste de permeabilidade. Observou-se com o auxílio das técnicas de microscopia que a argila montmorilonita nos nanocompósitos preparados com o PP-g-MA como compatibilizante é o que apresentou maior grau de esfoliação. E, além disso foi observado, também, que a propriedade mecânica e de barreira dos nanocompósitos melhoram com o aumento da quantidade de argila.

HOTTA, S. e PAUL, D.R. (2004) prepararam os nanocompósitos por intercalação no estado fundido, misturando a matriz polimérica de LLDPE, compatibilizante LLDPE-g-MA e dois tipos de argila organofílica. Neste trabalho foi observado o efeito na esfoliação e na propriedade mecânica dos nanocompósitos em função do número de grupos alquilas ligados ao átomo de nitrogênio do modificador orgânico das argilas. O que se verificou foi que o nanocompósito que continha a argila organofílica com dois grupos alquilas exibia melhor dispersão e uma melhora na propriedade mecânica, quando comparado ao nanocompósito que continha argila organofílica com apenas um grupo alquila. Além disso, a viscosidade do fundido aumentou com o aumento da quantidade de argila montmorilonita e LLDPE-g-MA. Por sua vez, a permeabilidade a

gás dos nanocompósitos diminui com o aumento da quantidade de argila montmorilonita.

ARAÚJO, E.M. et al. (2007) preparou os nanocompósitos pela intercalação no estado fundido de polietileno e argila montmorilonita originária do Estado da Paraíba, a qual foi modificada com sal de amônio quaternário. A dispersão e a morfologia desses nanocompósitos foram investigadas pelas técnicas de DRX e MET, indicando a formação de camadas intercaladas de argila nos nanocompósitos. A estabilidade térmica e a flamabilidade dos nanocompósitos foram medidos por TGA e teste de queima horizontal, as quais permitiram verificar que a presença de 3% em massa de argila montmorilonita reduziu a taxa de queima do nanocompósito em 17%.

SZÁZDI, L. et al. (2007) analisou a tensão no ponto de escoamento de um grande número de compósitos de polímero/silicato lamelar, verificando ampla diferença nas propriedades mecânica dos compósitos, que podem ser originado por diversos fatores durante a preparação dos mesmos. Um dos fatores importantes na mudança das propriedades mecânicas seria a mudança na propriedade da matriz quando um polímero funcionalizado (PE, PP) é usado para promover melhor adesão com as cargas, modificação da estrutura cristalina devido à nucleação (PA, PP), plastificação ou lubrificação (PVC), diminuição da interação (PVC, PP, PET). De acordo com a análise da tensão no ponto de escoamento de mais de 80 compósitos de várias matrizes poliméricas, tanto as produzidas em seu laboratório quanto as observadas na literatura, os autores perceberam que a quantidade de sistemas compósitos com estrutura esfoliada é muito pequena, alcançando no máximo 10% dos casos analisados. Apesar de a aproximação apresentar alguns limitantes, este resultado está de acordo com as observações indicando que a completa esfoliação raramente pode ser alcançada em compósitos de termoplásticos com argila.

PEREIRA DE ABREU, D.A. et al. (2007) estudou a otimização das algumas variáveis (pressão, temperatura, tempo de processamento, posição de alimentação) envolvidas na elaboração dos filmes de nanocompósito de polipropileno e polietileno com nanocargas, tendo como objetivo obter filmes poliméricos com boas propriedades de barreira e mecânica. Foram usadas as técnicas de MEV, MET e DRX para caracterizar os nanocompósitos. Os resultados do estudo mostraram que a posição de alimentação das nanopartículas na extrusora dupla rosca é de grande importância na

obtenção de filmes com estrutura esfoliada. Além disso, a temperatura máxima usada na extrusora é de 130°C para o polietileno.

DINTCHEVA, N.Tz. et al. (2009) investigou os efeitos do compatibilizante, do modificador orgânico das argilas (sal de amônio quaternário) e as diferentes argilas (Cloisite 15A, nanofill SE 3000 e montmorilonita sódica) no comportamento dos nanocompósitos durante o processamento e sob condições de envelhecimento acelerado. Os nanocompósitos de polietileno (PE) e silicatos lamelares foram obtidos pela intercalação no estado fundido, utilizando o polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA) como compatibilizante. Foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV, MET, reometria e ATR-FTIR para caracterizar os nanocompósitos. Dessa maneira foi observado que a estrutura dos nanocompósitos obtidos depende do tipo de argila usada, da presença ou ausência do compatibilizante e das condições de processamento dos mesmos. Por exemplo, no processamento do nanocompósito de PE/argila foram formadas estruturas esfoliadas e intercaladas quando utilizado o PE-g-MA como compatibilizante, enquanto estruturas agregadas, típicas de microcompósito, foram obtidas na ausência de PE-g-MA. O efeito do processamento na estabilidade térmica dos nanocompósitos com argila montmorilonita modificada organicamente foi determinado pela medida da quantidade adicional da insaturação tipo vinílica formada devido à reação de eliminação do tipo Hoffman que aparece no surfactante alquil amônio da argila modificada em elevada temperatura. O resultado mostrou que a argila montmorilonita modificada organicamente (OMMT) é responsável pelos maiores níveis de insaturação encontrada no nanocompósito de PE/OMMT quando comparada com o polímero puro e o nanocompósito de PE/montmorilonita sódica, confirmando a instabilidade do sal de amônio quaternário durante o processo de intercalação no estado fundido e o efeito deletério no aspecto de durabilidade dos nanocompósitos.

TIEMBLO, P. et al. (2009) estudou o arranjo da fase amorfa do nanocompósito na presença de cargas com diferentes formatos (sílica esférica, silicato lamelar e fibroso). Foram preparados nanocompósitos com concentração de carga variando de 5 a 50% em massa com boa dispersão. A dispersão e o tamanho dos domínios dos agregados nos nanocompósitos têm sido avaliados pelas técnicas de MEV e MET. Com o FTIR dos nanocompósitos observou-se os modos de vibração do metileno nos nanocompósitos. Quando as nanocargas estão presentes em quantidades entre 40 e

50% em massa a fase amorfa do polietileno adota um arranjo monoclinico. Este arranjo é devido ao confinamento induzido pelas nanocargas na matriz do polímero. Quando o silicato fibroso ou a sílica esférica são usados como nanocargas e há uma diluição do nanocompósito concentrado ou há um processo de aquecimento no mesmo, ocorre relaxação da estrutura amorfa do polímero e a conformação monoclinica desaparece. Por outro lado, quando a nanocarga é um silicato lamelar e há diluição do nanocompósito concentrado ou há um processo de aquecimento no mesmo, ocorre à eliminação parcial da estrutura monoclinica.

CARVALHO, J.W.C. et al. (2010) estudou a influência de alguns sais de amônio quaternário como agentes de acoplamento no processo de organofilização da argila vermiculita. Dessa forma, três argilas vermiculitas organofílicas foram preparadas com os seguintes sais: cloreto de alquil dimetil benzil amônio, cloreto de trimetil benzil amônio e cloreto de cetil propil dimetil amônio. Estas argilas organofílicas foram misturadas ao polietileno, gerando três nanocompósitos com diferentes nanocargas, com o objetivo de melhorar a propriedade de barreira a gás do polietileno. Foram usados 3% em massa de vermiculita organofílica como nano carga para duas matrizes poliméricas diferentes, o LLDPE e o LLDPE-g-MA. O resultado da análise revelou que a estrutura gerada (esfoliada) na matriz do polímero e o tipo de agente de acoplamento influenciaram significativamente na propriedade de barreira a gás do nanocompósito. Dentre os agentes de acoplamento usados, o cloreto de cetil propil dimetil amônio foi o que apresentou o melhor resultado para a esfoliação da argila vermiculita na matriz polimérica. Uma redução de até 18% no coeficiente de permeabilidade ao gás O₂ foi observada no nanocompósito com argila vermiculita esfoliada, porém este nanocompósito não mostrou ser eficiente barreira ao vapor de água.

DADBÍN, S. et al. (2008) estudou o efeito da presença da argila montmorilonita organofílica nos nanocompósitos os quais foram obtidos pelo método da intercalação no estado fundido, misturando o LDPE/LLDPE/LLDPE-g-MA como compatibilizante e argila montmorilonita modificada. Foram preparadas várias composições de argila organofílica e compatibilizante. O objetivo do estudo é trocar o filme de polietileno multi camadas usadas industrialmente em embalagem de alimento. Foram utilizadas as técnicas de DRX e MET para caracterizar estruturalmente os nanocompósitos. As propriedades de barreira aos gases foram medidas utilizando um ensaio de

permeabilidade e com os resultados obtidos neste ensaio foi possível estimar a razão de aspecto (L/d) das partículas adicionadas a matriz polimérica. Os resultados mostraram que a adição de argila organofílica em concentrações menores do que 5% em massa apresentaram efeitos significantes na melhora da propriedade de barreira a gás dos nanocompósitos. Por exemplo, a permeabilidade ao gás oxigênio diminuiu aproximadamente 50% com a adição de somente 3% em massa da argila organofílica no nanocompósito. A estrutura cristalina dos nanocompósitos foi estudada com a utilização do DSC. A adição de argila leva, também, a um aumento na temperatura de fusão e diminuição da cristalinidade do nanocompósito. Observa-se que há um aumento na propriedade de barreira, com a diminuição da cristalinidade nos nanocompósitos, porém esse efeito parece ser contraditório, uma vez que os cristais são impermeáveis às moléculas do gás. Entretanto, a diminuição na permeabilidade dos nanocompósitos está relacionada ao aumento da tortuosidade gerada pela boa dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica.

OSMAN, M.A. et al. (2005) no seu estudo trocou os íons da argila com diferentes capacidades de troca de cátions (CTC) por íons alquil amônios, no qual as cadeias do 1-4 octadecil são ligadas ao átomo de nitrogênio. Devido à diferente área de secção transversal disponível por cátion, foram obtidas argilas organofílicas com diferentes superfícies orgânicas e densidade de empacotamento de cadeia. Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e argilas organofílicas foram preparados e a influência da estrutura da monocamada orgânica na esfoliação da montmorilonita e as propriedades mecânicas dos mesmos foram estudadas. Uma alta área de secção transversal disponível leva a completa cobertura da superfície e gera um grande espaçamento na região interlamelar, o que favoreceria a dispersão das cargas. Apesar da estrutura química idêntica do polímero e da monocamada orgânica, uma completa esfoliação não foi alcançada. Cabe ressaltar que, na ausência de compatibilizante, uma estrutura parcialmente esfoliada dos nanocompósitos foi obtida. Dessa maneira, os nanocompósitos com diferentes graus de esfoliação apresentam frequentemente propriedades mecânicas distintas. Por exemplo, à medida que o grau de esfoliação aumenta, aumenta-se, também, o módulo elástico e a tensão na força máxima dos nanocompósitos. Por outro lado, a deformação na força máxima e a tensão na ruptura são reduzidas.

ZHANG, M. e SUNDARARAJ, U., (2006) preparou via intercalação no estado fundido nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e argila montmorilonita, utilizando como compatibilizante o polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA). Foram estudadas as propriedades térmica, reológica e mecânica dos nanocompósitos obtidos, cujos resultados permitiram observar que a propriedade mecânica dos nanocompósitos aumenta com a quantidade de argila. Utilizando as técnicas de DRX e MET foi possível observar uma estrutura intercalada com 5% de argila e uma estrutura esfoliada com 2% de argila. Com o auxílio da técnica de DSC conclui-se que a adição do compatibilizante, PE-g-MA, não influencia a temperatura de fusão, mas favorece a formação de lamelas mais finas. A caracterização reológica indica que a mistura de LLDPE/PE-g-MA tem comportamento reológico similar ao do LLDPE puro, isso implica que os dois polímeros são completamente miscíveis. Os compósitos exibem maior módulo de armazenamento e módulo de perda. A miscibilidade entre o LLDPE e o PE-g-MA e a interação interfacial entre a argila, o PE-g-MA e o LLDPE são responsáveis pelo aumento distinto em todas as propriedades mecânicas dos compósitos.

FILIPPI, S. et al. (2011) observou que na preparação dos nanocompósitos utilizando a argila Cloisite 30B como nanocarga, muitas vezes há um colapso da região interlamelar da mesma, observado pelo deslocamento do pico principal da argila para ângulos maiores no DRX. Este colapso foi por diversas vezes atribuído à contaminação da argila organofílica ou mais frequentemente, devido à degradação dos modificadores orgânicos presentes na região interlamelar da argila. Neste trabalho nanocompósitos com diferentes quantidades de argila Cloisite 30B foram preparados pela intercalação no estado fundido, usando diferentes matrizes poliméricas e foram subsequentemente sujeitas a dissolução em solventes apropriados, seguido pela precipitação em excesso de não solvente e seco em temperatura ambiente. Uma análise do difratograma de raios-X dos produtos tem mostrado que este tratamento faz o plano de reflexão basal da argila 30B voltar à posição angular original. Isto indica que ao contrário da situação na qual a argila 30B é submetida a um tratamento térmico, em temperaturas acima (250 °C) da temperatura de onset de degradação (~180°C), onde ocorre o colapso da região interlamelar, quando o nanocompósito polimérico com argila 30B é tratado em temperatura de processamento próxima a 120°C gera-se um fenômeno reversível

desse colapso da região interlamelar, devido ao arranjo das cadeias do modificador orgânico na posição intermediária entre uma estrutura mono ou bi lamelar.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Foi utilizado o Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE) da Braskem, que apresenta índice de fluidez (MFI) de 0,5g/10min.

A argila Montmorilonita organofílica (MMT), Cloisite 20A, foi adquirida da empresa americana Southern Clay Company. É uma argila pertencente à família dos filossilicatos, grupo das esmectitas. Na Tabela 4.1 abaixo estão colocadas às propriedades fornecidas pela Southern Clay Company.

Tabela 4.1 - Propriedades da argila Montmorilonita organofílica Cloisite 20A.

Propriedades	Valor
Capacidade de troca do cátion (CTC)	95 meq/100g
Teor de umidade	< 2%
Perda de massa na queima	~38%
Densidade	1,77 g/cm ³

A estrutura do surfactante utilizado na modificação orgânica da argila é composta por um sal de amônio quaternário formado por dois grupos metila e duas cadeias carbônicas dihidrogenadas (HT) cuja estrutura química é composta de aproximadamente: 65% C₁₈H₃₇; 30% C₁₆H₃₃ e 5% C₁₄H₂₉. A mesma é representada na Figura 4.1

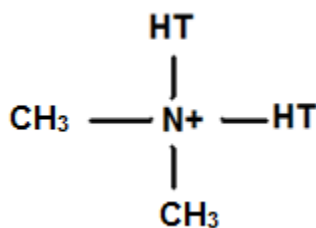


Figura 4.1 - Estrutura do surfactante utilizado na modificação orgânica da argila montmorilonita Cloisite 20A.

O Polietileno Linear de Baixa Densidade enxertado com anidrido maléico (LLDPE-g-MA, DuPont, Fusabond MX110D, MFI=22,9 g/10 min, densidade=0,93 g/cm³) foi utilizado como compatibilizante na preparação dos nanocompósitos de LLDPE/argila Cloisite 20A. O mesmo foi cedido pela empresa Cromex e apresenta 1,83% de anidrido maléico, sendo esta porcentagem determinada de acordo com a metodologia utilizada no próprio grupo e descrita com maiores detalhes na dissertação apresentada por Morelli, F.C. (2009).

4.2. PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Foi preparado, inicialmente, 150g de um concentrado (masterbatch) com 20% em massa de argila montmorilonita. Nesse caso, foi levado em consideração para o cálculo da massa de argila, a ser adicionada ao concentrado, que a mesma apresenta 30% de agente modificador. Calculada a massa corrigida de argila montmorilonita (42,85g), foi adicionado o dobro desse valor de compatibilizante (LLDPE-g-MA) (85,70g) e completado com LLDPE (21,45g) para se obter 150g de concentrado. Portanto, o concentrado apresenta a proporção 2:1 em massa (compatibilizante: argila) e foi obtido misturando-se as massas acima descritas de LLDPE, LLDPE-g-MA e argila montmorilonita num equipamento com alta taxa de cisalhamento, Drais ($w = 3000$ rpm). Em seguida o concentrado foi moído criogenicamente em um moinho modelo IKA Werke M20 com rotação de 20000 rpm. Posteriormente, o concentrado foi diluído na matriz de LLDPE, para obtenção dos nanocompósitos via intercalação no estado fundido fazendo uso de uma extrusora dupla rosca co-rotacional modelo MT19TC-25:1 da marca B & P Process Equipment and Systems com diâmetro de 19 mm, L/D = 25, velocidade de rotação das roscas (N) de 120 rpm e taxa de alimentação (\emptyset) de 0,7 Kg/h resultando numa razão entre Q/N de 0,006 Kg/h.rpm. Foi utilizado o seguinte perfil de temperaturas: 150°C (Z1) /170°C (Z2) /170°C (Z3) /200°C (Z4) /200°C (Z5) (cabeçote). Dessa maneira, foram obtidos os nanocompósitos na forma de pellets, com concentrações de 1,5% até 10,0% em massa de argila na matriz polimérica. A rosca utilizada no processo está ilustrada na Figura 4.2 (PASSADOR, F.R., 2012).

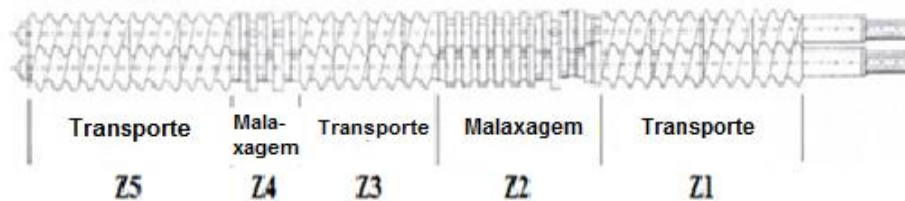


Figura 4.2 - Ilustração das roscas utilizadas na extrusão dos nanocompósitos com os respectivos perfis de temperatura utilizados.

4.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DO NANOCOMPÓSITO

Após a etapa de peletização dos nanocompósitos, foram preparadas amostras na forma de placas e filmes, via termoprensagem. O processo de obtenção das placas e dos filmes se deu da seguinte maneira: Inicialmente os “pellets” das amostras foram colocados entre duas folhas de Teflon[®], as quais são posicionadas entre duas placas de aço-inox e esse conjunto é colocado na termoprensa a 180°C e deixado por um período de 3 minutos sem aplicação de pressão para que a amostra seja fundida. Em seguida foi aplicado um processo crescente de pressão, começando com 2,6 até 9,6 MPa. No intervalo de uma aplicação e outra de pressão, há o alívio da mesma, para que haja saída de ar preso dentro da massa polimérica fundida. Quando a pressão durante o processo de termoformagem atinge 9,6 MPa, deixa-se a amostra por 30 segundos e posteriormente a isso, o aquecimento é desligado e a pressão é mantida em 9,6 MPa durante o resfriamento até a temperatura ambiente. A termoprensa utiliza circulação de água dentro de cada placa metálica para a refrigeração da mesma.

4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Foram utilizadas diversas técnicas para caracterizar os nanocompósitos de LLDPE com diferentes quantidades de argila organofílica (MMT) Cloisite 20A.

4.4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para calcular a porcentagem real de argila presente nas amostras de LLDPE/LLDPE-g-MA/argila organofílica e também para verificar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. A medida foi realizada em um

equipamento TGA Q500 da TA Instruments com as seguintes condições experimentais: aquecimento de 30-1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com vazão total de gás de 100 mL/min, sendo dividido em 40 mL/min no forno e 60 mL/min na balança. Além da taxa de aquecimento de 20°C/min descrita acima foram feitos outros experimentos com taxas de aquecimento de 10, 30 e 50°C/min. Dessa maneira, foi possível calcular a Energia de Ativação de Arrhenius (E_a) envolvida no processo de degradação térmica das amostras. Essa energia foi calculada em diversas porcentagens de degradação (5, 10, 15 e 20%). Para isso foram feitos gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura o qual irá fornecer o coeficiente angular (coef. ang.) que será usado para o cálculo da energia de ativação de Arrhenius (E_a) como mostrado na equação 1, a qual foi obtida através da norma ASTM E1641-07 (*Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*).

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \cdot \Delta(\log \beta) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq.1}$$

Onde, R = constante dos gases (8,314 J/ mol.K); b = aproximação derivativa (0,457 K⁻¹) e $\Delta(\log \beta) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ = é o coeficiente angular da curva do gráfico logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura em K⁻¹, nesse caso uma linha reta é requerida para a obtenção desse valor.

4.4.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para conhecer a temperatura de fusão cristalina e a cristalinidade dos nanocompósitos. Para isso foi utilizado um equipamento da TA Instruments com fluxo de gás N₂ de 50mL/min; taxa de aquecimento de 10°C/min; temperatura de início do teste de 20°C e temperatura final do teste de 200°C para o LLDPE e 150°C para os nanocompósitos. Para a análise foi utilizada a primeira corrida.

A cristalinidade dos nanocompósitos foi calculada de acordo com a equação 2.

$$\% \text{ de cristalinidade} = \frac{(\Delta H_f \text{ da matriz dos nanocompósitos})}{(\Delta H_f \text{ do polímero } 100\% \text{ cristalino}) \cdot m} \cdot 100\% \quad \text{Eq.2}$$

Onde o ΔH_f dos nanocompósitos é a entalpia de fusão cristalina experimental, ΔH_f é a entalpia de fusão teórica do LLDPE 100% cristalino (140,6 J/g) e m é a fração em massa do LLDPE na amostra (KUMAR, S., 2010).

4.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV/FEG) foi realizada na superfície crio fraturada do corpo de prova, com o objetivo de visualizar a distribuição do sólido inorgânico lamelar na matriz polimérica de LLDPE em função da quantidade de argila no nanocompósito. As imagens foram feitas num microscópio eletrônico de alta resolução (FEG) modelo Supra 35-Zeiss. Foi utilizada uma fita condutora e, além disso, a superfície analisada foi pintada com uma tinta a base de prata (Nitrato de Prata) a fim de reduzir o acúmulo de elétrons na superfície e melhorar a visualização das imagens no MEV/FEG.

4.4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para visualizar, além da distribuição, a dispersão da argila na matriz polimérica, ou seja, se a mesma se encontra na forma de esfoliado, intercalado e/ou agregado.

Inicialmente, as amostras foram cortadas com espessura aproximada de 35 nm utilizando um ultramicrótomo Leica Ultra Crio - Reichert Ultracut FC S, com o auxílio de uma faca de diamante Diatome. Foi utilizada na amostra uma temperatura de -85°C e na faca uma temperatura de -65°C. As amostras cortadas foram transferidas para uma grade circular de cobre com abertura de 400 mesh e analisadas num microscópio eletrônico de transmissão modelo Tecnai 20 com aceleração de voltagem de 20-200 kV.

4.4.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO (SAXS)

A análise de espalhamento de raios-X em baixo ângulo é um ensaio não destrutivo, que permite estudar a estrutura de polímeros, cristais líquidos, sólidos

amorfos ou semicristalinos, dispersões. O seu intervalo de resolução vai de 0,1 a 150 nm. Com isso, é possível obter informações sobre o tamanho e a forma das partículas.

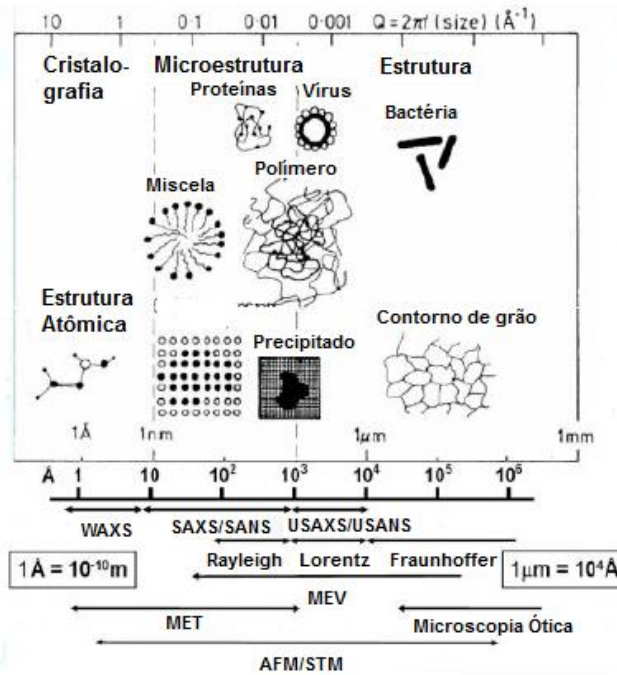


Figura 4.3 - Ilustração das possíveis informações sobre a estrutura dos materiais e as possíveis técnicas a serem utilizadas para a caracterização. (Adaptado da apresentação do prof. Victor Hugo Vitorino Sarmento, Núcleo de Química, UFS – Itabaiana/SE)

A análise de SAXS dos nanocompósitos (LLDPE/montmorilonita) foi feita à temperatura ambiente usando o equipamento Bruker NANOSTAR que apresenta uma fonte monocromática com comprimento de onda equivalente a 1,5418 Angstrom. O equipamento possui um detector bidimensional de raios-X e um analisador que é usado para registrar os dados de intensidade do espalhamento, o qual pode ser experimentalmente determinado como uma função do vetor de espalhamento (q), cujo módulo é dado pela equação 3:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: λ = comprimento de onda (1,5418 Å) e θ = ângulo de espalhamento do feixe de luz.

Os dados são representados através de um gráfico da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento (q). O tempo de coleta dos dados nesse caso foi de 1200 segundos.

4.4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar estruturalmente os nanocompósitos. A mesma fornece a distância interlamelar da argila organofílica no nanocompósito. Com isso, é possível ter indícios de como a argila está estruturada no mesmo e, além disso, analisar a influência da argila na cristalinidade dos nanocompósitos.

A análise estrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX) utilizando o equipamento da marca Rigaku, modelo Geigerflex, com varredura 2θ na faixa de 2° a 30° , com radiação $\text{CuK}\alpha$ 1,54 Å, potência no tubo de 40 Kv e corrente de 25 mA.

4.4.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar/avaliar as interações entre a matriz polimérica do LLDPE, o compatibilizante LLDPE-g-MA e o sal de anômio quaternário usado como modificador orgânico da argila Cloisite 20A. Foi utilizado um equipamento Varian 640-IR na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} para caracterizar os filmes dos nanocompósitos com diferentes quantidades de argila organofílica. Além disso, foi utilizado, também, o módulo de ATR-FTIR e os espectros dos nanocompósitos obtidos foram comparados ao espectro do LLDPE.

4.4.8. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta importante no estudo da estrutura molecular, a qual auxilia na observação da mudança estrutural e do comportamento dinâmico, focando nas cadeias poliméricas no material nanocompósito (RODRIGUES, T.C. et al., 2009).

A análise de RMN no estado sólido foi feita na temperatura ambiente, utilizando para isso um equipamento Bruker Avance III – 400 operando num campo magnético de 9,4T e com uma sonda para amostras sólidas com rotor de zircônia com 4 mm de diâmetro e rotação de 5 kHz. O tempo de relaxação longitudinal (T_1H) foi determinado indiretamente usando uma técnica de polarização cruzada com a rotação da amostra em torno do ângulo mágico (CPMAS), precedido por 900 pulsos no canal de hidrogênio e um intervalo de tempo variável onde o processo de relaxação é acompanhado. A Figura 4.4 ilustra um esquema com a sequência de pulso utilizada no experimento para determinação do T_1H .

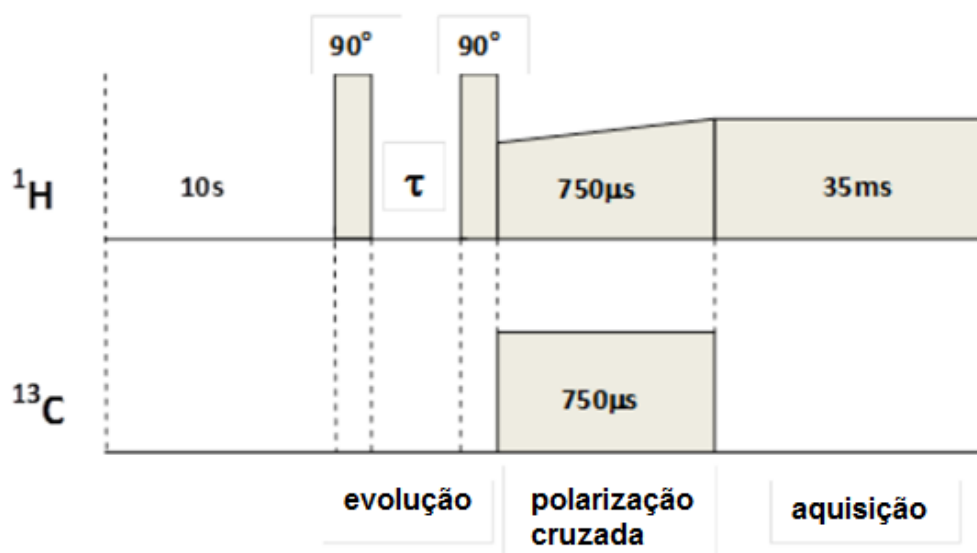


Figura 4.4 - Representação esquemática da sequência de pulso utilizada para a determinação do T_1H .

4.4.9. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

A análise da propriedade de transporte é usada para estudar o comportamento de barreira do nanocompósito frente à permeantes, fornecendo informações importantes para estudar a morfologia dos mesmos. O método de análise empregado foram os de permeação e de sorção.

4.4.9.1. PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA

O experimento de permeação de vapor de água foi feito utilizando-se um copo de Payne no qual é colocada água destilada sob o filme polimérico, sem que haja

contato entre eles, e por fim o copo é vedado com anéis de borracha e de metal. A Figura 4.5 ilustra o copo de Payne.

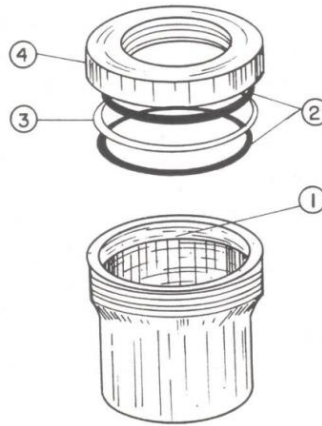


Figura 4.5 - Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor de água. Os números no desenho indicam: 1) – Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico; 2) – Anéis de vedação de borracha; 3) – Anel de alumínio; 4) – Tampa do copo de Payne. (SAMPAIO, E.M.V., 1993)

O conjunto é, então, colocado dentro de um dessecador na presença de um agente dessecante, que nesse caso foi o pentóxido de fósforo, com a finalidade de gerar um gradiente de pressão, o qual permite a permeação do vapor de água através do filme polimérico. Inicialmente os copos de Payne são pesados em curtos intervalos de tempo, passando, posteriormente, a intervalos maiores à medida que a variação de massa seja pequena. Essa variação é diretamente proporcional à massa de água que passa através do filme polimérico. O experimento é feito dentro de um banho para manter a temperatura dentro do dessecador constante (25°C), com um tempo de ensaio de aproximadamente 200h.

Para determinar o coeficiente de permeabilidade (P_H), primeiramente calcula-se o coeficiente angular da curva ($\Delta m/\Delta t$) no gráfico que expressa a variação de massa (Δm) em função do tempo (h). Obtido isso, calcula-se o fluxo (J) que é determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com uso da primeira lei de Fick que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração.

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo A = área do filme polimérico exposto durante o ensaio.

Portanto, o coeficiente de permeabilidade (P_H) é calculado pela equação 5.

$$P_H = \frac{J.L}{\Delta P_V(T)} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde $\Delta P_V(T)$ = a diferença de pressão de vapor numa dada temperatura e L = espessura da amostra.

A unidade do coeficiente de permeabilidade é dada em Barrer. Portanto, para o cálculo nesta unidade, a seguinte análise dimensional deve ser considerada a partir da equação 5:

$$P_H = \left[\frac{g.cm}{cm^2.s.mmHg} \right] \quad \text{Eq.6}$$

A densidade da água na temperatura em que foram realizadas as medidas de permeabilidade pode ser considerada praticamente unitária, então, a equação 6 resulta em:

$$P_H = \left[\frac{cm^3.cm}{cm^2.s.mmHg} \right] = [Barrer] \quad \text{Eq. 7}$$

4.4.9.2. PERMEAÇÃO AO OXIGÊNIO

O ensaio de permeação ao oxigênio foi realizado no equipamento OX-TRAN[®] da Mocon o qual possui duas câmaras de permeação. No teste foram utilizados dois filmes com espessura média de 100µm, os quais foram colocados separadamente nos respectivos compartimentos de medição da célula de permeação. Os filmes poliméricos a serem testados foram recobertos, parcialmente, por uma máscara de alumínio dos dois lados, ficando com uma área exposta de 5 cm² para o teste. Inicialmente o equipamento ficou em condicionamento por uma hora, com um fluxo de gás nitrogênio, para garantir que a câmara onde está o detector não tenha presença de gás oxigênio. Após esse tempo de condicionamento o ensaio de permeação se inicia e o gás de teste (gás oxigênio) entra em contato com um lado do filme polimérico, sendo o gás oxigênio que é permeado para o outro lado do filme é carregado por um fluxo de gás nitrogênio, gerando uma mistura de gás nitrogênio e oxigênio, o qual passa através do sensor

(eletrodo seletivo) e dessa maneira a quantidade de oxigênio contida no gás de transporte é medido, determinando-se, assim, a taxa de transmissão do gás oxigênio através do filme polimérico. A medida é tomada em 6 medições com um tempo individual de 15 minutos cada, totalizando um tempo total de ensaio de aproximadamente 1,5 horas para cada célula. O ensaio é baseado nas normas ASTM D-3985, ASTM F-1927, JIS K-7126, ASTM F-1307 e ISSO CD 15105-2, sendo feito em duplicata.

A Figura 4.6 ilustra a célula utilizada no experimento de permeação ao gás oxigênio.

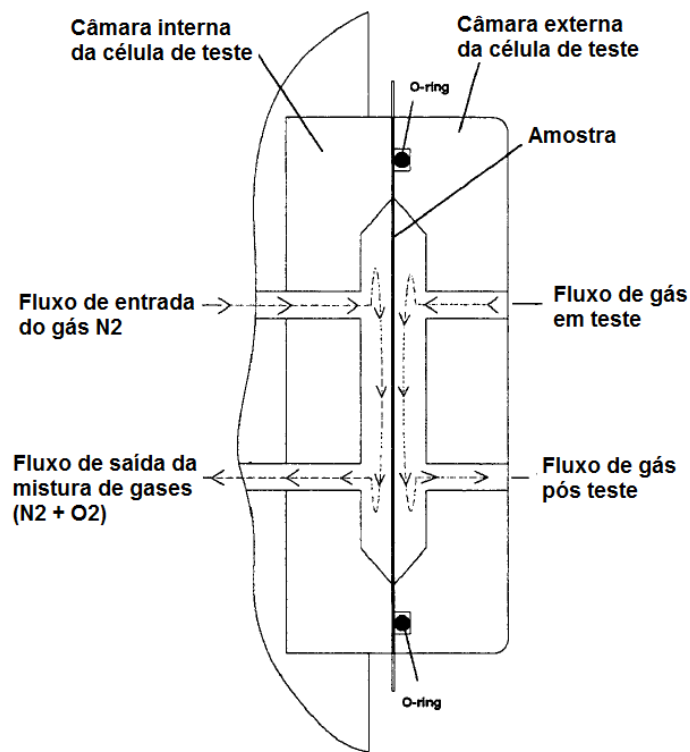


Figura 4.6 - Ilustração da célula de permeação ao gás oxigênio (Figura adaptada do manual de instruções do equipamento OX-TRAN).

4.4.9.3. PERMEAÇÃO AO DIÓXIDO DE CARBONO

As medidas de permeação ao dióxido de carbono foram realizadas em um equipamento comercial da Mocon modelo PERMATRAN-C®.

A Figura 4.7 ilustra a célula utilizada no experimento de permeação ao gás dióxido de carbono.

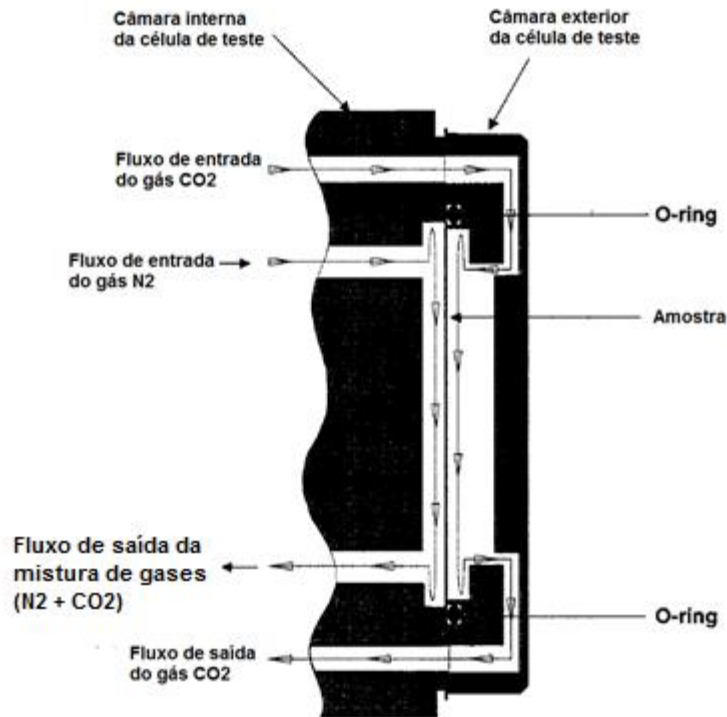


Figura 4.7 - Ilustração da célula de permeação ao gás dióxido de carbono (Figura adaptada do manual de instruções do equipamento PERMATRAN).

No teste o gás dióxido de carbono atravessa a amostra, sendo captado pelo gás nitrogênio e transportado através de um sensor de infravermelho modulado. Com isso, é gerada uma voltagem no sensor eletrônico que é diretamente proporcional à quantidade de gás dióxido de carbono que passa pelo sensor. Dessa forma, os dados provenientes do sensor são transmitidos para o computador, o qual calcula um valor final que descreve a taxa de transmissão do gás dióxido de carbono através do material testado.

4.4.9.4. MODELOS DE PERMEABILIDADE EM NANOCOMPÓSITOS

Neste trabalho foram utilizados três modelos de permeabilidade para estimar a razão de aspecto dos nanocompósitos.

O modelo de Bharadwaj, R.K. (2001), permite estimar o valor da razão de aspecto da argila que está dispersa pela matriz polimérica. Além disso, através do termo do parâmetro de ordem (S), é possível estimar a orientação da argila que está

dispersa pela matriz polimérica (paralelo ao fluxo (S=-1/2); aleatório (S=0) e perpendicular ao fluxo (S=1)). Para isso foi utilizado a equação 8.

$$\frac{P_{Nano}}{P_{LLDPE}} = \frac{1-\phi_s}{1+\frac{L}{2d} \cdot \phi_s \cdot \left(\frac{2}{3}\right) \cdot (S+\frac{1}{2})} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde ϕ_s = fração de volume de carga; S = parâmetro de ordem; L/d = razão de aspecto da carga.

O modelo de FREDRICKSON, G.H e BICERANO, J. (1999) permite, também, estimar o valor da razão de aspecto da argila que está dispersa pela matriz polimérica. Esse modelo considera as partículas impermeáveis na forma de discos e com alta razão de aspecto, orientados longitudinalmente pela matriz. Nesse caso, foi utilizado a equação 9.

$$\frac{P_{Nano}}{P_{LLDPE}} = \left(\frac{1}{2+a_1\chi(L/d)\phi} + \frac{1}{2+a_2\chi(L/d)\phi} \right)^2 \quad \text{Eq. 9}$$

Onde: $a_1 = (2 - \sqrt{2})/4$, $a_2 = (2 + \sqrt{2})/4$ e $\chi = \pi/\ln(\frac{L}{d})$

O modelo de CUSSLER-ARIS (1988) permite, também, estimar o valor da razão de aspecto da argila que está dispersa pela matriz polimérica. Nesse caso foi utilizada a equação 10.

$$\frac{P_{Nano}}{P_{LLDPE}} = \frac{1}{(1+[(\mu\alpha^2) \cdot (\frac{\phi^2}{1-\phi})])} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde: α = razão de aspecto; ϕ = fração volumétrica e $\mu = \frac{\pi^2}{8 \ln(\frac{L}{2d})^2}$

4.4.9.5. SORÇÃO

No experimento de sorção as amostras de nanocompósitos são colocadas dentro de um tubo de ensaio em contato com uma solução de CH₂Cl₂/Hexano com diferentes atividades (a=0,1 até a=0,75). O conjunto é colocado dentro de um banho para que a

temperatura do mesmo fosse mantida em 30°C. O procedimento experimental do ensaio consiste na retirada da amostra da solução, secagem da mesma em papel, seguida de pesagem. É utilizado um pesa filtro para transportar a amostra da sala onde se encontra o banho até a sala de pesagem. Inicialmente elas são pesadas num intervalo de um minuto até completar o tempo de dez minutos. Após 10 minutos, esse intervalo de tempo é aumentado para dois, cinco e dez minutos até que se complete o tempo de uma hora. Após isso, a pesagem é feita de 12 em 12 horas até ser completado um tempo total aproximado de 140 horas.

Neste ensaio determina-se a quantidade de líquido que é sorvido pela matriz polimérica, sendo medida pela quantidade de massa ganha pela matriz em função do tempo. Os dados são geralmente colocados num gráfico, indicando a quantidade de vapor sorvido *versus* a raiz quadrada do tempo em hora, sendo esse processo governado pela Lei de Fick. Resumidamente, quando as curvas de sorção são lineares na etapa inicial do gráfico, a sorção é considerada Fickiana, porém, quando as curvas de sorção não são lineares o processo de sorção é considerado não Fickiana.

Primeiramente é feito um gráfico com os valores de massa *versus* raiz quadrada do tempo, em hora. Em seguida é feito outro gráfico, só que dessa vez constrói-se um gráfico com os valores de $[(m_t - m_0)/(m_{eq} - m_0)]$, onde m_t = massa num tempo t , m_0 = massa inicial e m_{eq} = massa de equilíbrio, *versus* raiz quadrada do tempo, em hora, no qual é calculado o coeficiente angular que será usado no cálculo do coeficiente de difusão (D).

Do gráfico quantidade de líquido sorvido *versus* a raiz quadrada do tempo, é possível calcular o valor do coeficiente de Difusão (D) para cada atividade de acordo com a Equação 11. Onde: m_t/m_{eq} = variação da massa sorvida; t = tempo (h), L = espessura (cm).

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = \frac{4}{L} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. 11}$$

Rearranjando os termos da equação 9:

$$\frac{m_t/m_{eq}}{t^{1/2}} = \frac{4D^{1/2}}{L \cdot \pi^{1/2}} \quad \text{Eq. 12}$$

$$D = \frac{(coef\ angular)^2 \cdot L^2 \cdot \pi}{16} \quad \text{Eq. 13}$$

Na Equação 13 a unidade do coeficiente angular é h⁻¹, portanto, para passarmos para segundos multiplicamos por 3600. Portanto, a fórmula usada para o cálculo do coeficiente de Difusão (D) é:

$$D = \frac{(coef.angular)^2 \cdot L^2 \cdot \pi}{16 \cdot 3600} \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo o coeficiente de Difusão expresso em cm².s⁻¹.

4.4.10. PROPRIEDADE MECÂNICA

4.4.10.1. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

As amostras foram obtidas, acondicionadas e ensaiadas de acordo com a norma ASTM D882. Com isso, foi possível analisar a validade e os possíveis parâmetros estimados a partir das seguintes relações envolvendo o módulo elástico (E) e a tenacidade (valor relacionado à área sob a curva tensão-deformação). As análises são feitas de forma comparativa entre os nanocompósitos, procurando avaliar possíveis incrementos na propriedade mecânica de tração, correlacionando isto com as concentrações do sólido inorgânico lamelar, o grau de esfoliação do mesmo e a sua compatibilização com a matriz polimérica. Os ensaios foram realizados em uma máquina da marca EMIC DL 2000, com temperatura de 25°C e com velocidade de deformação de 10 mm/min, sendo os ensaios feitos para no mínimo 8 filmes poliméricos.

4.4.10.2. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DMTA)

A análise térmica dinâmico mecânica é uma ferramenta importante, pois fornece informações sobre a mobilidade dos segmentos da cadeia do polímero.

Uma das propriedades medidas nesse ensaio é o módulo elástico (ou módulo de armazenamento) E', que caracteriza a natureza elástica do material e mede a quantidade de deformação induzida por uma dada força aplicada ciclicamente, com uma certa frequência. O valor do módulo elástico (E') é proporcional à quantidade de

energia armazenada pelo material em cada ciclo. Além disso, é possível obter o módulo de perda (E'') que é a característica da natureza viscosa do material, sendo proporcional à quantidade de energia dissipada pelo mesmo em cada ciclo.

A razão adimensional entre a energia dissipada na forma de calor por ciclo pela energia potencial armazenada por ciclo é denominada amortecimento ou fator de perda ($\tan\delta$). E é dada pela equação 15:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq. 15}$$

A temperatura de transição de uma fase (identificada através do máximo do pico em $\tan\delta$) é função das características internas da fase (como por exemplo, plastificação) e/ou características induzidas pela fase externa envolvente. Se estas características implicam num impedimento da movimentação molecular, a temperatura de transição se desloca para valores maiores. Por outro lado, se a interação facilitar a movimentação molecular, haverá uma redução na temperatura de transição. Dessa maneira, se houver a plastificação de uma fase haverá uma redução na T_g . Porém, se houver a presença de uma fase envolvente rígida (por exemplo, fase cristalina) numa fase dispersa, haverá um deslocamento da T_g para temperaturas maiores. Este efeito é influenciado pelas condições da interface.

As medidas foram realizadas num equipamento da TA instruments modelo Q800, com garra de tensão para filme. Os filmes dos nanocompósitos foram ensaiados com uma frequência de 1 Hz, a deformação de 1,0% (garantindo que as medidas foram realizadas dentro da região viscoelástica linear do material), faixa de temperatura de -130°C a 150°C e taxa de aquecimento de 3°C/min. Nesse ensaio as amostras de filme polimérico apresentavam dimensões médias equivalentes a: 8,5 x 7,5 x 0,2 mm (comprimento x largura x espessura).

4.4.10.3. ENSAIO DE IMPACTO

O ensaio de impacto é uma caracterização mecânica importante que irá fornecer a resistência do material testado ao impacto a ele imposto por um martelo. As medidas foram realizadas em um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL

25. O ensaio foi feito em 8 amostras termoprensadas, utilizando um martelo de 2,75J, as quais foram entalhadas utilizando uma máquina de entalhe Ceast segundo a norma ASTM D 256-10. O entalhe na amostra serve como um concentrador de tensão, fazendo com que a fratura se propague na seção transversal da amostra.

4.4.11.1. ENVELHECIMENTO EM COMBUSTÍVEIS

As amostras do LLDPE e dos nanocompósitos foram imersas dentro de um béquer com combustíveis (etanol e gasolina) durante um período de 30 dias em temperatura ambiente (25°C). Após esse período as mesmas foram secas e caracterizadas. As especificações da gasolina é dada pela *RESOLUÇÃO ANP Nº 57, DE 20.10.2011 - DOU 21.10.2011* e a do álcool é dada pela *RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011*.

4.4.11.2. ENVELHECIMENTO EM ÁGUA

As amostras do LLDPE e dos nanocompósitos foram imersas dentro de um béquer com água destilada durante um período de 7 dias, o qual foi colocado em um banho com temperatura controlada de 30°C. Após esse período as mesmas foram secas e caracterizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta as curvas de difração de raios-X (DRX) da argila montmorilonita, do LLDPE e dos nanocompósitos num intervalo de 2θ de 0 a 9° .

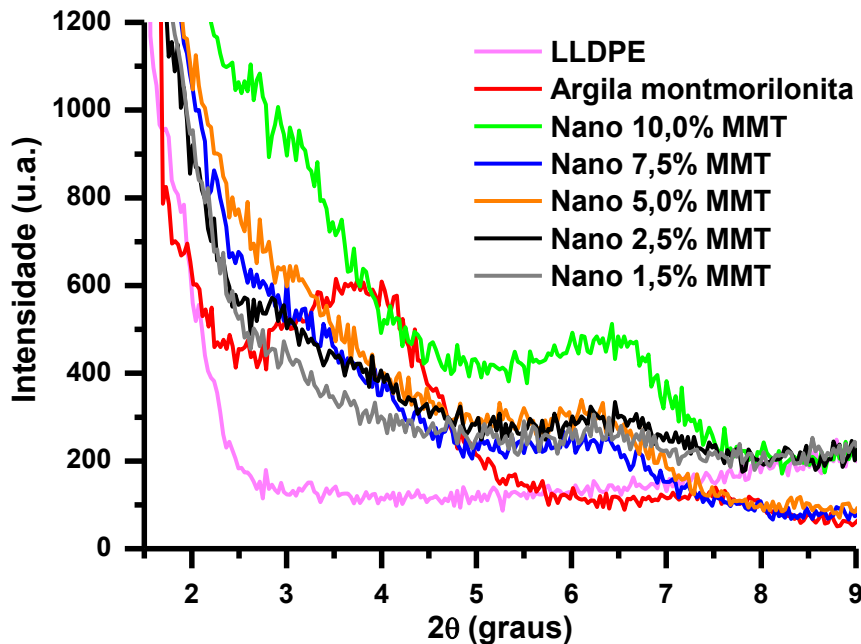


Figura 5.1 - Curvas de DRX da argila montmorilonita (MMT) e dos nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita, com 2θ de 0 a 9° .

É possível observar na Figura 5.1 que a argila montmorilonita (Cloisite 20A) apresenta um pico de difração em 2θ em torno de $3,8^\circ$, referente ao plano difratográfico d_{001} , com um espaçamento interlamelar de 2,30 nm. Além disso, há, também, um segundo pico em 2θ a $7,6^\circ$, referente ao plano difratográfico d_{002} , com espaçamento interlamelar de 1,16 nm, o qual sugere que a troca iônica no processo de organofilização da argila não é totalmente eficaz, restando estruturas com regiões interlamelares ainda contendo íons sódio (CHRISOPOULOU, K. et al., 2005), (VILLALUENGA, J.P.G. et al., 2007). Nos nanocompósitos com 1,5; 2,5; 5,0 e 7,5% de argila montmorilonita nota-se que o pico principal referente à argila montmorilonita fica praticamente imperceptível, porém no caso do nanocompósito com 10,0% de argila há

uma diminuição na intensidade desse pico e, também, um deslocamento para valores menores de 2θ . Essa diminuição na intensidade do pico principal da argila (d_{001}) e o deslocamento para menores valores de 2θ , encontrado para os nanocompósitos sugere uma desorganização e um aumento no espaçamento interlamelar da argila presente nos nanocompósitos, respectivamente. Dessa forma, isso poderia ser provavelmente um indício da formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas nos nanocompósitos. Outra observação a ser feita é que o pico relacionado ao menor espaçamento interlamelar da argila, plano difratográfico d_{002} , sofre um deslocamento para menores valores de 2θ , ou seja, é um indicativo de que há intercalação das cadeias do LLDPE nesse espaço, porém sem desorganização dessa estrutura de lamelas empilhadas da argila.

A Tabela 5.1 ilustra os valores dos espaçamentos interlamelares do plano cristalográfico d_{001} e d_{002} da argila montmorilonita. Observando esses valores é possível notar que o processo de troca catiônica aumenta o espaçamento interlamelar da argila montmorilonita, passando de 1,16 nm para 2,30 nm. Além disso, observando os valores dos espaçamentos interlamelares da argila, relacionado ao plano d_{001} , nota-se que para os nanocompósitos com até 7,5% de argila houve a perda dessa estrutura e para o nanocompósito com 10,0% de argila houve um aumento no valor do espaçamento interlamelar. Portanto, a rota de processamento utilizada para a preparação dos nanocompósitos foi eficiente, ou seja, gerou nanocompósitos com a argila dispersa na matriz do LLDPE na forma esfoliada e/ou intercalada.

Tabela 5.1 - Valores dos espaçamentos interlamelares dos nanocompósitos e da argila montmorilonita.

	Plano d_{001} Espaçamento em (nm)	Plano d_{002} Espaçamento em (nm)
Argila montmorilonita	2,30	1,16
Nano 1,5% MMT	-	1,37
Nano 2,5% MMT	-	1,38
Nano 5,0% MMT	-	1,39
Nano 7,5% MMT	-	1,42
Nano 10,0% MMT	3,02	1,38

Outra observação a ser feita é que para o nanocompósito com 10,0% de argila há um aumento no valor do espaçamento interlamelar da argila, porém sem destruição dessa estrutura lamelar empilhada, como acontece no caso dos nanocompósitos com menores concentrações de argila. Isso poderia ser justificado devido à grande quantidade de argila presente no sistema, que de certa forma tenderia a ser aglomerar.

A Figura 5.2 apresenta as curvas de difração de raios-X (DRX) do LLDPE e dos nanocompósitos num intervalo de 2θ que vai de 10 a 30°.

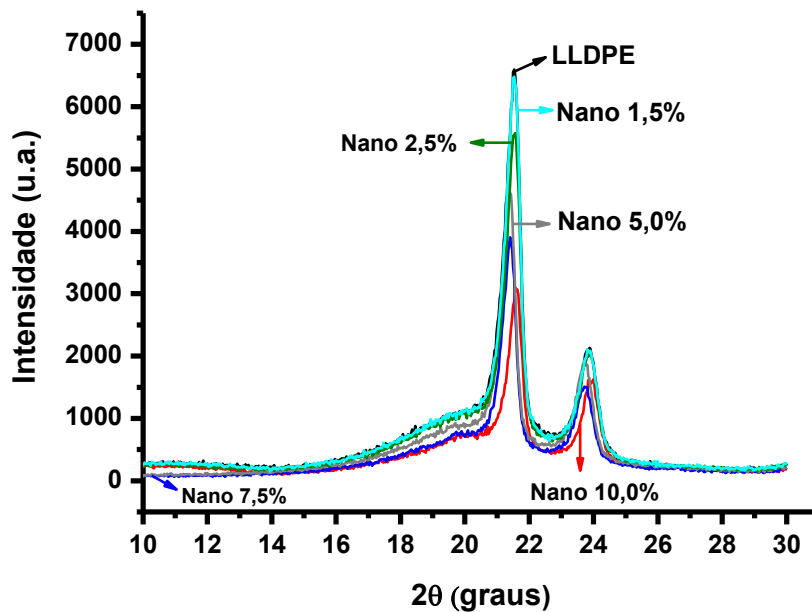


Figura 5.2 - Curvas de DRX do LLDPE e dos nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita, com 2θ de 10 a 30°.

Nesse caso é possível verificar a influência da argila na cristalinidade do polímero. Para isso foi feita a integração dos picos principais do difratograma de raios-X (2θ entre 16 e 26°), usando uma função de Lorentz e os valores são apresentados na Tabela 5.2.

De acordo com os dados de cristalinidade ilustrados na Tabela 5.2 observa-se que à medida que a argila vai sendo adicionada ao LLDPE, há um aumento no valor da cristalinidade, a qual passa por um máximo (Nano 5,0% MMT) e em seguida diminui retornando próximo ao valor do LLDPE puro. Isso é um indicativo de que a argila montmorilonita poderia favorecer ligeiramente o processo de cristalização das cadeias

do LLDPE. Porém, a diferença entre o valor da máxima cristalinidade (Nano 5,0% MMT) e o valor da mínima cristalinidade (LLDPE) não é muito grande.

Tabela 5.2 - Valores da cristalinidade para as amostras de LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.

Amostras	Cristalinidade (%)
LLDPE	59,8
Nano 1,5% MMT	64,1
Nano 2,5% MMT	63,2
Nano 5,0% MMT	68,2
Nano 7,5% MMT	63,7
Nano 10,0% MMT	61,8

5.2. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

A Figura 5.3 ilustra a intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento (q) para o LLDPE e para os nanocompósitos de LLDPE/MMT.

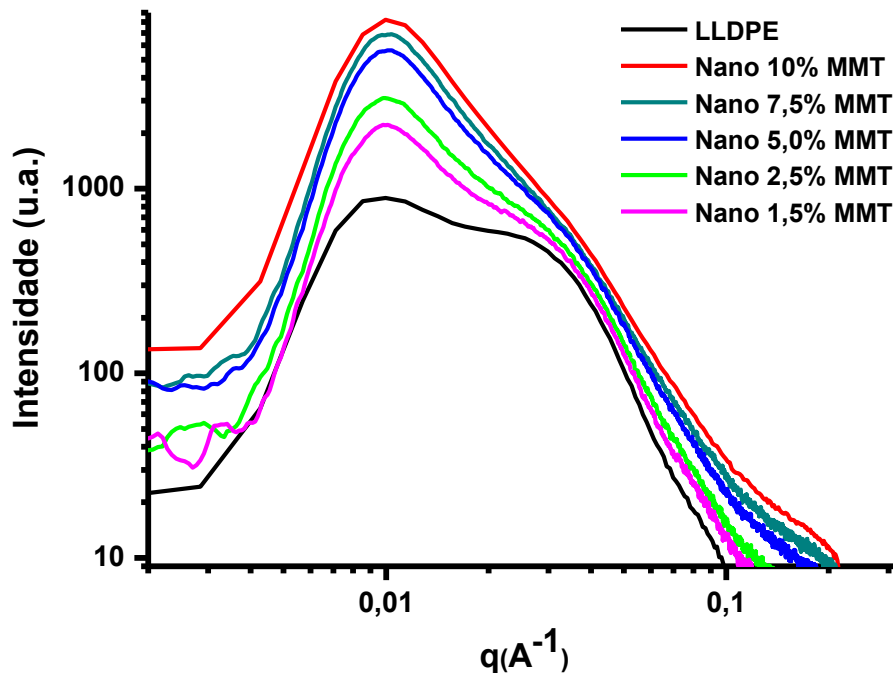


Figura 5.3 – Duplo logaritmo da $I(q)$ em função do vetor de espalhamento (q) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.

Observa-se em valores muito pequenos do vetor de espalhamento (q) a tendência da formação de um patamar, que é referente ao regime de Guinier no gráfico duplo logaritmo (Figura 5.3). Observa-se, também, que o LLDPE apresenta um pequeno pico de correlação em $0,009 \text{ \AA}^{-1}$, referente aos cristais dispersos na fase amorfa do LLDPE, uma vez que este é um polímero semicristalino. À medida que a argila vai sendo adicionada ao LLDPE nota-se um aumento na intensidade desse pico, que é causado pelo aumento na densidade eletrônica (MOTOVILIN, M. et al., 2011), e um deslocamento para regiões com maiores valores de q . Além disso, é observado, também, um ombro próximo a $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ na amostra de LLDPE e que vai desaparecendo à medida que argila vai sendo adicionada ao polímero. Esse ombro poderia ser novamente relacionado às estruturas cristalinas dispersas na fase amorfa do LLDPE, porém com tamanho menor do que as estruturas anteriores. Nesse caso à medida que a argila vai sendo adicionada ao LLDPE ocorre uma perda de organização dessas estruturas, devido ao arranjo desses cristais com a estrutura cristalina da argila, induzindo a formação de estruturas menores do que as existentes inicialmente no LLDPE puro e sem correlação espacial entre elas (PARANHOS, C.M., et al., 2008). Isso explicaria o desaparecimento desse ombro à medida que a concentração de argila aumenta no sistema. Além disso, outra possibilidade para explicar este desaparecimento seria pelo aumento acentuado do pico localizado próximo a $0,009 \text{ \AA}^{-1}$ à medida que a argila vai sendo adicionada ao sistema e isso poderia mascarar a presença do mesmo.

A Figura 5.4 mostra o gráfico do logaritmo da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento ao quadrado usado para estimar tamanho das partículas em sistemas polidispersos. Nesse caso as partículas com domínios maiores espalham em baixos valores de q e as partículas com domínios menores espalham em valores mais altos de q . Dessa maneira, o tamanho dos cristalitos maiores e menores pode ser determinado pela curvatura através do cálculo do valor do coeficiente angular das curvas expostas na Figura 5.4 e é dado pelo valor do raio de giro large ($R_{g\text{Large}}$) e raio de giro small ($R_{g\text{Small}}$), respectivamente (PARANHOS, C.M., et al., 2008).

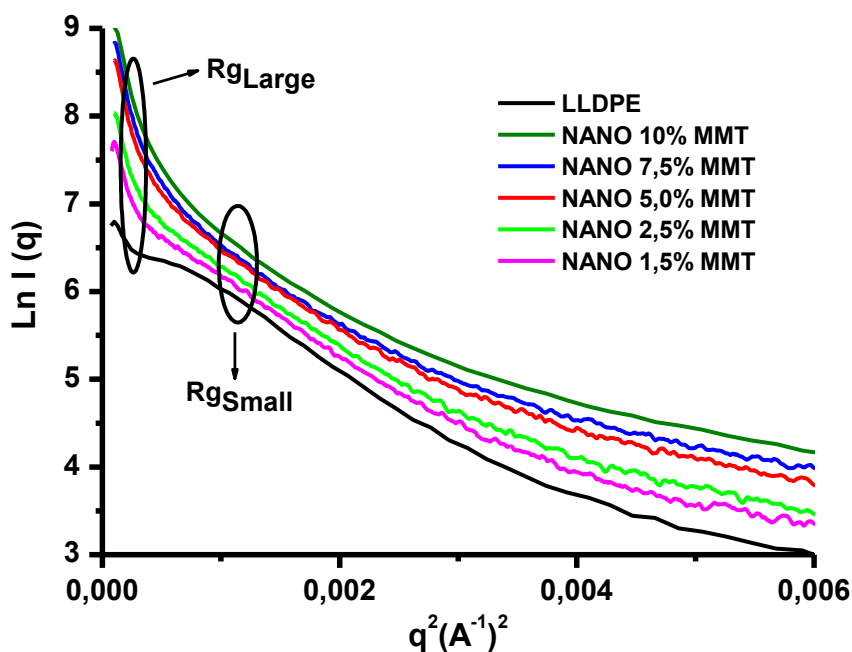


Figura 5.4 - $\ln I(q)$ em função do vetor de espalhamento ao quadrado (q^2) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.

A Tabela 5.3 ilustra os valores dos raios de giro Large e Small do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.

Tabela 5.3 - Valores dos raios de giro Large (R_{gLarge}) e Small (R_{gSmall}) do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.

Amostras	Raio de giro (Rg)	
	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)
LLDPE	157,1	69,8
Nano 1,5% MMT	121,5	51,0
Nano 2,5% MMT	125,6	51,8
Nano 5,0% MMT	130,5	53,5
Nano 7,5% MMT	136,7	58,1
Nano 10,0% MMT	137,6	60,7

Comparando os valores dos raios de giro dos nanocompósitos com o do LLDPE na mesma condição, observa-se que a presença da argila montmorilonita diminui os

valores dos mesmos, tanto para o Rg_{Large} quanto para o Rg_{Small} . Desse modo, esses valores indicam que a argila montmorilonita não contribui para o crescimento dos cristais. Por outro lado, se compararmos os valores dos raios de giro apenas entre os nanocompósitos é possível observar um crescimento dos mesmos (Rg_{Large} e Rg_{Small}) com o aumento da concentração de argila no sistema. Isso poderia ser explicado devido à diferença na forma como a argila se dispersa pela matriz do LLDPE. De acordo com o que foi observado no difratograma de raios-X, Figura 5.1, os nanocompósitos com menores e maiores concentrações de argila apresentam provavelmente a argila dispersa na forma de intercalado/esfoliado e agregado, respectivamente. Sendo, assim, se compararmos um mesmo elemento de volume para o nanocompósito com menor e maior concentração de argila, observar-se-á que em menor concentração de argila as lamelas da mesma estão melhor distribuídas e dispersas por todo esse elemento de volume do que em maior concentração de argila, onde as lamelas da mesma se encontram juntas formando um grande aglomerado e com má distribuição por esse elemento de volume analisado. Dessa maneira, nos nanocompósitos com menores concentrações de argila a distância entre as lamelas é menor do que nos nanocompósitos com maiores concentrações de argila e isso limitaria ou até mesmo dificultaria o crescimento dos cristais de LLDPE. Como a técnica de SAXS não diferencia os cristais da argila e do polímero, então, quanto menor for a liberdade para o crescimento dos cristais de LLDPE na superfície ou entre as lamelas da argila, devido ao impedimento causado pela proximidade das mesmas, isso limitaria o crescimento desses cristais e, conseqüentemente, menor será o valor dos raios de giro (Rg).

5.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)

O RMN foi utilizado para entender as mudanças na mobilidade molecular da matriz do polímero após a adição da argila organofílica. As medidas do RMN no estado sólido foram realizadas através do tempo de relaxação das cadeias poliméricas (T_1H) e varia em função do tempo de correlação (T_c) (MINGTAO, W. et al., 2007), sendo capaz de gerar respostas da dispersão das argilas organofílicas na matriz do polímero, bem como as interações entre os componentes do nanocompósito na nanoestrutura do

material. Além disso, é possível verificar se o nanocompósito apresenta diferentes domínios moleculares de acordo com o tipo de distribuição da argila organofílica na matriz do polímero.

A Figura 5.5 ilustra o gráfico do tempo de relaxação spin-rede (T_1H) em função da concentração de argila.

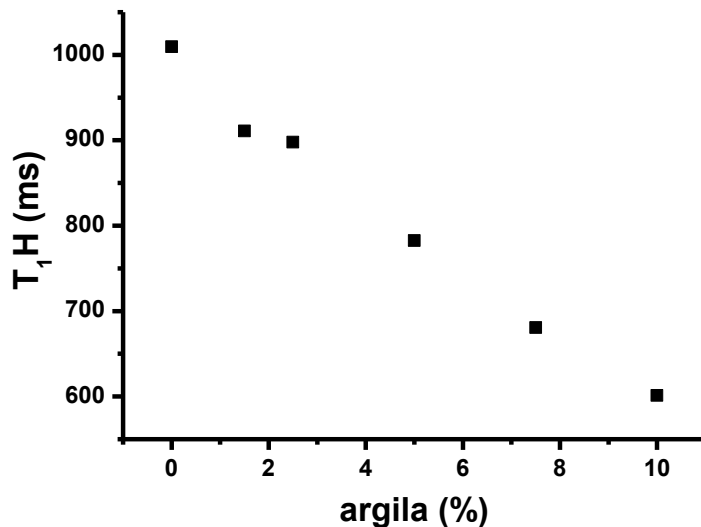


Figura 5.5 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila.

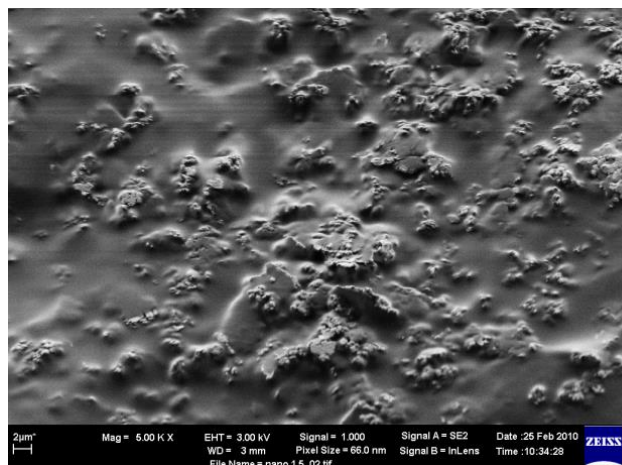
O processo de relaxação longitudinal é um processo essencialmente entálpico, onde é necessário que ocorra a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica e os arredores. Desse modo, quanto mais heterogêneo for o sistema, mais suscetíveis estarão os arredores à dissipação energética, mais eficiente será a relaxação e, conseqüentemente, menor será o valor de T_1H . Sendo assim, observa-se na Figura 5.5 que o tempo de relaxação spin-rede (T_1H) diminui em função do aumento da quantidade de argila no sistema, ou seja, a presença da argila gera um sistema polimérico mais heterogêneo do que a matriz do LLDPE. Os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%) apresentam valores de T_1H maiores do que os nanocompósitos com maior concentração de argila (7,5 e 10,0%) e isso é devido a um sistema mais homogêneo, o qual é gerado devido à melhor distribuição e dispersão da argila pela matriz do LLDPE. Dessa maneira, a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica com os arredores é dificultada, refletindo, assim, no maior valor de T_1H dos nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila. Além

disso, estes nanocompósitos apresentam valores próximos de T_1H , indicando que os mesmos possuem estruturas semelhantes e que, possivelmente estariam na forma de intercalados e/ou esfoliados. No caso dos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila o sistema apresenta maior heterogeneidade devido à presença de partículas de argila dispersas pela matriz do LLDPE não somente na forma de intercalados e/ou esfoliados, mas, também, com presença significativa de agregados de argila, tornando, dessa maneira, o sistema mais heterogêneo.

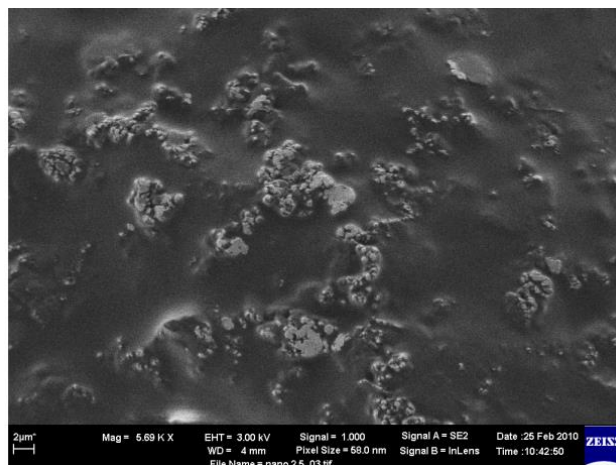
Portanto, observa-se que os dados obtidos pelas análises de DRX, SAXS e RMN no estado sólido usados na caracterização estrutural dos nanocompósitos LLDPE/MMT fornecem indícios da presença de estruturas de argila dispersa na forma de intercalado e/ou esfoliado para os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5; 2,5 e 5,0%) e de estruturas na forma de intercalado e/ou agregado para os nanocompósitos com maiores concentrações de argila (7,5 e 10,0%).

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV/FEG)

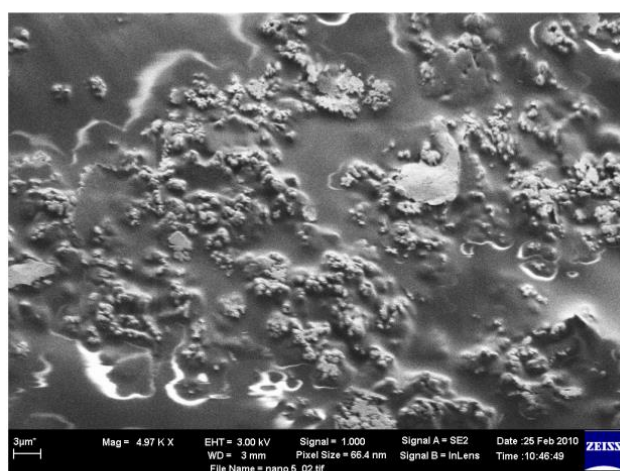
Na Figura 5.6 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada dos nanocompósitos LLDPE/MMT. Nesse caso observa-se uma fase contínua (matriz polimérica) e outra fase dispersa na forma de pequenos aglomerados (argila montmorilonita). Com isso, é possível notar que nos nanocompósitos com 1,5% até 5,0% MMT as mesmas encontram-se bem distribuídas pela matriz do LLDPE, ao contrário dos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% MMT que tem má distribuição. Além disso, observa-se, também, considerando a limitação das imagens obtidas, boa distribuição desses pequenos agregados de argila pela matriz polimérica, para todos os teores de argila analisados, com exceção do nanocompósito com 10,0% MMT. Portanto, a concentração de argila é um fator que limita a sua distribuição pela matriz do LLDPE.



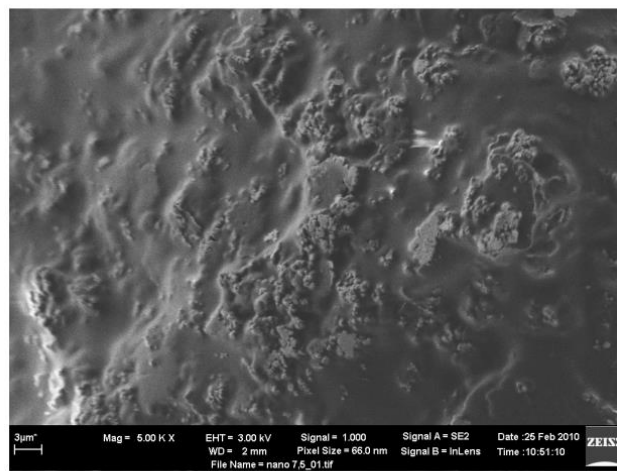
(a) - 1,5% MMT



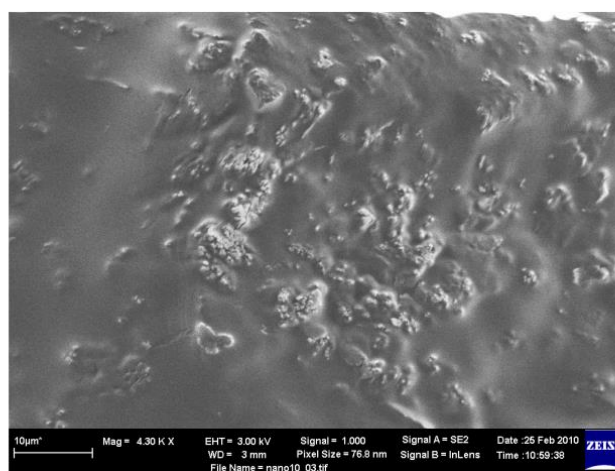
(b) - 2,5% MMT



(c) - 5,0% MMT



(d) - 7,5% MMT



(e) - 10,0% MMT

Figura 5.6 - Imagens de MEV/FEG dos nanocompósitos. A barra dimensional das Figuras 3(a), 3(b), 3(d), 3(e) e 3(d) valem 2µm, 2µm, 3µm, 3µm e 10µm, respectivamente.

Apesar da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ser uma técnica visual é impossível definir através das micrografias apresentadas na Figura 5.6 qual o tipo de estrutura da argila gerada nos nanocompósitos LLDPE/MMT, ou seja, se a mesma está na forma de intercalado e/ou esfoliado. Isso só será possível através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) a qual será apresentada a seguir.

5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Na Figura 5.7 estão apresentadas às micrografias eletrônicas de transmissão da superfície transversal dos nanocompósitos LLDPE/MMT que foi fatiada/cortada com o auxílio de um ultramicrótomo Leica Ultra Crio - Reichert Ultracuts FC S.

As micrografias eletrônicas de transmissão mostram que há uma boa interação entre a argila montmorilonita e a matriz do LLDPE, devido à boa dispersão da mesma nos nanocompósitos analisados. Na maioria dos nanocompósitos (1,5 até 7,5%MMT) a argila está dispersa na forma de intercalado e esfoliado. No caso do nanocompósito com 10,0% MMT a estrutura da argila está dispersa na matriz do LLDPE na forma de intercalado e agregado. Porém, todos os nanocompósitos apresentam boa distribuição da argila pela matriz polimérica.

Independentemente da concentração de argila presente nos nanocompósitos, a mesma encontra-se dispersas de duas formas diferentes pela matriz polimérica, sendo o tipo de estrutura predominante governada pela quantidade de argila no sistema. Ou seja, quanto menor a quantidade de argila, maior a chance de se encontrar estruturas na forma de esfoliados. E quanto maior a quantidade de argila presente, maior a chance de se encontrar estruturas na forma de agregados. Porém, sempre coexistindo com essas duas formas, a forma intercalada.

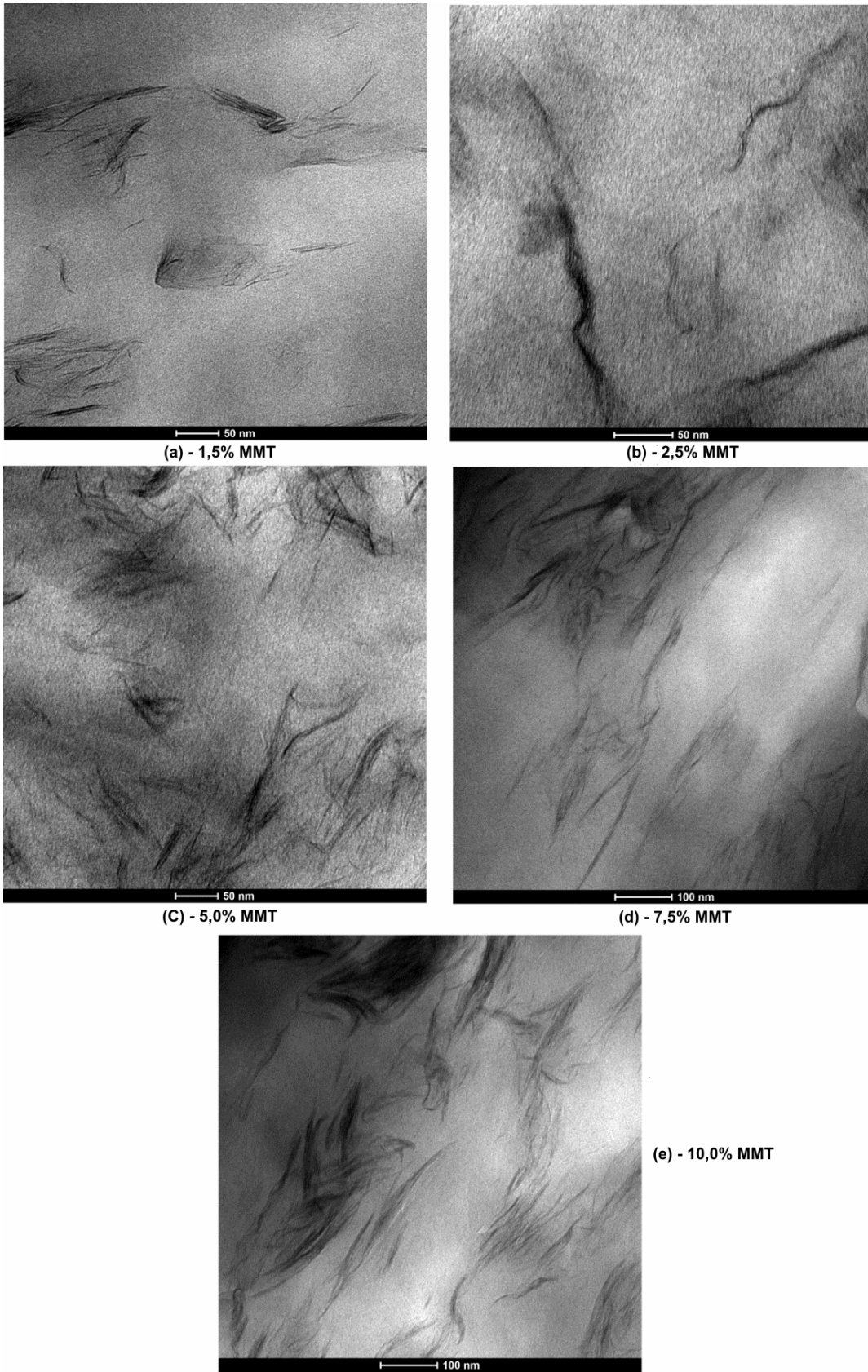


Figura 5.7 - Imagens de MET dos nanocompósitos.

Através das micrografias eletrônicas de transmissão estima-se o valor da razão de aspecto das estruturas de argila, utilizando o programa *Image-Pro Plus 6.0*, que estão dispersas na matriz polimérica do LLDPE. Nesse caso foram analisadas 10 micrografias eletrônicas de transmissão, sendo possível fazer um histograma desses valores.

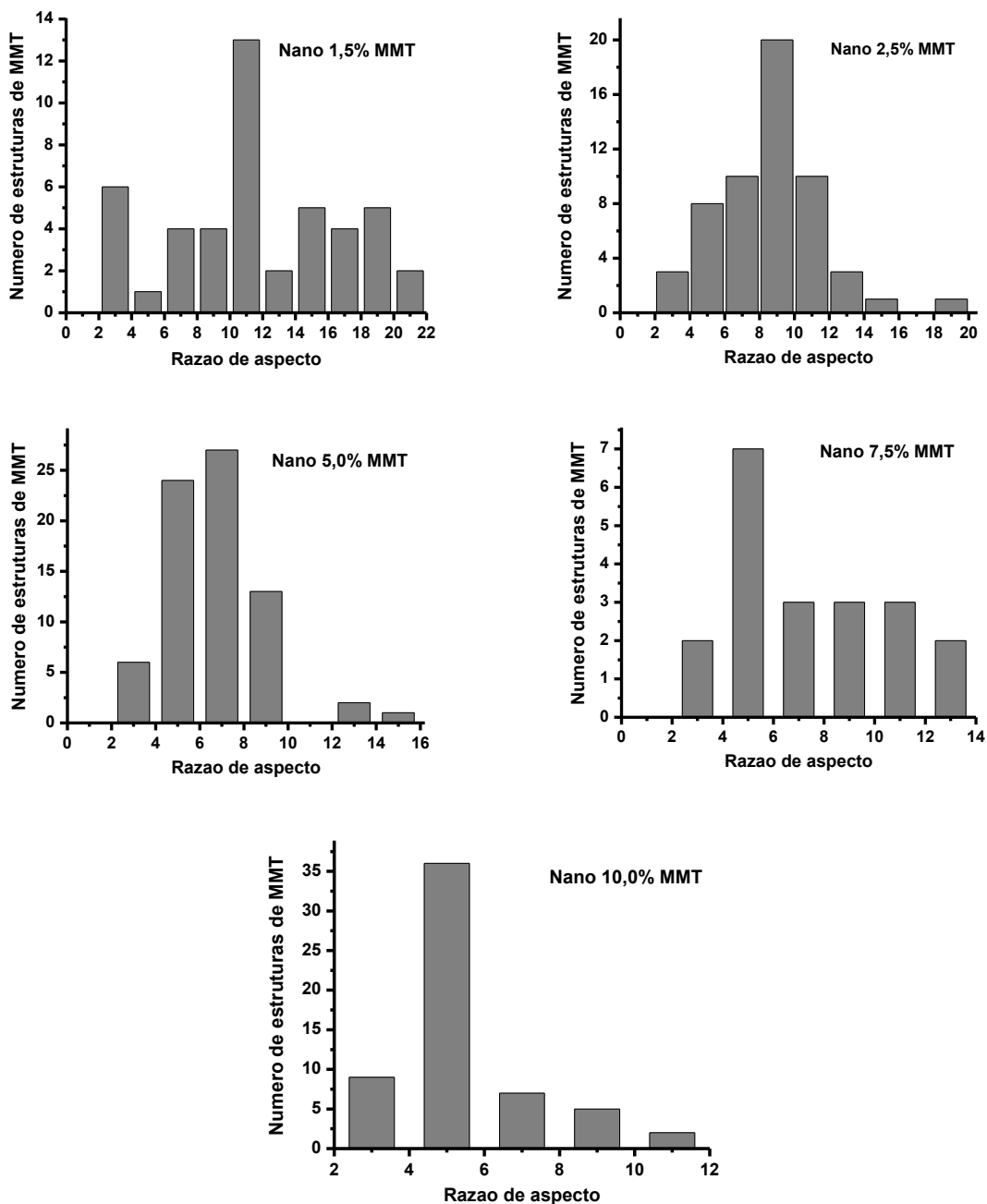


Figura 5.8 – Histograma da razão de aspecto dos tactóides de argila montmorilonita na matriz do LLDPE.

De acordo com os gráficos da Figura 5.8 os nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita apresentam uma distribuição de tactóides de argila com valores de razão de aspecto que vai desde 2 até 22. Além disso, observa-se que o nanocompósito com 1,5% de argila apresenta tactóides com uma grande faixa de razão de aspecto (L/d), sendo o máximo correspondendo entre 10 a 12, ou seja, nesse caso é o nanocompósito que apresenta os tactóides com o maior valor da razão de aspecto dentre todos os nanocompósitos. Isso mostra que nesse nanocompósito a argila montmorilonita se encontra bem distribuída e dispersa pela matriz polimérica do LLDPE. Observa-se, também, que à medida que a concentração de argila aumenta na matriz do LLDPE os valores da razão de aspecto se deslocam para valores menores, ou seja, sendo um indício de que a argila começa se agregar, aumentando, assim, a sua espessura (d).

5.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 5.9 observam-se as bandas relacionadas à amostra de LLDPE.

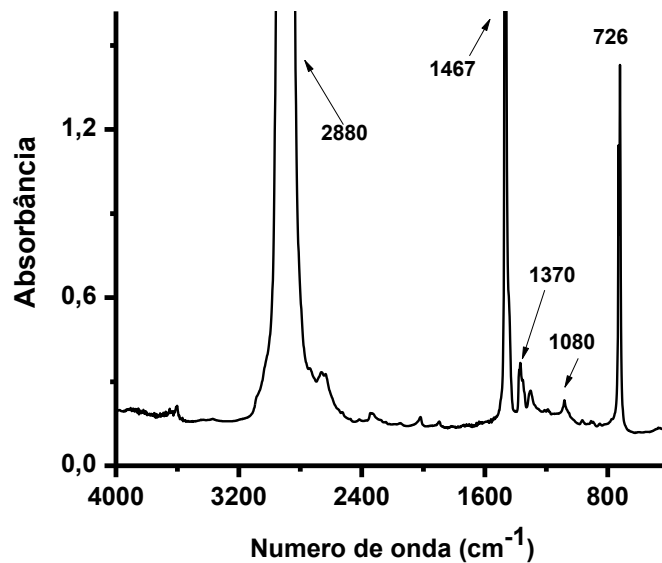


Figura 5.9 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de LLDPE.

A intensidade das duas bandas, na Figura 5.9, próximas a 2880 cm^{-1} (2925 e 2854 cm^{-1}) são atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico do C-H do grupo- CH_2 ,

o pico próximo a 1467cm^{-1} é atribuído à deformação angular do grupo $-\text{CH}$, o pico próximo a 1370cm^{-1} é referente à deformação angular assimétrica fora do plano (twisting) do grupo metila, o pico próximo a 1080cm^{-1} é referente à deformação angular simétrica fora do plano (wagging) do grupo metila e, por fim, o pico próximo a 726cm^{-1} é referente à deformação angular simétrica do $-\text{CH}_2$. (QIU, L., 2006), (QUENTAL, A.C., 2005).

A Figura 5.10 exibe os espectros de absorção na região do infravermelho do LLDPE e do LLDPE-g-MA.

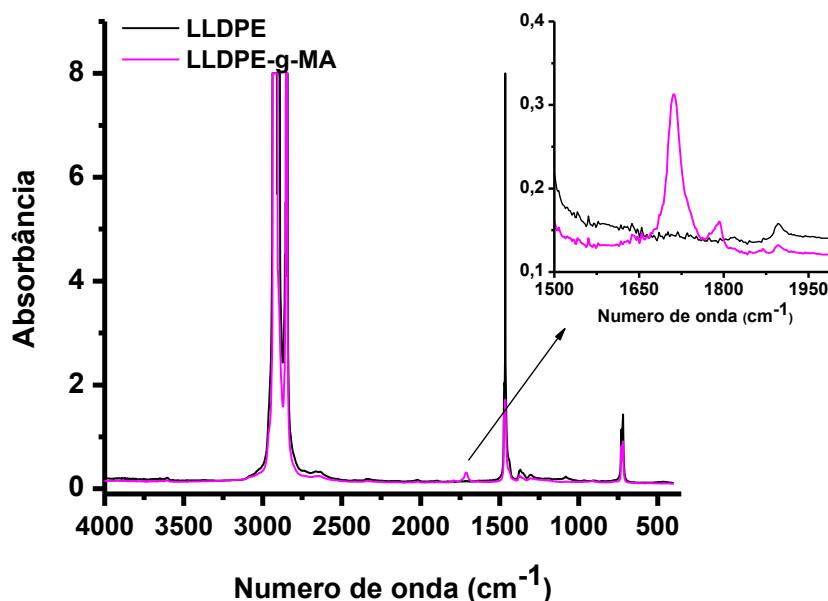


Figura 5.10 - Espectro de absorção na região do infravermelho comparativo entre as amostras de LLDPE e LLDPE-g-MA.

Observa-se na Figura 5.10 claramente a presença de uma banda de absorção, quando ampliado o espectro, para a amostra de LLDPE-g-MA na região de absorção entre 1650 a 1875cm^{-1} , associados à ligação do anidrido maléico presente na matriz polimérica. Nesse caso pode-se dizer que o pico próximo a 1800cm^{-1} é referente à deformação axial dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e o pico próximo a 1710cm^{-1} é referente à deformação dos grupos $\text{C}=\text{O}$.

Na Figura 5.11 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho na região entre 1500 a 2100cm^{-1} para os nanocompósitos LLDPE/MMT. Nessa região do espectro podem-se observar as bandas típicas do anidrido maléico nas amostras desses nanocompósitos.

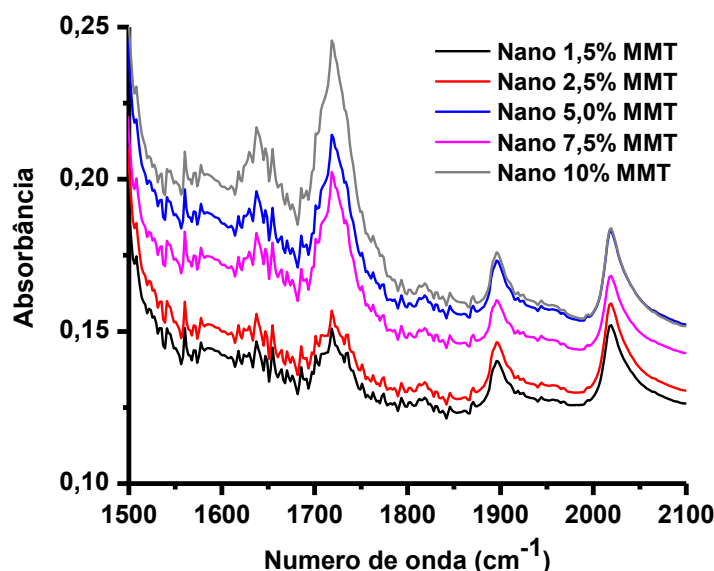


Figura 5.11 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos LLDPE/MMT ampliado na região entre 1500-2100 cm^{-1} .

Através das áreas dos picos de absorção na região do infravermelho dos nanocompósitos, ilustrado na Figura 5.11, é possível fazer uma avaliação qualitativa da interação entre os grupos anidrido do compatibilizante (LLDPE-g-MA) e a superfície das camadas da argila montmorilonita. Para isso foi utilizado o meio da integração da área na região de absorção entre 1100 a 1800 cm^{-1} , utilizando-se o método da integração da área dos picos. Como banda interna de referência foi utilizada o pico de absorção na região do infravermelho em 1370 cm^{-1} , o qual é atribuído à deformação simétrica dos grupos metila do LLDPE. Dessa maneira, o valor da absorbância relativa (Abs_{Rel}) foi calculado de acordo com a equação 16.

$$Abs_{Rel} = \frac{[A_{1719}/A_{1370}]_{nano}}{[A_{1719}/A_{1370}]_{LLDPE-g-MA}} \quad \text{Eq.16}$$

Onde A_{1719} = área do pico de absorção na região do infravermelho referente à deformação dos grupos C=O do anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA; e A_{1370} = a área do pico de absorção na região do infravermelho referente à deformação simétrica dos grupos metila presente no LLDPE.

Na Figura 5.12 é ilustrado os valores da absorbância relativa (Eq. 12) do LLDPE-g-MA e dos nanocompósitos, referente ao grupo carbonila do anidrido maléico presente no compatibilizante, em função da porcentagem de argila.

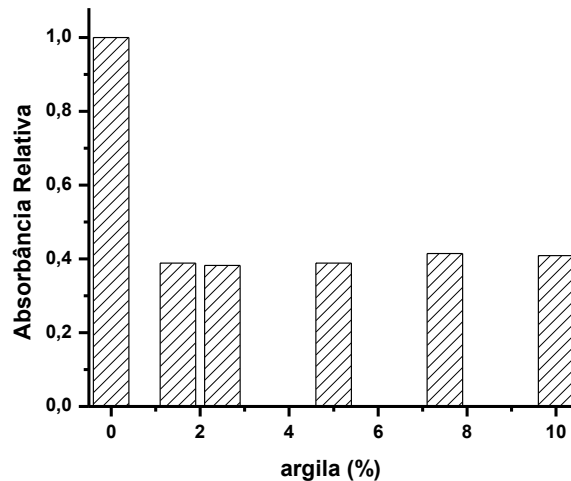


Figura 5.12 - Absorbância relativa em função da porcentagem de argila para os nanocompósitos e para o LLDPE-g-MA.

Nesse caso, observa-se, na Figura 5.12, que há uma redução no valor da área de absorção dos grupos carbonila presente nos nanocompósitos quando comparado ao mesmo pico na amostra de LLDPE-g-MA puro. Essa diminuição no valor da absorbância relativa seria um indicativo da possível interação entre o grupo carbonila presente no compatibilizante com a argila montmorilonita organofílica. Observa-se que a partir da concentração de 1,5% MMT o valor da absorbância relativa praticamente não muda, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.12 e isso, indicaria que foi atingido um limite na interação entre os grupos anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA e a argila montmorilonita (MMT).

5.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 5.13 apresenta o conjunto típico de curvas termogravimétricas obtidas para os nanocompósitos com diferentes concentrações de argila montmorilonita utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Nesse caso, é possível observar o efeito da presença da argila na estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao LLDPE. Além disso, pode-se obter o teor real de argila presente nos nanocompósitos.

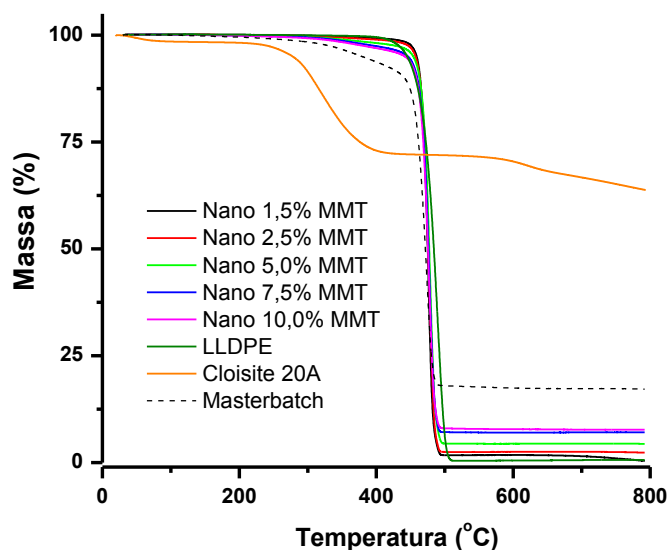


Figura 5.13 - Curvas de TGA comparativa entre o LLDPE e os nanocompósitos.

Observar-se, na Figura 5.13, que no início do teste as curvas das amostras do LLDPE e dos nanocompósitos partem do mesmo patamar de temperatura, porém, ao chegar a temperaturas próximas a 150°C as amostras começam perder massa de maneira distinta. Uma possível explicação para o aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero puro é que a argila apresenta melhor propriedade de barreira térmica do que o LLDPE (HWANG, S.S. et al., 2009). E, além disso, a adição da argila aumenta a energia de ativação do processo de degradação térmica do LLDPE e com isso, esse processo é dificultado (CHRISAFIS, K. et al., 2009).

A Tabela 5.4 ilustra o teor real de resíduo inorgânico presente nos nanocompósitos na temperatura de 660°C, obtido por TGA.

Tabela 5.4 - Valores para o teor real de resíduo inorgânico presente nos nanocompósitos obtidos através das curvas termogravimétricas.

Amostras	% real de argila observado em (660°C)
LLDPE	0,0
Nano 1,5% MMT	1,2
Nano 2,5% MMT	2,0
Nano 5,0% MMT	3,9
Nano 7,5% MMT	6,5
Nano 10,0% MMT	7,3
Masterbatch	17,4

Observa-se na Tabela 5.4 que o teor real de argila nos nanocompósitos está abaixo do valor teórico, mesmo levando-se em consideração para o cálculo da massa de argila a ser adicionada ao concentrado, que a mesma apresenta 30,0% de agente modificador. Como a preparação dos nanocompósitos se deu pela diluição do masterbatch em LLDPE utilizando uma extrusora, então, essa diferença entre a quantidade teórica e a quantidade real de argila nos nanocompósitos se deve a perda da mesma durante as etapas de processamento. Além disso, poderia ter ocorrido, também, a degradação térmica do modificador orgânico durante as etapas de processamento.

Para melhor visualização das temperaturas de degradação térmica das amostras foi feito outro gráfico, mostrado na Figura 5.14, o qual foca o intervalo de temperatura entre 400 a 470°C, sendo traçado uma isopleta na região de 5,0% de perda de massa.

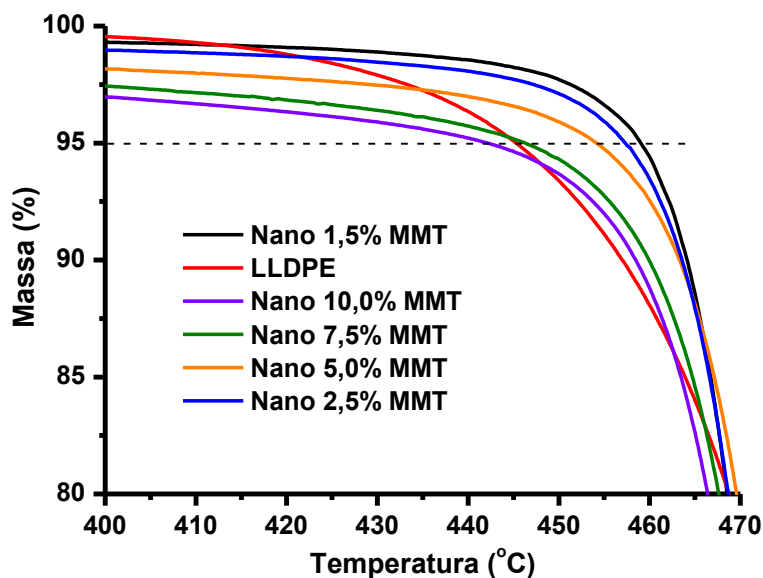


Figura 5.14 - Curvas de TGA comparativa entre o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT ampliadas com uma isopleta traçada em 5,0% de perda de massa ampliadas na região entre 400 a 470°C.

Os valores da temperatura de degradação térmica das amostras, calculada em 5,0% de perda de massa, são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores obtidos da temperatura de degradação térmica em 5% de perda de massa das amostras.

Amostras	Temperatura (°C)
LLDPE	445,0
Nano 1,5% MMT	459,0
Nano 2,5% MMT	457,0
Nano 5,0% MMT	454,0
Nano 7,5% MMT	446,0
Nano 10,0% MMT	442,0

Observando-se a Figura 5.14 e as temperaturas de degradação térmica expostas na Tabela 5.5 é possível notar que à medida que a argila vai sendo adicionada ao sistema, a temperatura de degradação térmica passa por um máximo (Nano 1,5% MMT) e depois decai com o aumento da concentração de argila no sistema. Esse aumento na temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos com 1,5; 2,5 e 5,0% de argila poderia ser devido ao fato da mesma estar dispersa na forma de intercalado e/ou esfoliado. Como o coeficiente de difusividade térmica da argila é maior do que o do polímero, então, as estruturas intercaladas e/ou esfoliadas fariam com que o calor fosse melhor dissipado. Por outro lado, nas amostras com 7,5 e 10,0% de argila a mesma se encontra distribuída na forma de agregado, o qual atuaria como concentrador de calor e isso acelera a degradação térmica. Além disso, a presença de agregados de argila reduz a área superficial de contato entre a argila e o polímero, levando, assim, a uma diminuição na restrição da mobilidade de movimento dos segmentos das cadeias do polietileno, gerando redução na temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos (DEY, T.K. e TRIPATHI, M., 2010). E por fim, os nanocompósitos com maiores concentrações de argila (7,5 e 10,0% MMT) apresentam maior quantidade de produtos voláteis, devido ao tratamento pela qual a mesma é submetida, justificando, assim, as menores temperaturas de degradação.

As temperaturas de degradação das outras amostras se encontram ordenadas de acordo com a quantidade de argila presente, ou seja, se localizando entre as temperaturas de degradação do nanocompósito com 10,0% de argila e a do nanocompósito com 1,5% de argila.

Além da taxa de aquecimento de 20°C/min descrita acima foram feitos outros experimentos com taxas de aquecimento de 10, 30 e 50°C/min. Com isso, foi possível

calcular a Energia de Ativação de Arrhenius (E_a) envolvida no processo de degradação térmica das amostras. Essa energia foi calculada em diversas porcentagens de degradação (5, 10, 15 e 20%). Para isso foram feitos gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura, o qual irá fornecer o coeficiente angular e isso será usado no cálculo da energia de ativação de Arrhenius (E_a) como mostrado na equação 17. (ASTM E1641-07 (*Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*)). Apesar da norma ser aplicada para materiais puro, a mesma foi utilizada para estimar os valores das energias de ativação de Arrhenius para um material heterogêneo.

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \cdot \Delta(\log \beta) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq.17}$$

Onde, R = constante dos gases (8,314 J/ mol.K); b = aproximação derivativa (0,457 K⁻¹) e $\Delta(\log \beta) / \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ = é o coeficiente angular da curva do gráfico logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura em K⁻¹, nesse caso uma linha reta é requerida para a obtenção desse valor (ASTM E1641-07).

A Figura 5.15 foi colocada para ilustrar a maneira como é calculado o valor do coeficiente angular o qual será utilizado no cálculo da Energia de ativação de Arrhenius (E_a) e os valores foram colocados na Tabela 5.6. Os outros gráficos estão colocados no Apêndice A.

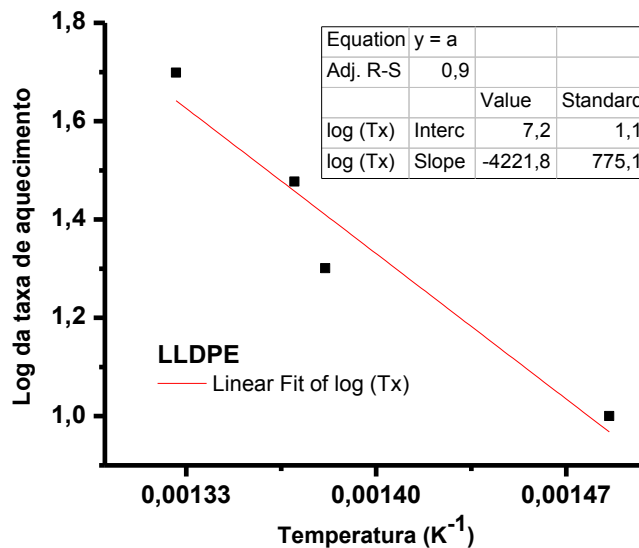


Figura 5.15 – Logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura.

A Tabela 5.6 e a Figura 5.16 ilustram os valores das Energias de Ativação (E_a) para todas as amostras variando a porcentagem de degradação térmica.

Tabela 5.6 - Valores das energias de ativação de Arrhenius.

Amostra	Energia de ativação (E_a) (J/mol)			
	5%degradação térmica	10%degradão térmica	15%degradão térmica	20%degradação térmica
LLDPE	$7,7.10^4$	$8,0.10^4$	$8,3.10^4$	$9,0.10^4$
Nano 1,5% MMT	$9,8.10^4$	$10,8.10^4$	$10,4.10^4$	$11,0.10^4$
Nano 2,5% MMT	$9,6.10^4$	$10,7.10^4$	$10,7.10^4$	$11,2.10^4$
Nano 5,0% MMT	$11,5.10^4$	$13,0.10^4$	$10,4.10^4$	$10,5.10^4$
Nano 7,5% MMT	$9,7.10^4$	$10,4.10^4$	$10,8.10^4$	$10,2.10^4$
Nano 10,0% MMT	$9,4.10^4$	$10,3.10^4$	$9,7.10^4$	$10,4.10^4$

Nesse caso é possível observar que os valores de Energia de Ativação aumentam com o aumento da porcentagem de degradação térmica para todas as amostras, exceto para o nanocompósito com 5,0% de argila montmorilonita que apresenta um valor máximo e posterior redução com o aumento da degradação térmica.

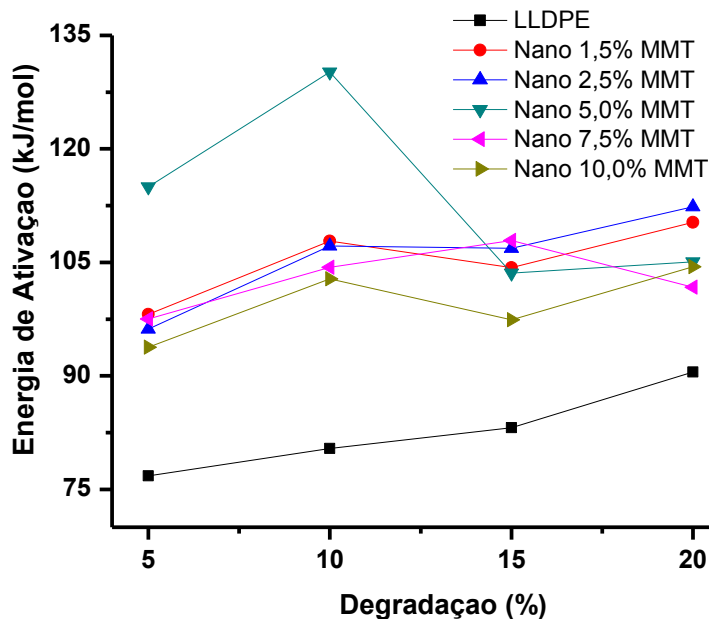


Figura 5.16 - Energia de Ativação (E_a) em função da porcentagem de degradação térmica das amostras.

Observa-se, também, que as curvas dos nanocompósitos ilustradas na Figura 5.16 se localizam acima da curva do LLDPE. Isso sugere que o LLDPE puro se degrada termicamente mais facilmente do que os nanocompósitos com argila montmorilonita, o que os tornam interessantes para aplicações que necessitem maior estabilidade térmica.

O gráfico da Figura 5.17 ilustra os valores médios das Energias de Ativação (E_a) calculados através da média dos quatro diferentes valores de porcentagem de degradação térmica que estão ilustrados na Tabela 5.7. Na degradação de polímeros os processos envolvidos são usualmente reações em cadeia, ou seja, esse valor médio da Energia de Ativação, na verdade, representa uma série de etapas elementares em que cada etapa possui os seus próprios parâmetros cinéticos.

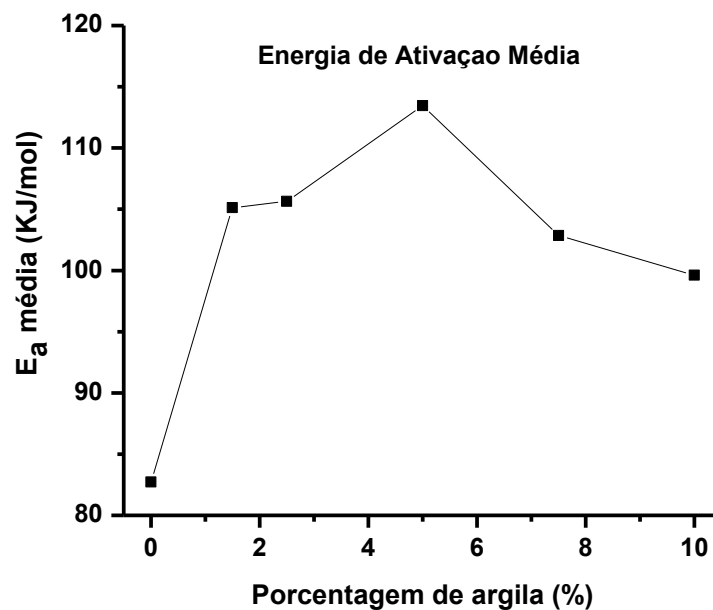


Figura 5.17 - Variação da energia de ativação média em função da concentração de argila montmorilonita.

Na Figura 5.17 observa-se que os valores da E_a média das amostras aumentam com a presença da argila montmorilonita em relação ao LLDPE puro. Isso seria um indicativo de que a argila montmorilonita ao ser adicionada a matriz do LLDPE previne/dificulta a degradação térmica de todos os nanocompósitos, quando comparado ao LLDPE puro, estando os resultados aqui apresentados de acordo com o trabalho de CHRISSAFIS, K., et al. 2009. Além disso, observa-se, também, que para os

nanocompósitos a E_a média aumenta até a concentração de 5,0% de argila montmorilonita e acima desse valor há uma diminuição da E_a média, a qual é menor do que a E_a do nanocompósito com 1,5% de argila. Nesse caso, pode-se dizer que a argila montmorilonita melhora a estabilidade térmica dos nanocompósitos com até 5,0% de argila montmorilonita e acima desta concentração, ocorre uma pequena piora na estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação à amostra com 1,5% de argila montmorilonita. Portanto, pode-se sugerir, em relação aos valores da Energia de ativação média, que a estabilidade térmica das amostras segue a seguinte ordem: Nano 5,0% MMT > Nano 2,5% MMT ~ Nano 1,5% MMT > Nano 7,5% MMT > Nano 10,0% MMT > LLDPE puro (DOURADO, V.M., et al., 2007).

5.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A Figura 5.18 apresenta os termogramas para a amostra de LLDPE e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila.

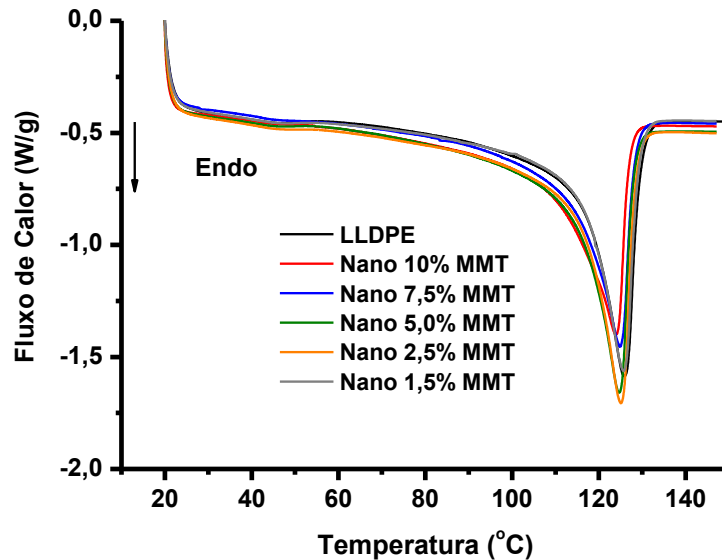


Figura 5.18 - Curvas de DSC para a amostra de LLDPE e para os nanocompósitos LLDPE/MMT.

Na Figura 5.18 é possível notar a presença dos picos de fusão próximos a 125°C para todas as amostras. Isso é um indicativo de que em todas as amostras foram reproduzidas as mesmas fases cristalinas, ou seja, o processamento pela qual as

amostras passaram apresentou boa repetibilidade. Além disso, a presença dos picos de fusão próximos a 125°C para todas as amostras mostra que não há uma forte interação entre a argila e a matriz do polímero.

A Tabela 5.7 apresenta os valores referentes à entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão cristalina (T_f) e o grau de cristalinidade (X_c) do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT. Nesse caso o grau de cristalinidade das amostras foi calculado levando-se em conta a quantidade real de massa do LLDPE presente nas mesmas, as quais foram obtidas via curvas termogravimétricas. Além disso, o valor da entalpia de fusão do LLDPE 100% cristalino utilizada foi 140,6 J/g (KUMAR, S., 2010).

Tabela 5.7 - Dados obtidos a partir da curva de DSC para as amostras de LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT.

Amostra	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	Cristalinidade (%) DSC	Cristalinidade (%) DRX
LLDPE	98,3	125,8	70,0	60,0
Nano 1,5% MMT	94,1	125,7	68,0	64,0
Nano 2,5% MMT	102,3	125,2	74,0	63,0
Nano 5,0% MMT	94,8	125,2	70,0	68,0
Nano 7,5% MMT	94,4	124,8	72,0	64,0
Nano 10,0% MMT	95,6	125,9	72,0	62,0

De acordo com os dados de cristalinidade obtidos via DSC apresentados na Tabela 5.7 observa-se que o valor da cristalinidade, à medida que a argila vai sendo adicionada ao LLDPE, passa por um máximo (Nano 2,5% MMT) e em seguida diminui retornando próximo ao valor do LLDPE puro. Isso é um indicativo de que a argila montmorilonita poderia favorecer ligeiramente o processo de cristalização das cadeias do LLDPE. Porém, a diferença entre o valor da máxima cristalinidade (Nano 2,5% MMT) e o valor da mínima cristalinidade (LLDPE) não é muito grande. Os resultados obtidos tanto por DSC quanto por DRX apresentam um comportamento semelhante, ou seja, o valor da cristalinidade passa por um máximo e em seguida diminui retornando próximo ao valor do LLDPE puro. Além disso, é possível observar que os valores das cristalinidades para a mesma amostra é sempre maior quando calculado pela técnica de DSC do que para a técnica de DRX. Uma possível explicação para justificar esta diferença se deve a diferença intrínseca existente entre as técnicas.

5.9. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

As análises foram feitas de forma comparativa entre os nanocompósitos e o LLDPE. A Figura 5.19 ilustra os valores do módulo elástico em função da porcentagem de argila obtida através do ensaio mecânico de tração com velocidade de estiramento de 10 mm/min, na qual se observa um aumento linear do módulo elástico com a adição de argila ao LLDPE até a concentração de 5,0% e isso poderia ser um indicativo de boa distribuição e dispersão da mesma na matriz polimérica. Porém, para os nanocompósitos com 7,5% e 10,0% de argila observa-se um afastamento dessa tendência, indicando que há, provavelmente, a presença de tactóides maiores de argila e com isso, a distribuição e a dispersão dos mesmos na matriz polimérica são prejudicadas. As micrografias eletrônicas corroboram com esta explicação.

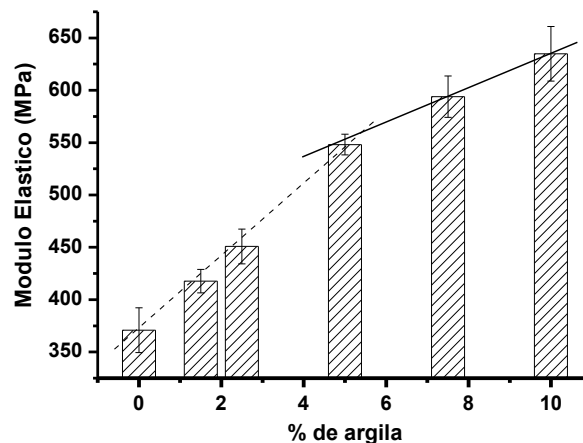


Figura 5.19 - Módulo elástico em função da porcentagem de argila.

Os dados de propriedade mecânica obtida através do ensaio mecânico de tração para as amostras de LLDPE e para os nanocompósitos estão mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Parâmetros obtidos através do ensaio mecânico de tração para as amostras de LLDPE e para os nanocompósitos LLDPE/MMT.

Amostras	Módulo Elástico (MPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tenacidade (J/m ²)
LLDPE	371,0 ± 21,0	8,6 ± 0,3	13,7 ± 5,2	5,5 ± 2,0
Nano 1,5% MMT	418,0 ± 11,0	8,8 ± 0,9	15,7 ± 1,9	6,6 ± 1,0
Nano 2,5% MMT	451,0 ± 17,0	9,0 ± 0,4	16,2 ± 3,3	7,0 ± 1,4
Nano 5,0% MMT	548,0 ± 10,0	9,5 ± 0,8	15,0 ± 1,8	7,0 ± 1,2
Nano 7,5% MMT	594,0 ± 20,0	10,4 ± 1,1	9,3 ± 1,5	2,2 ± 1,4
Nano 10% MMT	635,0 ± 26,0	9,9 ± 0,3	8,0 ± 1,7	1,3 ± 0,6

Observa-se na Tabela 5.9 que a presença da argila aumenta o valor do módulo elástico para todos os nanocompósitos em relação ao polímero puro, sendo isso devido à interação entre o polímero e a argila, gerando condições para que ocorra, durante o ensaio mecânico de tração, uma transferência efetiva desse esforço na interface do nanocompósito. Os aumentos mais acentuados nos valores dos módulos elásticos em relação ao LLDPE são observados para as concentrações de 7,5 e 10,0% de argila e deve-se ao fato de que nessas concentrações provavelmente há formação de grandes agregados de argila na matriz polimérica, os quais prevalecem sobre o tamanho das cadeias do polímero. Com isso, durante o ensaio mecânico o esforço de tração é concentrado sobre esses grandes agregados de argila e não na matriz do polímero. Portanto, como o valor do módulo elástico da argila (178GPa) (FORNES, T.D.et al., 2003) é muito superior ao do polímero, dessa maneira, os valores do módulo elástico desses nanocompósitos aumentam muito. Nas demais concentrações de argila (1,5; 2,5 e 5,0%) o aumento no valor do módulo elástico dos nanocompósitos se deve provavelmente a boa adesão interfacial polímero/argila, estando de acordo com o modelo teórico da Lei das Misturas ($E_c = \Phi_m \cdot E_m + \Phi_f \cdot E_f$; onde E_c , E_m , E_f , são respectivamente os módulos elásticos do nanocompósito, da matriz e da carga e Φ_m , Φ_f são, respectivamente, as frações em volume de polímero e da carga) (CHAM, C.M.et al., 2002).

A Figura 5.20 ilustra o gráfico do módulo elástico em função da tenacidade.

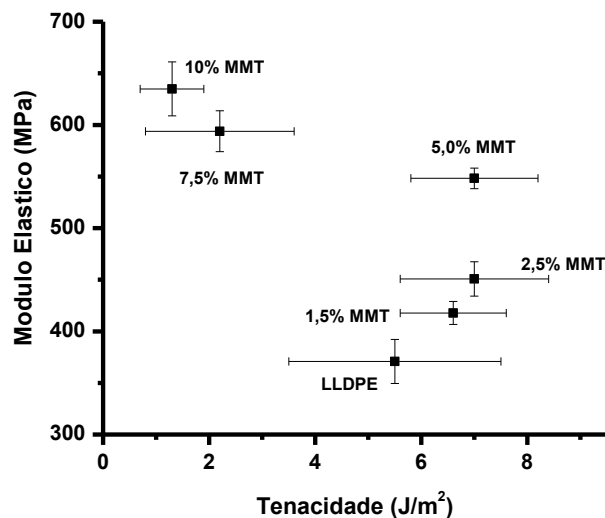


Figura 5.20 - Módulo elástico em função da tenacidade para o LLDPE e os nanocompósitos.

Observa-se que o nanocompósito com 5,0% de argila é o que apresenta o melhor desempenho no teste mecânico de tração, pois apresenta um ganho significativo no valor do módulo elástico e na tenacidade. Este ganho é de aproximadamente 48% no valor do seu módulo elástico e de aproximadamente 28% no valor da tenacidade, ambos comparados ao LLDPE. Além disso, os nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila são materiais interessantes para serem utilizados, pois apresentam, também, um ganho nos valores de módulo elástico e de tenacidade. Porém, a adição de maiores quantidades de argila no LLDPE reduz muito a sua tenacidade, prejudicando, assim, a sua capacidade de absorver energia durante a aplicação de esforço mecânico de tração.

A Figura 5.21 ilustra o gráfico do módulo elástico em função dos valores dos raios de giro large ($R_{g, \text{Large}}$) das amostras.

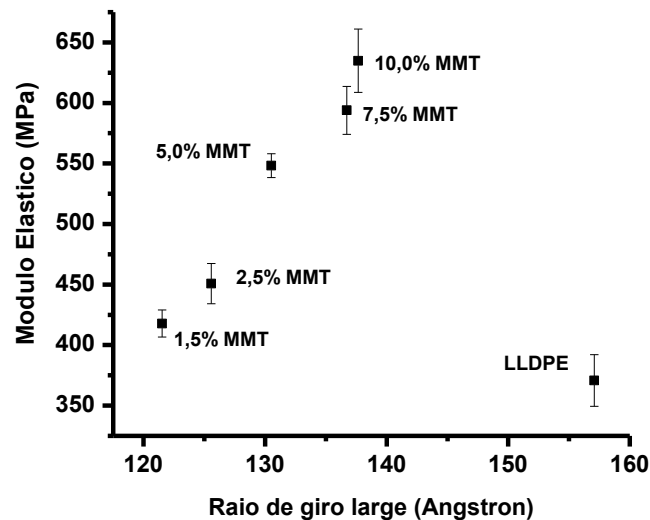


Figura 5.21 - Módulo elástico em função dos valores dos raios de giro large ($R_{g, \text{Large}}$) das amostras.

É possível observar que os nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila apresentam maiores quedas nos valores dos raios de giro quando comparado ao polímero puro e isso poderia ser justificado como feito anteriormente para os dados da Tabela 5.3. Dessa maneira, o aumento no valor do módulo elástico para esses nanocompósitos se deve à boa dispersão e distribuição da argila pela matriz do LLDPE, ou seja, a presença de estruturas na forma de intercalado e/ou esfoliado. À medida que a concentração de argila aumenta no sistema, observa-se que o raio de giro large

(Rg_{Large}) também aumenta. Isso poderia ser justificado devido à tendência da argila de se agregar com o aumento da sua concentração e com isso, a sua distribuição pela matriz do LLDPE seria prejudicada. Em consequência dessa má distribuição, gera-se maior liberdade para que as cadeias amorfas do LLDPE se cristalizem, contribuindo, também, para o aumento no valor do raio de giro large (Rg_{Large}) dos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila. Além disso, observa-se que estes nanocompósitos apresentam um aumento suave no valor do Rg_{Large} , ao contrário das concentrações menores. Isso seria um indicativo de que em maiores concentrações de argila há a tendência da mesma se agregar. Portanto, nesse caso, a concentração de 5,0% de argila é a concentração limite para se alcançar estruturas na forma de intercalado e esfoliado.

A Figura 5.22 ilustra o gráfico do módulo elástico relativo em função da fração em volume de argila nos nanocompósitos. Esse gráfico é construído de acordo com o modelo de Halpin-Tsai dado na equação 18.

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1+2 A_f \mu \phi_f}{1-\mu\phi_f} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde E_c e E_p são os valores dos módulos elásticos dos compósitos e do polímero puro, respectivamente. Além disso, A_f refere-se ao valor da razão de aspecto da carga (L/d) e ϕ_f é o termo que representa a fração de volume da carga. E por fim, μ representa o fator geométrico da carga e é calculado de acordo com a equação 19.

$$\mu = \frac{\left(\frac{E_f}{E_p}\right)-1}{\left(\frac{E_f}{E_p}\right)+2 A_f} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde E_f é o módulo elástico da carga.

Portanto, o gráfico da Figura 5.22 permite estimar o valor da razão de aspecto (L/d) da argila montmorilonita, utilizando para isso o modelo micro mecânico de Halpin-Tsai (DURMUS. A. et al., 2008). Observa-se, nesse caso, que há um aumento quase que linear no valor do módulo elástico relativo até a concentração de 5,0% de argila e acima desta concentração há um desvio desse comportamento. Além disso, observando os dados experimentais, que foram plotados na forma de pontos na Figura

5.22, é possível estimar que os valores da razão de aspecto desses nanocompósitos ficam situados entre 5 e 10. É interessante notar que para os nanocompósitos com até 5,0% de argila a razão de aspecto da mesma é aproximadamente 10 e para os nanocompósitos acima de 7,5% de argila há uma diminuição desse valor, o qual tende a 5. Esse resultado corrobora com o que foi visto na Figura 5.8. Os valores de razão de aspecto aqui obtidos são relativamente baixos. Isso poderia ser devido às lamelas da argila não se encontrarem individualizadas, com isso maior seria o valor da espessura e também, devido o processamento ter quebrado essas lamelas em pedaços menores, reduzindo o valor do seu comprimento.

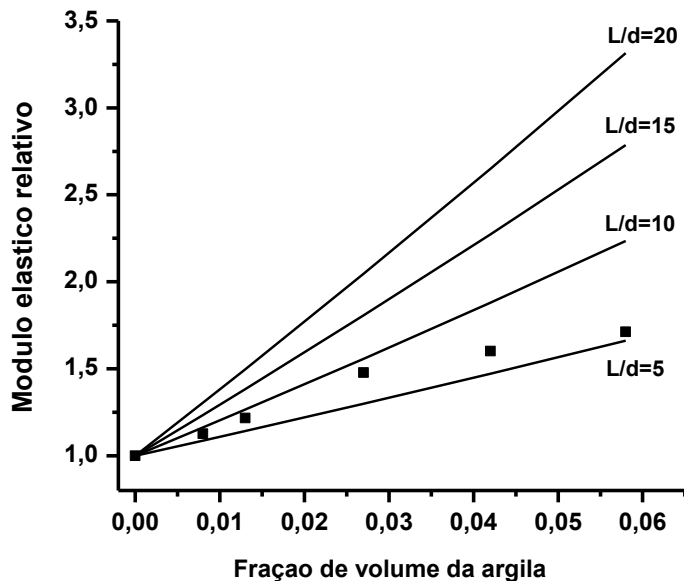


Figura 5.22 - Módulo elástico relativo em função da fração de volume de argila.

A Figura 5.23 é construída de acordo com a equação 20 (DURMUS. A. et al., 2008) e ilustra o valor da tensão no escoamento relativa em função da fração de volume da argila, sendo possível estimar o parâmetro de transferência de tensão interfacial entre as lamelas de argila e a matriz polimérica.

$$\sigma_R = 1 + \phi_f \left(\frac{A_f}{\sigma_p} \tau - 1 \right) \quad \text{Eq. 20}$$

Onde σ_R = razão da tensão no escoamento entre o compósito e o LLDPE (relativa); A_f = razão de aspecto; τ = parâmetro de transferência de tensão interfacial; σ_p = tensão no escoamento do polímero e ϕ_f é o termo que representa a fração de volume da carga.

Observa-se na Figura 5.23 que adicionando até 5,0% de argila na matriz do LLDPE o valor do parâmetro de interação interfacial (τ) praticamente não varia, permanecendo próximo a 3 MPa. Acima dessa concentração observa-se uma queda para o nanocompósito com 7,5% de argila (menor do que 1 MPa) e uma pequena queda para o nanocompósito com 10,0% de argila (2 MPa). Dessa maneira, de acordo com BARBER et al. (2003) se o material apresentar somente interações fracas (forças de van der Waals) entre a matriz polimérica e a carga, então, o valor da interação interfacial será pequeno, tipicamente menor do que 10 MPa. Por outro lado, a interação interfacial deveria ser maior para os compósitos contendo cargas funcionalizadas que poderiam ligar-se com as cadeias da matriz polimérica.

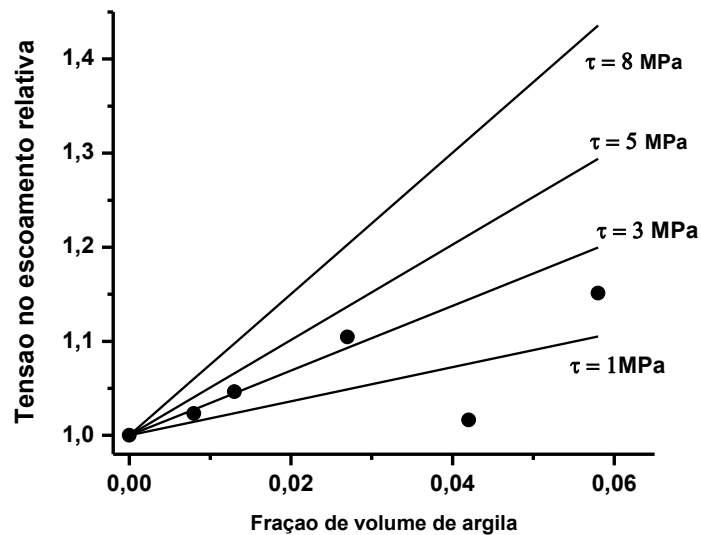


Figura 5.23 - Tensão no escoamento relativa em função da fração de volume da argila.

Portanto, de acordo com a Figura 5.23, o nanocompósito aqui estudado não apresenta forte interação interfacial entre a carga e a matriz polimérica, pois o valor estimado é menor do que 10 MPa. E, além disso, observa-se que em concentrações maiores de argila (7,5 e 10,0%) esses nanocompósitos apresentam baixa interação interfacial entre a matriz do LLDPE e a argila. Isso poderia ser justificado devido à dispersão da mesma se dar na forma de agregado, com a presença de grandes tactóides. Dessa forma, a interação polímero-argila é prejudicada. No caso dos nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5; 2,5 e 5,0%) o valor do parâmetro de interação interfacial é maior do que para os nanocompósitos com maiores

concentrações de argila (7,5 e 10,0%), mostrando que há melhor interação entre o polímero e a argila. Isso provavelmente se deve a boa dispersão da argila pela matriz do LLDPE, sendo encontrada na forma de intercalada e/ou esfoliada. Portanto, os dados da Figura 5.23 corroboram com os resultados anteriormente discutidos (SAXS, MET, RMN).

5.10. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICO (DMTA)

Na Figura 5.24 observa-se a influência causada pela presença da argila montmorilonita no comportamento mecânico dos nanocompósitos através da análise dos resultados do módulo de armazenamento (E') do LLDPE e dos nanocompósitos em função da variação da temperatura.

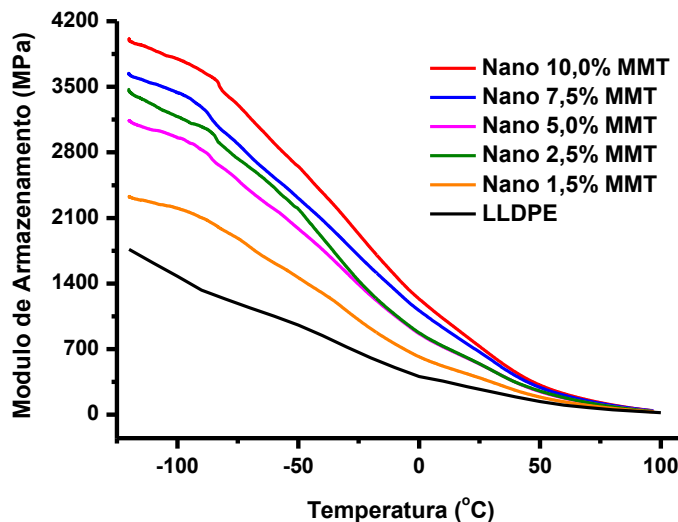


Figura 5.24 - Módulo de armazenamento (E') do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.

Observando os valores de E' que estão colocados na Tabela 5.9 nota-se que os nanocompósitos apresentam maiores valores de E' do que o LLDPE, ou seja, a presença da argila torna o nanocompósito mais rígido do que o polímero puro. Isso se deve, provavelmente, devido às interações entre as cadeias do LLDPE com a superfície da argila ou, também, como visto nos resultados de SAXS, pelo efeito de transcristalização que poderia ocorrer. Dessa maneira, isso poderia gerar a restrição do movimento molecular das cadeias do LLDPE, resultando num aumento do módulo de

armazenamento em comparação ao polímero puro, o qual apresenta movimento livre de suas cadeias. Além disso, poderia haver também um efeito de restrição na mobilidade das cadeias do LLDPE, gerado pelo aprisionamento das mesmas entre as lamelas da argila, devido à presença de estruturas intercaladas distribuída pela matriz polimérica. Quando se aumenta demais a concentração de argila na matriz polimérica, como é o caso do nanocompósito com 10,0% de argila montmorilonita, o mesmo apresenta valor de E' superior aos demais nanocompósitos e isso poderia ser explicado pelo aumento da concentração de argila no sistema, a qual gera uma ampliação da área interfacial nesse nanocompósito, resultando num aumento do volume da interfase. Sendo assim, comparado aos demais nanocompósitos, um maior número de contatos partícula-partícula seria gerado e, com isso, maior seria o seu valor de E' (KONTOU, E. e NIAOUNAKIS, M., 2006).

Os valores do módulo de armazenamento (E') do LLDPE e dos nanocompósitos tomados na temperatura de -50 e 25°C estão ilustrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Valores do módulo de armazenamento do LLDPE e dos nanocompósitos para as temperaturas de -50°C e 25°C.

Amostras	-50°C	25°C
	Mód. armazen (MPa)	Mód. armazen (MPa)
LLDPE	965,0	270,0
Nano 1,5%MMT	1470,0	402,7
Nano 2,5%MMT	2194,0	537,4
Nano 5,0%MMT	1992,0	537,4
Nano 7,5%MMT	2311,6	669,2
Nano 10,0%MMT	2648,5	729,3

A Figura 5.25 mostra o comportamento do módulo de perda (E'') dos nanocompósitos e do LLDPE em função da variação da temperatura. Esse módulo representa a energia mecânica que é dissipada na forma de calor através do aumento do movimento molecular da matriz polimérica.

Vale ressaltar que o LLDPE apresenta três transições de fase que são chamadas de transições γ , β e α . Nesse caso, a transição γ aparece em temperaturas mais baixas, entre -145 a -135°C. Esta transição é atribuída ao movimento das cadeias laterais do polímero. Por sua vez a transição β aparece em temperatura próxima a -55°C, sendo esta temperatura de relaxação associada com os movimentos da região amorfa da

cadeia polimérica, ou seja, é relacionada à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. E, por fim, a transição α aparece em temperatura mais alta, próxima a 30°C, sendo esta temperatura associada à mobilidade da fase amorfa localizada entre a fase cristalina.

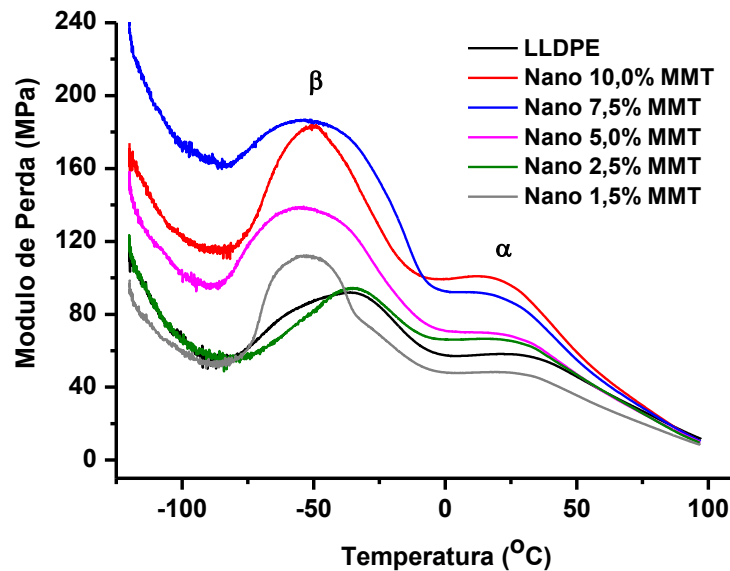


Figura 5.25 - Módulo de perda (E'') do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.

A Tabela 5.10 ilustra os valores da temperatura das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila montmorilonita. Devido à transição γ estar no limite de operação do equipamento, a mesma não foi detectada para essas amostras.

Tabela 5.10 - Valores da temperatura dos picos das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos.

Amostras	Módulo de Perda (posição do pico) (°C)	
	transição β	transição α
LLDPE	-35,8	29,0
Nano 1,5%MMT	-52,4	28,3
Nano 2,5%MMT	-35,2	26,3
Nano 5,0%MMT	-52,4	23,4
Nano 7,5%MMT	-50,7	20,8
Nano10,0%MMT	-50,7	17,7

De acordo com os dados da Tabela 5.10 e o gráfico da Figura 5.25 observa-se como varia a temperatura de transição β no LLDPE em função da porcentagem de argila montmorilonita presente na matriz polimérica. Nesse caso, a presença da argila, diminui esta temperatura, sendo esse comportamento mantido para as demais concentrações, exceto para o nanocompósito com 2,5% de argila que não apresenta variação no valor de temperatura quando comparado ao LLDPE, pois o suave aumento está dentro do erro do equipamento. Esse deslocamento do pico para temperaturas menores poderia estar relacionado à formação dos aglomerados de argila, o que ocasionaria pouca interação entre a matriz polimérica e a argila montmorilonita. Dessa maneira, a resposta da matriz polimérica a frequência imposta pelo ensaio acontece em menor temperatura.

Por sua vez, a temperatura de transição α apresenta um comportamento semelhante ao apresentado para a temperatura de transição β , ou seja, à medida que o teor de argila aumenta, o pico se desloca para menor temperatura. Nesse caso, em baixas concentrações de argila, Nano 1,5% MMT, essa queda é mínima, sendo mais acentuada para concentrações acima desta. Como a temperatura de transição α está relacionada com a mobilidade da fase amorfa que está localizada entre as fases cristalinas (do polímero e da argila). Então, o resultado desse experimento indica que a interação entre as cadeias da fase amorfa do LLDPE com a superfície da argila e também, na região interlamelar da mesma, não foi tão efetiva, pois houve um deslocamento para menores temperaturas. Dessa maneira, tanto para a temperatura de transição β , quanto para a temperatura de transição α a presença da argila diminui as temperaturas dessas transições quando comparado aos valores das respectivas transições observadas no LLDPE.

A Figura 5.26 apresenta os resultados na forma de curvas da tangente de perda ($\tan\delta$) para o LLDPE e para os nanocompósitos. Observa-se que as curvas dos nanocompósitos com argila montmorilonita apresentam duas regiões distintas no gráfico, uma com bandas bem definida na região entre -50 e -25°C , as quais são referentes à transição vítrea do material (T_g) e a outra que aparece como uma pequena protuberância na região próxima a 50°C referente à transição de fase da região amorfa-rígida ($T\alpha$), que é fundamentalmente composta pelos segmentos de cadeias polimérica localizados na região interfacial entre as lamelas cristalinas. A redução na intensidade

das bandas relacionadas à temperatura de transição de fase da região amorfa-rígida (T_α) no gráfico de $\tan\delta$, na região próxima a 50°C, tornando-as praticamente imperceptíveis, se deve ao fato das mesmas apresentarem valores de módulo de armazenamento muito superior ao valor do módulo de perda. E isso seria um indício que mostra a rigidez do sistema polimérico.

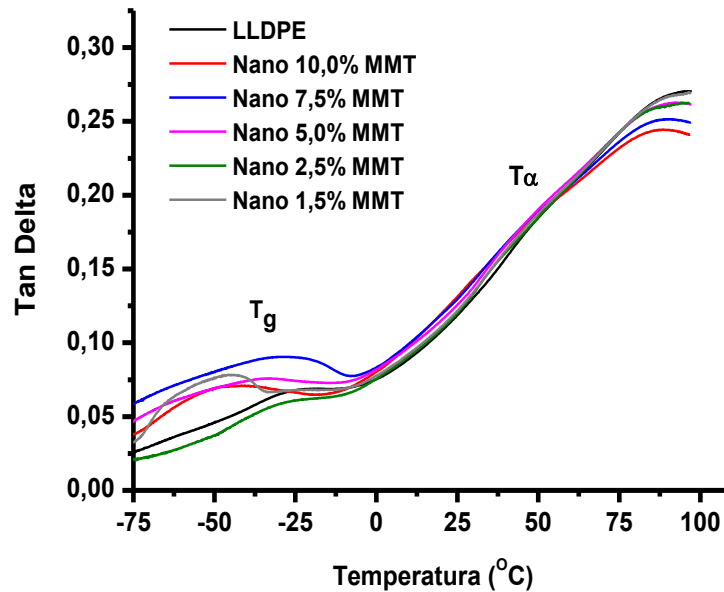


Figura 5.26 - Tangente de perda ($\tan\delta$) do LLDPE e dos nanocompósitos em função da temperatura.

A Tabela 5.11 ilustra os valores das curvas de $\tan\delta$ do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT retiradas na região localizada entre -55 e -25°C e próximo a 50°C no gráfico da Figura 5.26.

Tabela 5.11 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ do LLDPE e dos nanocompósitos LLDPE/MMT retirados na região localizada entre -55 a -20°C (T_g) e próximo a 50°C (T_α).

Amostras	Tan delta ($\tan\delta$)	
	T_g (°C)	T_α (°C)
LLDPE	-22,0	47,0
Nano 1,5%MMT	-46,0	46,0
Nano 2,5%MMT	-26,0	36,0
Nano 5,0%MMT	-36,0	40,0
Nano 7,5%MMT	-29,0	41,0
Nano 10,0%MMT	-45,0	43,0

Analisando os valores ilustrados na Tabela 5.11 é possível notar que a presença de argila montmorilonita diminui a temperatura de transição vítrea (T_g) do nanocompósito, como visto na Figura 5.26. Isso poderia ser um indicativo de que há pouca interação entre a matriz polimérica e a argila montmorilonita. Além disso, a presença da argila de alguma forma reduz à organização das cadeias amorfas do LLDPE nos nanocompósitos, deixando-as mais livres e por isso, a resposta das mesmas a frequência imposta pelo ensaio acontece em temperatura mais baixa. Porém, a diminuição da T_g desse material seria um aspecto interessante, pois favoreceria a aplicação do mesmo em temperaturas mais baixas, uma vez que melhoraria a sua resistência ao impacto em baixas temperaturas.

No caso das temperaturas referentes à transição de fase da região amorfa-rígida o comportamento é semelhante ao descrito para a temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja, a presença da argila montmorilonita diminui essa temperatura, podendo ser um indicativo de que a intercalação das cadeias amorfas do LLDPE na região interlamelar da argila organofilizada não é tão eficiente.

Com os dados obtidos através da análise térmica dinâmico-mecânico é possível calcular a capacidade de amortecimento do material. Isso nada mais é do que a capacidade que o material tem de absorver a energia mecânica e dissipar a mesma na forma de calor. A natureza fundamental de amortecimento em polímeros decorre entre o início do movimento de cadeia coordenada associado com os processos de relaxação, especialmente, o de transição vítrea. Conseqüentemente, os polímeros são materiais que apresentam ótima capacidade de amortecer ruídos ou vibrações na região próxima à temperatura de transição vítrea (T_g) (CHANG, M.C.O., 1987). Essa capacidade de dissipar a energia é expressa pelos valores de LA (Loss Area), o qual é obtido através da integração da área do pico próximo a temperatura de transição vítrea desse material no gráfico do módulo de perda (E''). Essa área está relacionada com a composição química do material estudado e pode ser significativamente afetada pela morfologia do sistema multi componente do polímero.

O valor de LA é calculado de acordo com a equação 21 (CHANG, M.C.O., 1987).

$$LA = \int_{T_G}^{T_R} E'' dT = (E'_G - E'_R) \frac{R}{(E_a)_{avg}} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot T_g^2 \quad \text{Eq. 21}$$

Onde E'_g e E'_R representam os módulos de armazenamento dos estados vítreo e borrachoso, respectivamente. T_g e T_R são as temperaturas vítreas e borrachosa, abaixo e acima da transição vítrea do material. E_a avg é a energia de ativação média do processo de relaxação e R é a constante dos gases.

A Tabela 5.12 apresenta os valores das áreas sob as curvas dos módulos de perda (E'') em função da temperatura para o LLDPE e para os nanocompósitos.

Tabela 5.12 – Valores da capacidade de amortecimento LLDPE e os nanocompósitos.

Amostras	LA (MPa.K)
LLDPE	1676,0
Nano 1,5%MMT	2366,3
Nano 2,5%MMT	1239,5
Nano 5,0%MMT	2564,8
Nano 7,5%MMT	2701,2
Nano 10,0%MMT	2792,4

Observando os valores da Tabela 5.12 nota-se que houve um aumento da área sob a curva do módulo de perda (E'') com a adição da argila na matriz do LLDPE. Este aumento no valor de LA se deve a presença da argila, que ao ser adicionada ao LLDPE provocou um aumento no número de sítios com capacidade de dissipar melhor a energia mecânica imposta durante o ensaio em calor. Em outras palavras, isso quer dizer que a presença da argila na matriz do LLDPE causou um aumento na mobilidade das cadeias do polímero, que poderia ser devido a argila estar dispersa na forma de agregado, havendo baixa interação entre as cadeias do polímero e a superfície da argila. Além disso, em baixas concentrações de argila observa-se que o valor de LA é menor do que em concentrações maiores da mesma, sendo um indicativo de que nesse caso há melhor interação entre a argila e a matriz do LLDPE, ou seja, a argila está dispersa na forma de esfoliado e/ou intercalado. Esses valores de LA corroboram com os resultados de MET, SAXS, RMN, DRX.

5.11. ENSAIO MECÂNICO DE IMPACTO

A Figura 5.27 ilustra o gráfico da energia em função da porcentagem de argila das amostras obtido no teste de impacto Izod.

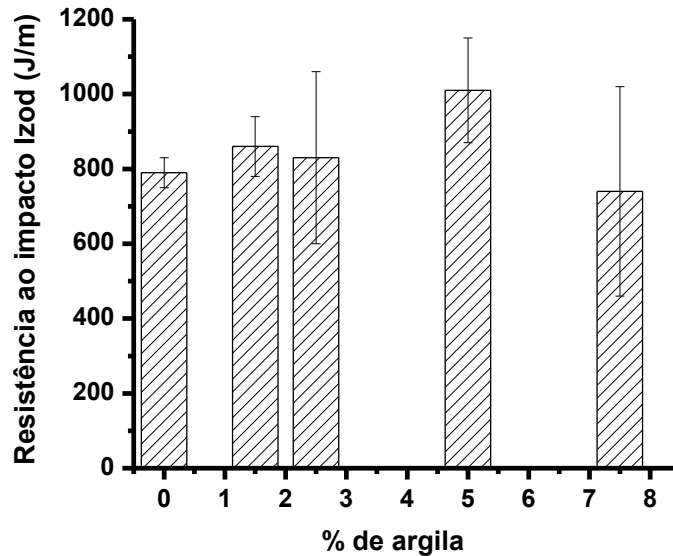


Figura 5.27 - Energia em função da porcentagem de argila das amostras obtido no teste de impacto Izod.

O ensaio de impacto fornece informações sobre a resistência do material a fratura devido à energia aplicada ao mesmo por um martelo. Observa-se que a resistência ao impacto é aumentada para os nanocompósitos com 1,5; 2,5 e 5,0% de argila, sendo novamente um indicativo de que há boa interação e adesão interfacial entre as lamelas da argila e as cadeias poliméricas. Apesar de que nos nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila as barras de erro dessas amostras deixem os seus valores próximos ao do LLDPE. Porém, o nanocompósito com 7,5% de argila apresenta redução nesse valor devido à perda de adesão e redução na interação entre as cadeias do LLDPE com a argila montmorilonita, em razão da presença dos grandes aglomerados da mesma nessa amostra. Além disso, esses aglomerados poderiam agir como pontos concentradores de tensões e isso faria com que a fratura fosse facilitada.

5.12. PROPRIEDADE DE TRANSPORTE DE GASES

O transporte de pequenas moléculas através das poliolefinas é um assunto de grande importância. Apesar dos filmes de poliolefinas apresentarem excelente

propriedade de barreira à umidade, elas apresentam pobre propriedade de barreira a solventes e ao oxigênio (KIM, S.W., 1999), (LAGUNA, M.F. et al., 2003). Por isso, o estudo das características difusiva dos gases através desses filmes, especialmente oxigênio, é extremamente importante.

O processo de transporte dessas pequenas moléculas através de membranas poliméricas se dá devido ao movimento aleatório das moléculas individuais e poderia ser descrito da seguinte maneira: inicialmente as moléculas do gás são adsorvidas na superfície do polímero, dissolvendo-se nesse local, sendo estabelecido um rápido equilíbrio entre as duas partes (gás e matriz polimérica). Em seguida as moléculas do penetrante dissolvido se difundem através da membrana, via um mecanismo de movimento aleatório (HALE, W.R. et al., 2001). E, por fim, as mesmas são desorvidas na outra face da matriz polimérica. Além disso, esse processo de transporte de pequenas moléculas poderia ser descrito, também, matematicamente em termos da Primeira Lei de Fick a qual se baseia na hipótese de que a taxa de transferência de um penetrante através de uma seção transversal é proporcional ao gradiente de concentração medido normal a esta seção, como mostrado na Equação 22 (CRANK, J, 1975).

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 22}$$

Onde J é a taxa de transferência de massa que atravessa o material polimérico por unidade de área da seção transversal; D é o coeficiente de Difusão e $(\partial C/\partial x)$ é o gradiente de concentração na direção x , ou seja, direção do fluxo.

No estado estacionário, o fluxo do penetrante (J) é constante. Então, a equação 22 torna-se a equação 23 e o termo L refere-se à espessura da membrana.

$$J = \frac{D \cdot (C_1 - C_2)}{L} \quad \text{Eq. 23}$$

Se o fluxo e o gradiente de concentração podem ser precisamente determinados, então, o coeficiente de difusão pode ser avaliado diretamente.

A concentração do penetrante apenas na interface gás/membrana não é conhecido, a menos que a solubilidade do gás no polímero tenha sido determinada. Em muitos casos é costume assumir que o sistema gás/polímero segue a lei de Henry segundo a equação 24.

$$C = S.p \quad \text{Eq.24}$$

Onde C = a concentração sorvida; p = pressão parcial do penetrante na interface e S = coeficiente de solubilidade.

Esta suposição é válida somente se um equilíbrio é estabelecido, uma vez que S é essencialmente um coeficiente de partição de equilíbrio do gás entre as duas fases. Portanto, combinando as equações 23 e a 24 tem-se ao final a equação 25:

$$J = D.\frac{S.(p_1-p_2)}{L} \quad \text{Eq.25}$$

Onde p_1 e p_2 são as pressões nos dois lados de um filme de espessura L e D é o coeficiente de difusão (VIETH, W.R., 1991).

O produto D.S mostrado na equação 25 é o coeficiente de permeabilidade (P) ($P = D.S$). O termo D é de natureza cinética, refletindo a mobilidade do penetrante pela matriz polimérica, sendo afetado por fatores como os volumes livres, grau de cristalinidade, pela tortuosidade na matriz polimérica (aumento do caminho livre médio para a difusão) (LIANG, Y. et al., 2008). Por sua vez, o termo S é de natureza termodinâmica, sendo afetada pela condensabilidade do gás, a presença de volumes livres, a polaridade relativa do conjunto gás/polímero/carga.

De maneira geral o processo de transporte de pequenas moléculas através das membranas poliméricas é afetado por diversos fatores como: o grau de cristalinidade, características estruturais das cadeias laterais poliméricas, grau de ramificação ou de ligação cruzada, massa molar do polímero, concentração do penetrante, tamanho molecular do penetrante, polaridade do penetrante, condensabilidade do penetrante, afinidade química entre o penetrante e a matriz polimérica (DUNCAN, T.V., 2011).

Nesse trabalho foram utilizados o oxigênio, o dióxido de carbono e o vapor de água para analisar a propriedade de transporte dos nanocompósitos. A Tabela 5.13 ilustra os valores dos diâmetros cinéticos dos gases utilizados, o qual é calculado a partir dos raios de van der Waals que está ilustrado na equação 26 (ATKINS, P. W. e PAULA, J. DE, 2003).

$$Raio_{van\ der\ Waals} = \left(\frac{3 \cdot b}{16 \cdot \pi \cdot N_a} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 26}$$

Onde b = fator de correção denominado volume de exclusão, faz referência tanto ao volume próprio dos átomos, como o volume circundante onde não pode haver outros porque nessa distância predominam as forças de repulsão entre os átomos do gás (forças de van der Waals) e N_a é o número de Avogadro.

Tabela 5.13 - Valores dos diâmetros cinéticos das moléculas dos gases utilizando os raios de van der Waals calculados utilizando a equação 22.

Moléculas	Fator de correção b (10^{-5} m³/mol)	Diâmetros (Å)
Oxigênio	3,18	2,93
Dióxido de carbono	4,27	3,24
Água	3,04	2,89

Os valores ilustrados na Tabela 5.13 serão importantes para a discussão dos resultados da propriedade de transporte, uma vez que as moléculas apresentam diferentes valores de diâmetros e, além disso, outro fator que irá influenciar nessa propriedade será a polaridade e a condensabilidade dos gases.

Os valores do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água foram calculados da seguinte maneira. Inicialmente, foi feito um gráfico da variação da massa permeada através do filme polimérico (vide detalhes no capítulo de Materiais e Métodos, 4.4.9.1. Permeação ao vapor de água) em função do tempo de ensaio, sendo um resultado típico, o qual está ilustrado na Figura 5.28. Os gráficos dos nanocompósitos estão ilustrados no Apêndice B.

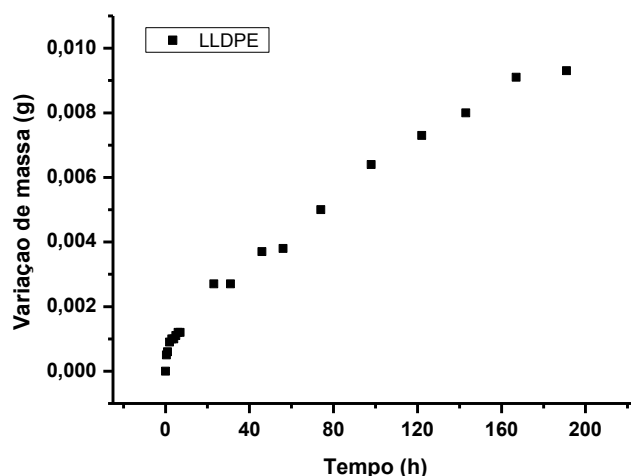


Figura 5.28 – Variação da massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.

Em seguida, através da utilização matemática de regressão linear pode ser definida a região linear no conjunto de resultados obtidos, que representa o processo de transporte de massa em condição de estado estacionário, conforme ilustrado na Figura 5.29. Os gráficos para os nanocompósitos foram colocados no Apêndice C.

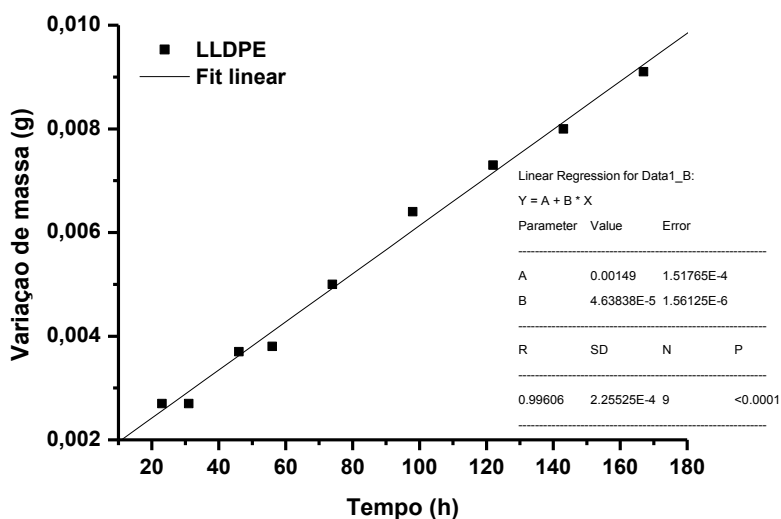


Figura 5.29 - Variação de massa de água em função do tempo de ensaio.

Com o valor do coeficiente angular (B) do gráfico da Figura 5.29 é possível calcular o fluxo (J) que passa através do filme polimérico utilizando a equação 27.

$$J = \frac{B}{A} \quad \text{Eq. 27}$$

Onde B = variação da massa em função do tempo e A = área da amostra exposta

E por fim, o coeficiente de permeabilidade (P) é dado segundo a equação 28, o qual é obtido através do rearranjando da equação 25.

$$P = \frac{J \cdot L}{\Delta P_{\text{vapor}(T)}} \quad \text{Eq. 28}$$

Onde L = espessura do filme e $\Delta P_{\text{vapor}(T)}$ = a diferença de pressão de vapor numa dada temperatura ($\Delta P_{\text{vapor}(30^{\circ}\text{C})} = 31,8 \text{ mmHg}$)

O ensaio de permeação ao vapor de água foi feito em triplicata e repetido mais três vezes. Por sua vez, os valores da permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono foram obtidos automaticamente através da utilização do equipamento OX-TRAN e PERMATRAN, respectivamente. Nesse caso, o equipamento calcula a taxa de transmissão e em seguida o transforma em valores de permeação.

A Tabela 5.14 ilustra os valores do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, ao dióxido de carbono e ao vapor de água.

Tabela 5.14 - Valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}), ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) e ao vapor de água ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) para o LLDPE e os nanocompósitos LLDPE/MMT.

Amostras	P_{O_2} (Barrer)	P_{CO_2} (Barrer)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Barrer)
LLDPE	3,3 ± 0,2	37,0 ± 0,5	0,30 ± 0,01
Nano 1,5% MMT	3,2 ± 0,1	34,0 ± 0,3	0,32 ± 0,02
Nano 2,5% MMT	3,1 ± 0,1	33,5 ± 0,3	0,16 ± 0,04
Nano 5,0% MMT	2,9 ± 0,1	30,5 ± 0,4	0,17 ± 0,04
Nano 7,5% MMT	2,8 ± 0,1	28,7 ± 0,1	0,13 ± 0,02
Nano 10,0% MMT	2,6 ± 0,2	25,7 ± 0,4	0,18 ± 0,01

*Barrer = $[(10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{O}_2) \cdot \text{cm}] / [\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mmHg}]$.

Observando-se os valores ilustrados na Tabela 5.14 para o LLDPE, nota-se que os valores de permeabilidade ao vapor de água são menores do que ao oxigênio e ao dióxido de carbono. Isso mostra que o LLDPE, polímero apolar, apresenta baixa

interação com as moléculas de água, ou seja, comprovando a sua excelente barreira ao vapor de água. Os valores de permeabilidade ao oxigênio obtidos neste trabalho estão consistentes com os encontrados na literatura (HOTTA, S. e PAUL, D. R., 2004) e (VILLALUENGA, J. P. G. e SEOANE, B., 1998). Além disso, comparando os valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono, gases apolares, encontrados para o filme de LLDPE observa-se que o coeficiente de permeabilidade é maior para o dióxido de carbono do que para o oxigênio, mesmo o dióxido de carbono apresentando um diâmetro cinético maior do que a molécula de oxigênio. Portanto, nesse caso a explicação para isso seria devido a maior facilidade de condensação da molécula de dióxido de carbono dentro do filme polimérico em relação à molécula de oxigênio (PASSADOR, F. R., 2012).

De acordo com os valores dos coeficientes de permeabilidade ilustrados na Tabela 5.14 e o gráfico da Figura 5.30 é possível verificar o efeito da adição da argila montmorilonita no valor do coeficiente de permeabilidade em relação ao polímero puro (LLDPE).

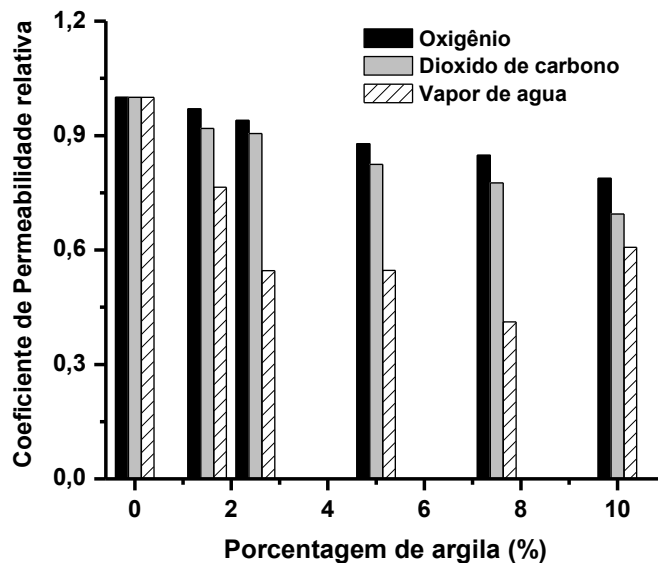


Figura 5.30 - Coeficiente de permeabilidade relativa em função da quantidade de argila.

Para esse sistema estudado, à medida que a argila montmorilonita vai sendo adicionada a matriz do LLDPE ocorre uma diminuição nos valores dos coeficientes de permeabilidade para todos os gases testados. Porém, esta diminuição acontece de maneira gradativa para o oxigênio e para o dióxido de carbono, e de maneira acentuada

para o vapor de água à medida que a concentração da argila aumenta no sistema, sendo os nanocompósitos com menores concentrações de argila os que apresentam a maior redução. Isto poderia estar relacionado ao aumento na tortuosidade gerada pela boa dispersão e distribuição das lamelas de argila pela matriz do LLDPE, gerando estruturas na forma de intercalado e/ou esfoliado, corroborando, mais uma vez, com o que foi visto nos resultados de MET, MEV, SAXS, RMN e DRX. Com isso, aumenta-se o caminho livre médio que as moléculas do gás terão que percorrer ao atravessar o filme polimérico. Além disso, a presença do grupo anidrido maléico, polar, nos nanocompósitos poderia interagir com as moléculas de água, levando, assim, a redução no valor do coeficiente de permeabilidade nos nanocompósitos para o vapor de água. Portanto, o efeito da tortuosidade gerado pela presença da argila montmorilonita, atrelado ao efeito de interação entre as moléculas de água e os grupos anidrido maléico gera um sinergismo positivo que contribui para maior redução nos valores do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água do que para os outros dois gases testados.

De acordo com KUREK et al., (2011) além de conhecer os valores dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) e ao dióxido de carbono (P_{CO_2}) é interessante calcular a permeseletividade do material, que nesse caso seria a razão entre P_{CO_2}/P_{O_2} , pois de acordo com este valor seria possível estimar se o material apresenta potencial para ser utilizado como filmes para embalagens de alimentos. Por exemplo, se o valor encontrado para a permeseletividade for abaixo de 4,5 isso indica que o material estaria apto para ser utilizado no setor de embalagem. Os valores de permeseletividade estão apresentados na Tabela 5.15 de acordo como citado anteriormente por KUREK, M. et al., (2011).

Tabela 5.15 - Valores da permeseletividade (P_{CO_2}/P_{O_2}).

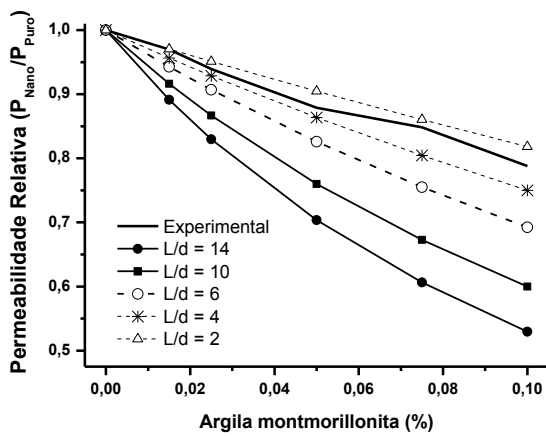
Amostras	P_{CO_2}/P_{O_2}
LLDPE	11,2
Nano 1,5% MMT	10,6
Nano 2,5% MMT	10,8
Nano 5,0% MMT	10,5
Nano 7,5% MMT	10,2
Nano 10,0% MMT	9,9

Portanto, pode-se dizer que tanto o LLDPE, como os nanocompósitos não são adequados para serem aplicados como embalagem para alimentos, uma vez que seus valores de permeseletividade são maiores do que 4,5. No entanto no caso de embalagem onde o objetivo é impedir a entrada de umidade, esses nanocompósitos estariam aptos a serem utilizados, principalmente o nanocompósito com 2,5% MMT onde se observou redução da ordem de 40,0% na permeabilidade relativa ao vapor de água.

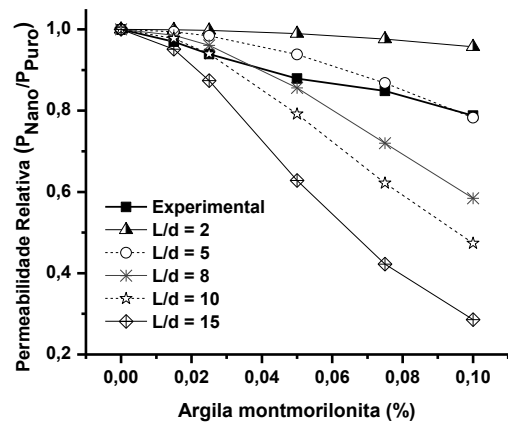
5.12.1. SIMULAÇÃO DOS MODELOS DE PERMEAÇÃO

A seguir serão testados os modelos de BHARADWAJ, R.K. (2001), de FREDRICKSON, G.H. e BICERANO, J. (1999) e de CUSSLER, E.L. et al., (1988) para estimar o valor da razão de aspecto (L/d) da argila dispersa pela matriz do LLDPE.

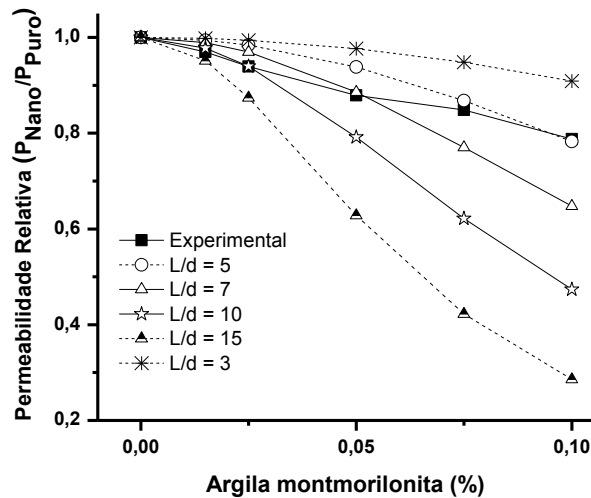
Na Figura 5.31 a representação da curva com os valores experimentais de permeabilidade em função da fração de nanocarga foi comparada com diferentes curvas teóricas obtidas utilizando-se a equação dos modelos, as quais foram atribuídas diferentes valores de L/d . Nesse caso, observa-se que a curva experimental, utilizando o modelo de BHARADWAJ, se encontra situada entre as curvas teóricas cujos valores de L/d estão entre 2 e 4, porém no caso dos modelos de Fredrickson-Bicerano e Cussler-Aris a curva experimental fica situada entre as curvas teóricas cujo os valores de L/d estão entre 5 e 10. Se compararmos os valores estimados de L/d obtidos para os nanocompósitos utilizando os modelos de permeação descritos na Figura 5.31, com a curva de distribuição do tamanho dos tactóides de argila montmorilonita na matriz do LLDPE mostrado na Figura 5.8, observa-se que o valor estimado através do modelo de Bharadwaj (L/d entre 2 e 4) fica um pouco abaixo dos valores de L/d obtidos pela curva de distribuição, pois o máximo da curva de distribuição do L/d para os nanocompósitos com pequenas concentrações de argila (1,5 e 2,5%) fica próximo a 10 e em concentrações maiores de argila (5,0; 7,5 e 10,0%) o máximo de distribuição é deslocado para valores menores de L/d próximo a 5.



a - Modelo de Bharadwaj



b - modelo Fredrickson-Bicerano



c - modelo de Cussler-Aris

Figura 5.31 - Permeabilidades relativa em função da porcentagem de argila obtida para o modelo de Bharadwaj (a), modelo de Fredrickson e Bicerano (b) e o modelo de Cussler-Aris (c).

Por outro lado, os valores estimados de L/d utilizando os modelos de Fredrickson-Bicerano e Cussler-Aris são praticamente iguais ao encontrado nas curvas de distribuição da Figura 5.8, ou seja, em nanocompósitos com até 2,5% de argila montmorillonita o valor de L/d é 10 e acima dessa concentração de argila, os valores de L/d tendem a diminuir, atingindo um valor igual a 5. Isso mostra que aumentando a concentração de argila montmorillonita na matriz do LLDPE, à mesma tende a se

agregar, prejudicando a sua distribuição. Portanto, o ensaio de permeação corrobora com os ensaios de DRX, SAXS e RMN os quais fornecem indícios de que em nanocompósitos com menores concentrações de argila montmorilonita a mesma tende a se distribuir na forma de intercalados e/ou esfoliados e em nanocompósitos com maiores concentrações de argila, há a tendência da mesma se distribuir na forma de agregados.

O modelo de Bharadwaj, R.K. (2001), através do termo do parâmetro de ordem (S), permite estimar a orientação da argila que está dispersa pela matriz polimérica, como ilustrado na Figura 5.32. O valor de $S=1$ indica que as lamelas da argila estão dispersas perpendicularmente ao fluxo de gás; $S=0$ indica que as lamelas da argila estão dispersas aleatoriamente e $S=-1/2$ indica que as lamelas da argila estão dispersas paralelamente ao fluxo de gás.

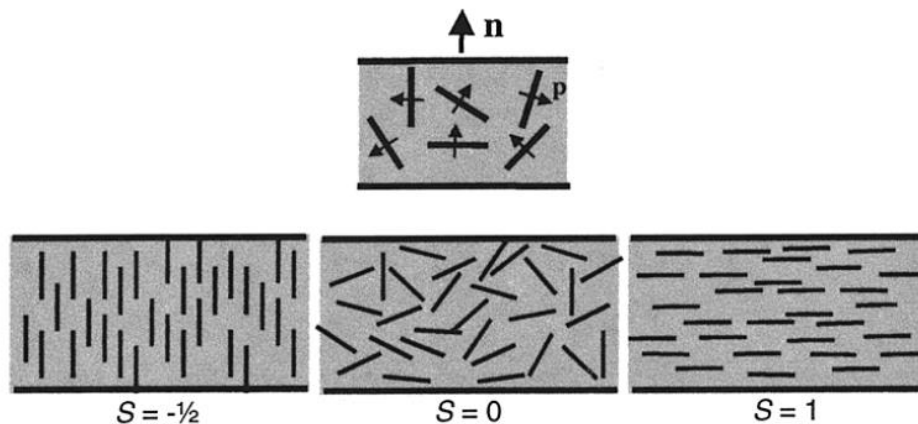
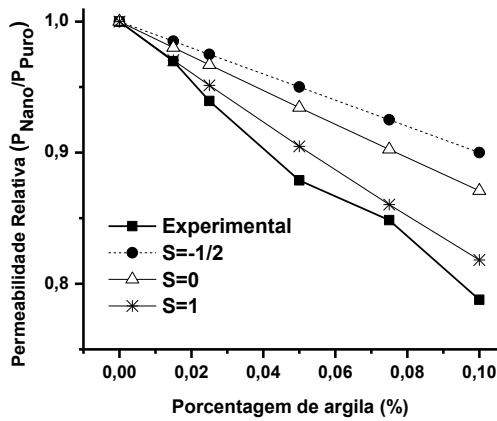
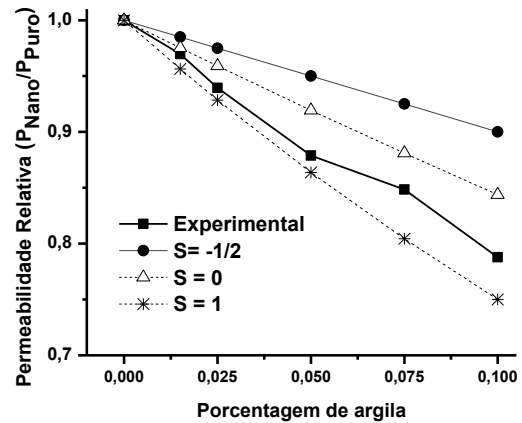


Figura 5.32 - Ilustração mostra a definição da direção de orientação das lamelas de silicato no filme polimérico através dos três valores do parâmetro de ordem (S) (BHARADWAJ, R.K., 2001).

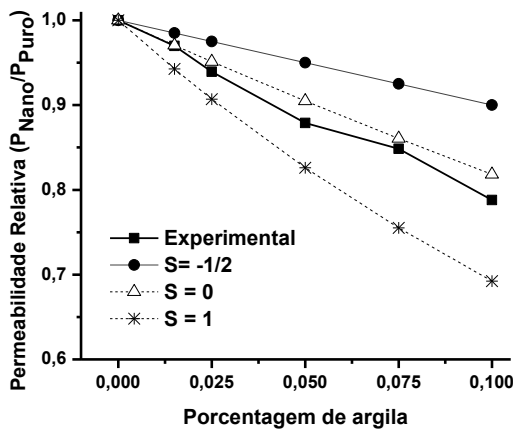
Como mostrado na Figura 5.31 o valor da razão de aspecto (L/d) utilizando o modelo de Bharadwaj está entre 2 e 4. Então, foram feitos alguns gráficos da permeabilidade relativa em função do teor de argila variando os valores da razão de aspecto entre 2 e 10, a fim de estimar como a argila estaria dispersa pela matriz polimérica, sendo ilustrado na Figura 5.33.



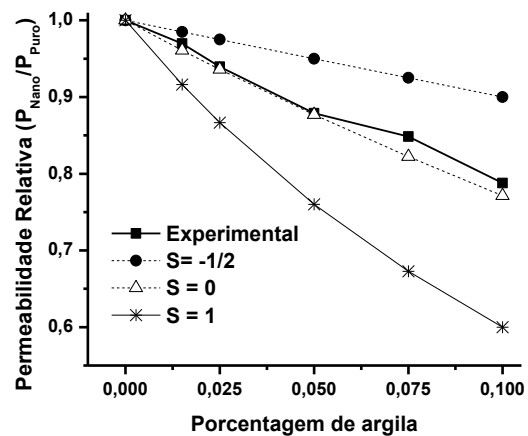
L/d = 2



L/d = 4



L/d = 6



L/d = 10

Figura 5.33 - Permeabilidade relativa ao oxigênio variando os valores de L/d e o parâmetro de ordem (S) de acordo com o modelo proposto por Bharadwaj.

Observa-se que para o valor de L/d igual a 2, Figura 5.33, os nanocompósitos com pequena concentração de argila (1,5%MMT) apresentam essas cargas orientadas e alinhadas de maneira perpendicular ao fluxo de oxigênio (S=1). Porém, nas concentrações acima dessa, não é possível estimar o parâmetro de ordem desses nanocompósitos. Para o valor de L/d igual a 4 os nanocompósitos apresentam a argila dispersa entre a forma orientada e alinhada perpendicular ao fluxo de oxigênio (S=1) e a forma aleatória (S=0). Por sua vez, quando o valor de L/d é igual a 6 a argila nos nanocompósitos tende a se dispersar próximo a forma aleatória (S=0). E por fim, a argila se dispersa na forma aleatória (S=0) quando o valor de L/d é 10.

Nota-se que, de acordo com o modelo proposto por Bharadwaj e os gráficos da Figura 5.33, para esses nanocompósitos os tactóides com menores valores de L/d são os mais efetivos como barreira a permeação ao oxigênio, uma vez que os mesmos se dispersam pela matriz do LLDPE de forma orientada e alinhada perpendicularmente ao fluxo ($S = 1$), aumentando, assim, a tortuosidade imposta pela dispersão da argila na matriz do LLDPE.

5.13. SORÇÃO DA SOLUÇÃO DE DICLORO METANO (CH_2Cl_2)/HEXANO

No ensaio de sorção determina-se a quantidade de líquido que é sorvido pela matriz polimérica, sendo medida pela quantidade de massa ganha pela matriz em função do tempo. Neste ensaio os nanocompósitos foram colocados em contato com a mistura CH_2Cl_2 /Hexano, variando-se a atividade da mesma, com o objetivo de verificar o comportamento do processo de sorção desses nanocompósitos. A Figura 5.34 ilustra esse comportamento de sorção. As curvas restantes estão ilustradas no Apêndice D.

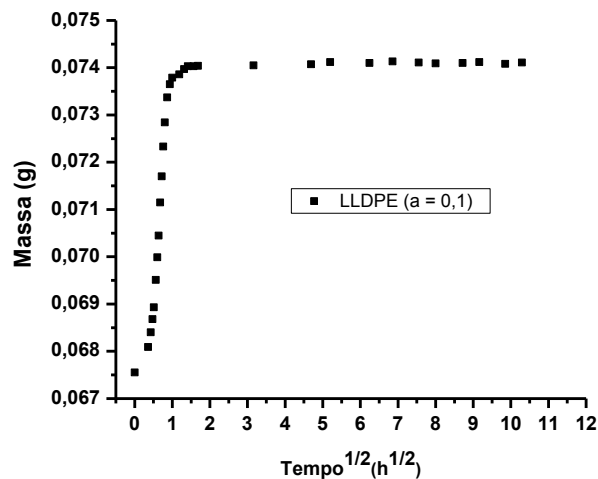
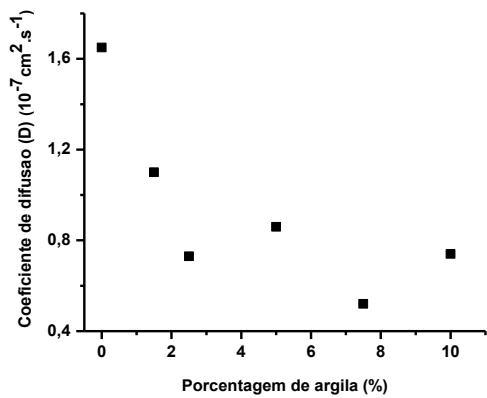
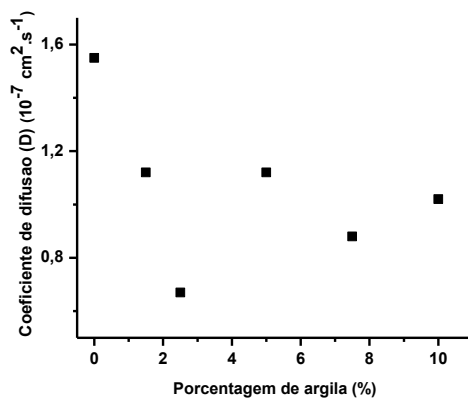


Figura 5.34 - Sorção da solução dicloro metano/hexano ($a=0,1$) em função da raiz quadrada do tempo.

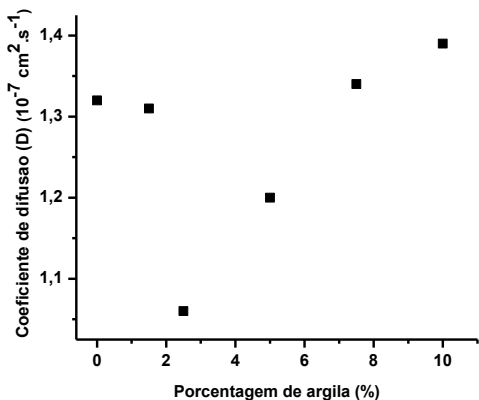
A Figura 5.35 ilustra os gráficos do coeficiente de Difusão (D) em função da porcentagem da argila para uma solução de CH_2Cl_2 /Hexano com diferentes atividades.



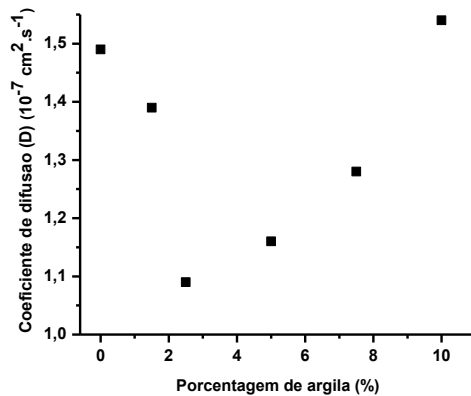
(a) – atividade 0,1



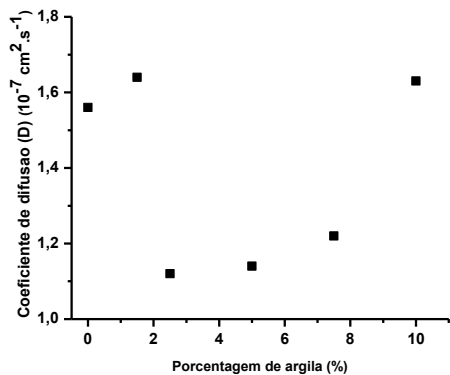
(b) – atividade 0,2



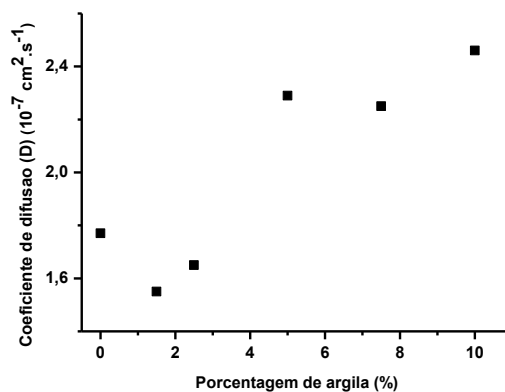
(c) – atividade 0,3



(d) – atividade 0,4



(e) – atividade 0,5



(f) – atividade 0,75

Figura 5.35 - Coeficientes de Difusão (D) em função da porcentagem de argila para uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ com diferentes atividades.

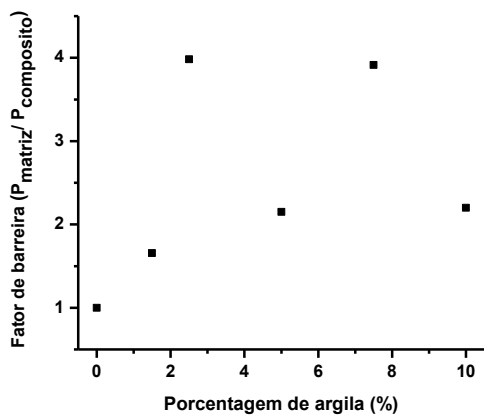
Observando o gráfico da Figura 5.35, atividade 0,1, percebe-se que à medida que a concentração de argila aumenta no nanocompósito, o valor do coeficiente de Difusão (D) diminui. A curva para a atividade 0,2 apresenta um comportamento semelhante à curva com atividade 0,1. Em ambos os casos, à medida que a argila vai sendo adicionada ao sistema, a mesma impõe uma resistência ao caminho das moléculas da mistura CH_2Cl_2 /Hexano pela matriz do LLDPE, devido a tortuosidade gerada pela boa distribuição das lamelas de argila pelo sistema. Além disso, observa-se que as amostras em contato com as atividades 0,3; 0,4 e 0,5 apresentam o mesmo comportamento discutido para as atividades 0,1 e 0,2, ou seja, há redução acentuada no valor do coeficiente de difusão (D) para os nanocompósitos com 2,5% quando comparado ao LLDPE, seguido de um aumento no valor de D à medida que a concentração de argila aumenta no sistema. Assim como nos gráficos com atividade 0,1 e 0,2 essa redução no valor do coeficiente de difusão (D) visto para os nanocompósitos com concentrações até 2,5% de argila pode ser devido à tortuosidade gerada na matriz do LLDPE devido à boa distribuição e dispersão das lamelas de argila pelo sistema, corroborando com as análises de DRX, SAXS, RMN, MEV e MET. Para concentrações acima de 2,5% de argila há aumento no valor de D. Dessa maneira, comparando-se os valores dos coeficientes de difusão (D) dos nanocompósitos com atividade 0,3; 0,4 e 0,5 com as mesmas amostras, porém com atividade 0,1 e 0,2, observa-se que há um aumento no valor de D para todos os nanocompósitos aumentando-se a atividade da solução. Isso poderia ser explicado devido a mistura com maior atividade apresentar concentração maior de CH_2Cl_2 na mistura, o que favorece a difusão pela matriz do LLDPE, podendo levar a plastificação desse sistema. É interessante notar, também, que para a atividade 0,3; 0,4 e 0,5 os valores dos coeficientes de difusão passam por um mínimo, nanocompósito com 2,5% de argila, e depois retorna próximo ao valor do polímero puro. Isso mostraria que nos nanocompósitos com baixa concentração de argila o efeito da tortuosidade predomina em relação ao efeito da plastificação, reduzindo, assim o valor de D comparado ao LLDPE. Porém, nos nanocompósitos com maior concentração de argila (acima de 5,0%) a má distribuição e dispersão das cargas na matriz do LLDPE, aliada ao efeito de plastificação, poderia causar um aumento no valor de D, aproximando-o ao valor do LLDPE puro. Pode-se, notar, também, que esse efeito não é visto para as atividades

0,1 e 0,2, pois o valor de D diminui com o aumento da concentração de argila. Isso mostra que o efeito de plastificação ocorreria apenas para atividades acima de 0,2.

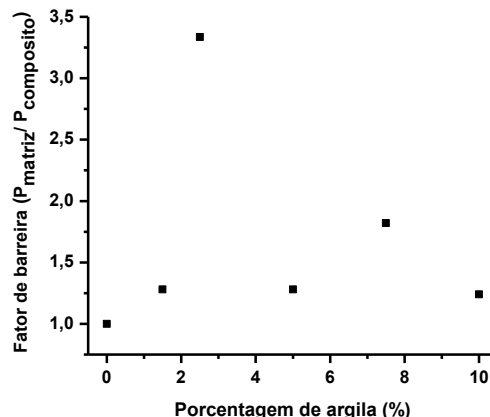
No caso do gráfico com atividade 0,75 (Figura 5.35) nota-se um comportamento semelhante ao visto para as atividades 0,3; 0,4 e 0,5. Neste caso, a redução acentuada vista anteriormente para os nanocompósitos com baixa concentração de argila não é verificada, ficando o valor de D próximo ao valor do polímero puro. Para os nanocompósitos com maiores concentrações de argila há um aumento acentuado desse valor, chegando próximo a 37%, quando se compara o nanocompósito com 10,0% de argila com o LLDPE puro. Isso mostra que em valores elevados de atividade o efeito da plastificação quase se equivale ao efeito de tortuosidade gerado pela argila nos nanocompósitos com baixa concentração de argila (1,5 e 2,5%). E no caso dos nanocompósitos com maiores concentrações de argila o efeito de plastificação da matriz do LLDPE é muito superior ao efeito de barreira gerado pela presença da argila.

E por fim, se compararmos, na Figura 5.35, os valores de D para o LLDPE observa-se que até a atividade 0,5 os valores são muito próximos uns dos outros, desviando desse valor apenas para atividade 0,75.

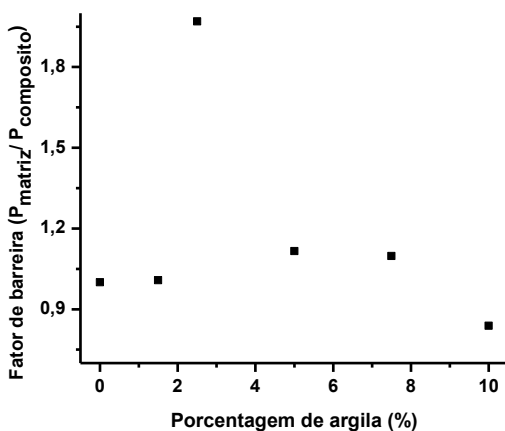
Os gráficos da Figura 5.36 mostram a resistência (fator de barreira) do filme de LLDPE ao processo de difusão das moléculas da mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ gerada pela presença da argila montmorilonita no mesmo. Observa-se que, para atividade 0,1, há um aumento no Fator de barreira com a adição de argila montmorilonita na matriz do LLDPE, mostrando que a presença da mesma gera uma tortuosidade, a qual dificulta a passagem dessas moléculas pelo nanocompósito. Para atividade 0,2 há um comportamento semelhante ao encontrado para a atividade 0,1, porém com um efeito de barreira menos acentuado, corroborando com o que foi discutido para a Figura 5.35. No caso das atividades 0,3; 0,4 e 0,5 observa-se um comportamento parecido entre eles, onde há um aumento acentuado no Fator de barreira com a adição de 2,5% de argila montmorilonita em relação ao LLDPE puro (devido à tortuosidade) e posterior queda nesse valor, chegando a valores menores do que o LLDPE puro (devido ao efeito de plastificação pelo solvente), corroborando, novamente, com o que foi discutido na Figura 5.35.



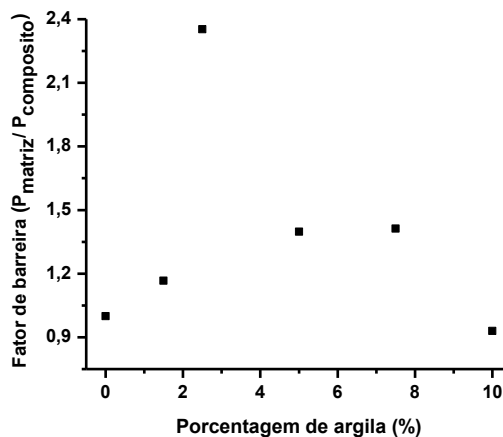
a- atividade 0,1



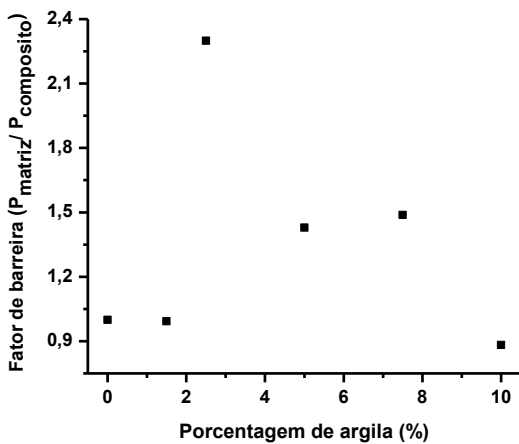
b- atividade 0,2



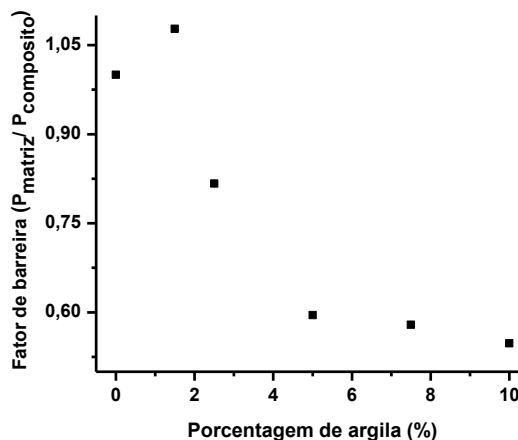
c- atividade 0,3



d – atividade 0,4



d – atividade 0,5



e – atividade 0,75

Figura 5.36 - Resistência do filme polimérico ao processo de difusão das moléculas da mistura CH_2Cl_2 /Hexano (fator de barreira) em função da concentração de argila montmorilonita.

E por fim, para atividade 0,75 observa-se um ligeiro aumento do fator de barreira com a adição de 1,5% de argila montmorilonita e uma queda acentuada desse valor com o aumento da concentração de argila no sistema. Isso mostraria que em valores elevados de atividade (acima de 0,5) o efeito da plastificação das cadeias poliméricas da matriz do LLDPE é muito superior ao efeito de barreira, devido à tortuosidade do sistema, gerado pela presença da argila.

Portanto, nota-se que independente da atividade do solvente, a resistência do filme ao processo de difusão das moléculas da mistura CH_2Cl_2 /Hexano é maior para os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%) devido a boa distribuição e dispersão da mesma pela matriz polimérica. Isso corrobora com o que foi visto em relação à morfologia desses nanocompósitos através das micrografias eletrônica de transmissão a qual foi utilizada para estimar a razão de aspecto das cargas e pelas análises utilizando os modelos de permeação que permitiu estimar a orientação das lamelas do silicato lamelar no filme polimérico através dos três valores do parâmetro de ordem (S).

5.14. ENVELHECIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS DE LLDPE/ARGILA MONTMORILONITA

Nessa parte do trabalho verificou-se a influência do processo de envelhecimento em água destilada e em combustíveis automotivos nas propriedades dos nanocompósitos.

5.14.1. ENVELHECIMENTO EM ÁGUA DESTILADA

Esta parte do trabalho tem como objetivo verificar o efeito nas propriedades dos nanocompósitos devido ao processo de envelhecimento em água, comparado aos mesmos sem envelhecimento. Uma vez que as embalagens alimentícias podem ficar em contato com umidade, nas câmaras refrigeradoras, durante o tempo de armazenamento do produto. Inicialmente, os nanocompósitos foram imersos em um banho com água destilada a 30°C por um período de 7 dias, sendo posteriormente analisado o efeito causado por esse processo de envelhecimento.

5.14.1.1. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO (SAXS)

A análise de SAXS foi usada para verificar o efeito do envelhecimento em água na estrutura local dos nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita.

A Tabela 5.16 mostra os valores dos raios de giro das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.

Tabela 5.16 - Valores dos raios de giro das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.

Amostras	Raio de giro (R_g) (Å)			
	Não envelhecido		Envelhecido em água	
	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)
LLDPE	157,1	69,8	209,0	78,5
1,5%MMT	121,5	51,0	116,6	53,2
2,5%MMT	125,6	52,0	132,4	53,6
5,0%MMT	130,5	53,5	128,4	51,8
7,5%MMT	136,7	58,1	131,0	49,9
10,0%MMT	137,6	59,4	134,9	51,0

Comparando os valores dos raios de giro large (R_{gLarge}) e small (R_{gSmall}) entre as amostras do LLDPE não envelhecido e o LLDPE envelhecido em água, nota-se que o processo de envelhecimento em água aumenta os valores desses raios de giro. Isso mostra que as moléculas de água, mesmo em pequena quantidade, de alguma forma favorecem o crescimento desses cristais, sendo os maiores mais sensíveis a esse efeito.

Por sua vez, quando a argila montmorilonita está presente no sistema observa-se um comportamento diferente dos nanocompósitos em relação ao observado para os valores dos raios de giro large (R_{gLarge}) das amostras de LLDPE não envelhecida e envelhecida em água. Nesse caso o processo de envelhecimento em água diminui os valores de R_{gLarge} para todos os nanocompósitos, exceto para a amostra com 2,5% de argila. Uma possível explicação para esse efeito seria a de que as moléculas de água atuam na interface entre o polímero e a argila, desativando a interação entre os

grupos anidrido maléico presentes no compatibilizante e o íon de amônio quaternário. Dessa forma, o tamanho dos cristais é diminuído. No caso dos valores dos raios de giro small ($R_{g_{small}}$) observa-se que o processo de envelhecimento em água não afeta os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5 %). Porém, para os nanocompósitos com maiores concentrações de argila (5,0; 7,5 e 10,0%) os valores de $R_{g_{small}}$ é diminuído.

5.14.1.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)

A Figura 5.37 ilustra o gráfico do tempo de relaxação das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água em função da porcentagem de argila.

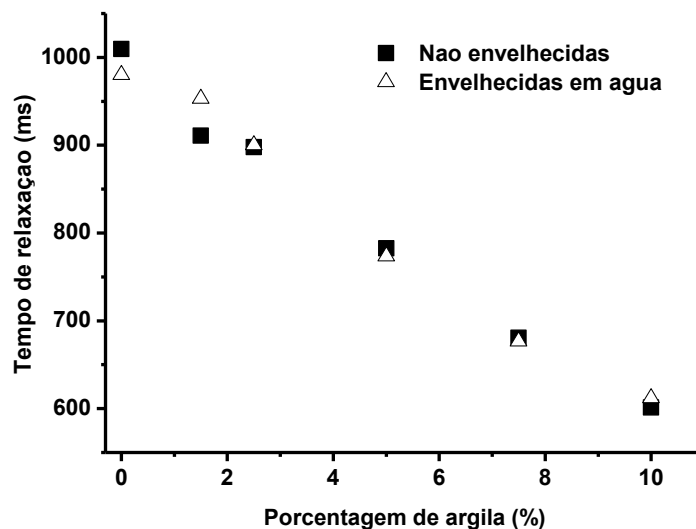


Figura 5.37 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.

O processo de relaxação longitudinal é um processo essencialmente entálpico, onde é necessário que ocorra a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica e os arredores. Desse modo, quanto mais heterogêneo for o sistema, mais suscetíveis estarão os arredores à dissipação energética, mais eficiente será a relaxação e, conseqüentemente, menor será o valor de T_1H . Sendo assim, observa-se na Figura 5.37 que o tempo de relaxação spin-rede (T_1H) diminui em função do aumento da quantidade de argila no sistema, ou seja, a presença da argila gera um

sistema polimérico mais heterogêneo do que a matriz do LLDPE puro. Os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%) apresentam valores de T_1H maiores do que os nanocompósitos com maior concentração de argila (5,0 e 7,5%) e isso é devido a um sistema mais homogêneo, o qual é gerado devido à melhor distribuição e dispersão da argila na matriz do LLDPE. Dessa maneira, a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica com os arredores é prejudicada, refletindo, assim, no maior valor de T_1H dos nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila. Além disso, estes nanocompósitos, com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%), apresentam valores próximos de T_1H , indicando que os mesmos possuem estruturas semelhantes e que possivelmente estariam na forma de intercalados e/ou esfoliados. No caso dos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila o sistema apresenta maior heterogeneidade devido à presença de partículas de argila não somente dispersas como intercalados e/ou esfoliados, mas com presença significativa de agregados de argila, que é o que torna o sistema ainda mais heterogêneo.

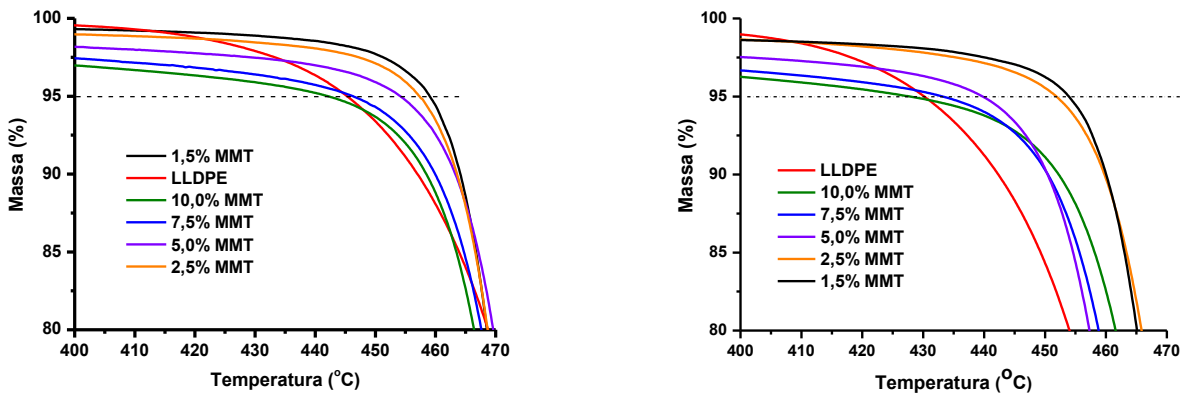
Por outro lado, o processo de envelhecimento em água diminui o valor do T_1H para o LLDPE, quando comparado com a amostra não envelhecida. Isso seria uma indicação de que o processo de envelhecimento em água gera na amostra do LLDPE estruturas mais heterogêneas do que as presentes no LLDPE não envelhecido. Isso pode ser comprovado observando-se, novamente, os valores dos raios de giro large e small do LLDPE (R_{gLarge} e R_{gSmall}) apresentados na Tabela 5.16, a qual mostra um aumento mais acentuado nestes valores para o LLDPE após o processo de envelhecimento em água. Isso seria um indicativo de que o processo de envelhecimento em água gera estruturas mais heterogêneas no LLDPE. Portanto, a transferência de energia entre as cadeias do LLDPE envelhecido em água com os arredores ocorre mais rapidamente, uma vez que menor é tempo de relaxação.

No caso do nanocompósito com 1,5% de argila o envelhecimento em água aumenta o valor do tempo de relaxação, ou seja, tornando o sistema mais homogêneo. Se observarmos os valores dos raios de giro large (R_{gLarge}) para esse nanocompósito, veremos uma diminuição do mesmo após o processo de envelhecimento, corroborando com os dados de ressonância magnética nuclear no estado sólido, que mostra que o envelhecimento em água promove uma homogeneização do sistema. Para os demais

nanocompósitos não se observa uma variação significativa no tempo de relaxação após o processo de envelhecimento em água, ou seja, as moléculas de água não afetam, nesse caso, a estrutura desses nanocompósitos, mesmo com a variação nos valores dos raios de giro observado na Tabela 5.16 para essas amostras. Uma possível explicação para isso seria que mesmo a água afetando o tamanho dos agregados de argila, ela não afeta a distribuição final dos mesmos pela matriz polimérica, ou seja, não provoca uma heterogeneização do sistema e com isso, o tempo de relaxação não sofre variação.

5.14.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 5.38 apresenta o conjunto típico de curvas termogravimétricas obtidas para os nanocompósitos com diferentes concentrações de argila montmorilonita utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C/min.



a – amostras não envelhecidas em água

b – amostras envelhecidas em água

Figura 5.38 - Curvas de TGA comparativa entre os nanocompósitos LLDPE/MMT, não envelhecidos e envelhecidos em água, ampliadas com uma isopleta traçada em 5% de perda de massa ampliadas na região entre 400 a 470°C.

Nela é possível observar o efeito causado pelo envelhecimento em água na estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação aos mesmos sem envelhecimento.

Os valores da temperatura de degradação térmica das amostras, calculada em 5,0% de perda de massa, são mostrados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Valores obtidos para a temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos não envelhecidos e envelhecidos em água em 5,0% de perda de massa.

Amostras	Temperatura (°C)	
	Não envelhecido	Envelhecido
LLDPE	445,4	430,2
Nano 1,5% MMT	459,0	453,8
Nano 2,5% MMT	457,3	451,8
Nano 5,0% MMT	454,2	439,7
Nano 7,5% MMT	446,3	433,3
Nano 10,0% MMT	442,1	428,0

A Figura 5.39 ilustra os valores das temperaturas de degradação térmica dos nanocompósitos não envelhecidos e envelhecidos em água em função da quantidade de argila montmorilonita.

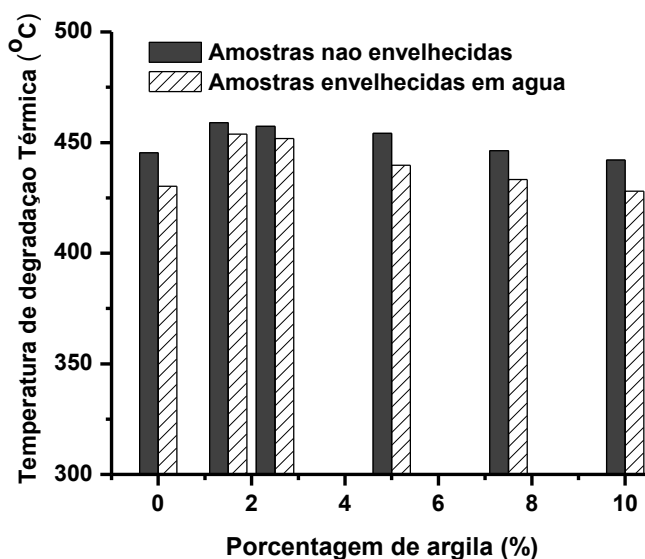


Figura 5.39 - Valores das temperaturas de degradação térmica em 5,0% de perda de massa em função da quantidade de argila para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.

De acordo com os dados da Tabela 5.17 e a Figura 5.39 nota-se que o processo de envelhecimento em água reduz os valores das temperaturas de degradação térmica quando comparado às amostras não envelhecidas. No caso do LLDPE o envelhecimento em água causou um crescimento dos cristais desse polímero, como visto na Tabela 5.16, porém apresentando-se com mais imperfeições do que os cristais

existentes anteriormente ao processo de envelhecimento em água. Portanto, isso poderia reduzir a estabilidade térmica do LLDPE. Por sua vez, a explicação para a diminuição na temperatura de degradação térmica dos nanocompósitos em relação aqueles não envelhecidos, é que a sorção de água durante o período de envelhecimento poderia, simultaneamente, levar a hidrólise do anidrido maléico, assim como eletroneutralizar a carga positiva dos cátions do tensoativo a base de sal de amônio quaternário, comprometendo a interação destes com o grupo anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA. Diferentemente do que ocorre nas amostras com envelhecimento onde a interação entre o anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA com o sal de amônio quaternário é prejudicada, nas amostras sem envelhecimento as cadeias poliméricas interagem entre si de maneira mais acentuada, justificando, assim, a maior estabilidade térmica destas.

5.14.1.4. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICO

A Figura 5.40 ilustra as curvas do módulo de perda (E'') do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C, sendo possível observar o efeito da presença da molécula de água no sistema polimérico.

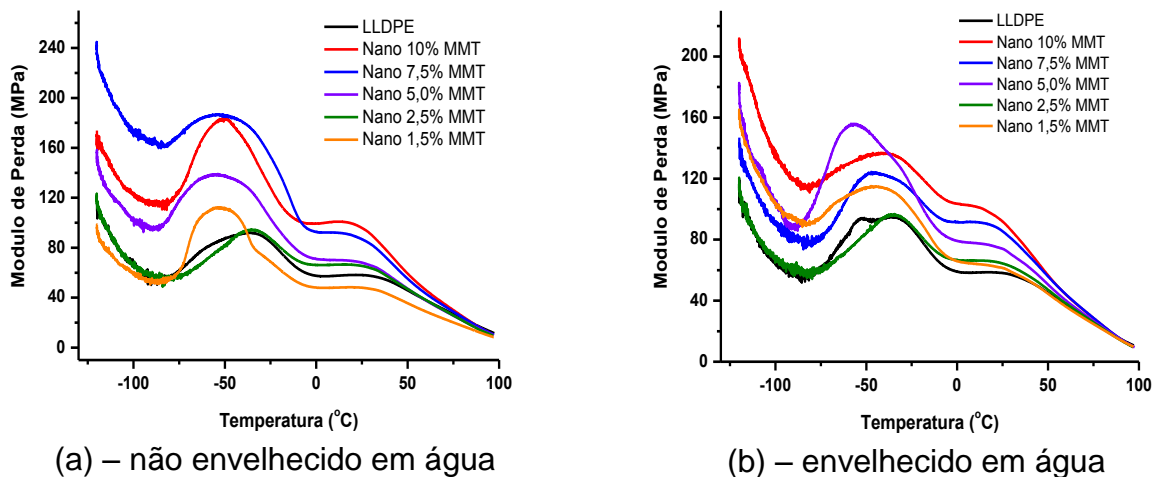


Figura 5.40 - Módulo de perda (E'') dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C em função da temperatura.

De acordo com a Figura 5.40 as amostras apresentam duas regiões de relaxações distintas, uma localizada entre -55 a -25°C, referente à transição vítrea do

material (β) e a outra na região próxima a 50°C referente à transição de fase da região amorfa-rígida (α), que é fundamentalmente composta pelos segmentos de cadeias polimérica localizados na região interfacial entre lamelas cristalinas.

A Tabela 5.18 ilustra a comparação dos valores das temperaturas das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C.

Tabela 5.18 - Comparação dos valores das temperaturas das transições β e α do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em água a 30°C.

Amostras	Módulo de Perda (posição do pico)			
	Amostra sem envelhecimento		Amostra envelhecida	
	transição β (°C)	transição α (°C)	transição β (°C)	transição α (°C)
LLDPE	-35,7	29,0	-53,0 / -35,7	25,4
Nano 1,5%MMT	-52,4	28,3	-43,6	23,8
Nano 2,5%MMT	-35,2	26,3	-35,8	20,4
Nano 5,0%MMT	-52,4	23,4	-57,1	21,0
Nano7,5%MMT	-50,7	20,8	-45,7	15,0
Nano 10%MMT	-50,7	17,7	-38,0	12,7

Observando os gráficos da Figura 5.40 e os valores apresentados na Tabela 5.18 é possível notar que o processo de envelhecimento em água altera a estrutura tanto do LLDPE, quanto dos nanocompósitos, pois há mudança na posição e no formato de algumas curvas em relação às mesmas amostras não envelhecida.

No caso do LLDPE observa-se que após o processo de envelhecimento em água há à presença de dois picos da transição β , um em -53,0°C e outro em -35,7°C que é semelhante ao encontrado na matriz do LLDPE sem envelhecimento. Nesse caso, o pico que aparece na temperatura de -35,7°C, tanto na amostra envelhecida quanto na amostra sem envelhecimento, pode ser definida como uma estrutura de segmentos de cadeias amorfas mais organizadas, com massa molar maior do que a anterior. Dessa maneira, ela apresenta uma dificuldade maior de mobilidade da fase amorfa quando comparado ao pico anterior, por isso ele aparece deslocado em temperaturas maiores. Por sua vez, o novo pico em temperatura mais baixa (-53,0°C) pode ser atribuído ao processo de envelhecimento em água pelo qual o polímero é submetido, induzindo a

formação de uma nova população com estruturas que relaxam na temperatura de transição β diferente da que existia antes do processo de envelhecimento. Esse novo pico poderia ser definido como uma estrutura composta por segmentos amorfos de cadeias com baixa massa molar, os quais sofreram processo de densificação devido ao efeito do tempo e da temperatura em que foram expostos no processo de envelhecimento em água. Portanto, a molécula de água, mesmo em pequena quantidade, atua como um plastificante na fase amorfa da matriz polimérica, permitindo com que as moléculas poliméricas com menor massa molar tenham maior mobilidade e se organize num sistema mais densificado, deslocando, assim, a temperatura de transição β para valores mais altos quando comparado às amostras sem envelhecimento, exceto para o nanocompósito com 5,0% de argila montmorilonita.

Outra observação importante é que o comportamento das curvas das amostras não envelhecidas e envelhecidas, Figura 5.40, são semelhantes, ou seja, há um deslocamento dos picos das curvas dos nanocompósitos em relação ao pico do LLDPE para valores menores de temperaturas de transição β , exceto a do nanocompósito com 2,5% de argila que praticamente não varia. Porém, para a amostra do nanocompósito com 10,0% de argila envelhecida em água a temperatura de transição β aumenta e se aproxima da temperatura do LLDPE puro. Uma possível explicação para esse comportamento do nanocompósito com 10,0% de argila poderia ser dada da seguinte maneira. Nessa amostra a concentração de argila é muito alta e, portanto, a água que foi sorvida por esse sistema se encontra ligada a argila e não livre na matriz polimérica do LLDPE. Dessa maneira, não existem muitas moléculas de água livre que possa atuar como plastificante da fase amorfa e com isso, a temperatura de transição β aumenta e volta próximo ao valor do LLDPE. Com o resultado do módulo de perda verifica-se que a molécula de água atua na matriz polimérica do LLDPE como um plastificante, pois quando ela não está livre no sistema, como é o caso do nanocompósito com 10,0% de argila envelhecida em água, o valor da temperatura de transição β não varia e fica próxima a do LLDPE.

A Figura 5.41 apresenta as curvas da tangente de perda ($\tan\delta$) para as amostras sem envelhecimento e envelhecidas em água de LLDPE e dos nanocompósitos com diferentes concentrações de argila montmorilonita. Dessa maneira, observa-se que após o processo de envelhecimento em água, as curvas dessas amostras foram

colapsadas, diminuindo a distância entre si. Um exemplo disso são as curvas dos nanocompósitos com 1,5; 5,0; 7,5 e 10,0% de argila que apresentavam bandas bem definidas e após o processo de envelhecimento em água foram achatadas, se aproximando das curvas do LLDPE e do nanocompósito com 2,5% de argila. Além disso, foi possível observar que as amostras apresentam duas regiões de relaxação distintas, uma localizada entre -55 a -25°C referente à transição vítrea do material (T_g) e a outra na região próxima a 50°C referente à transição de fase da região amorfa-rígida, que é fundamentalmente composta pelos segmentos de cadeias polimérica localizados na região interfacial entre lamelas cristalinas.

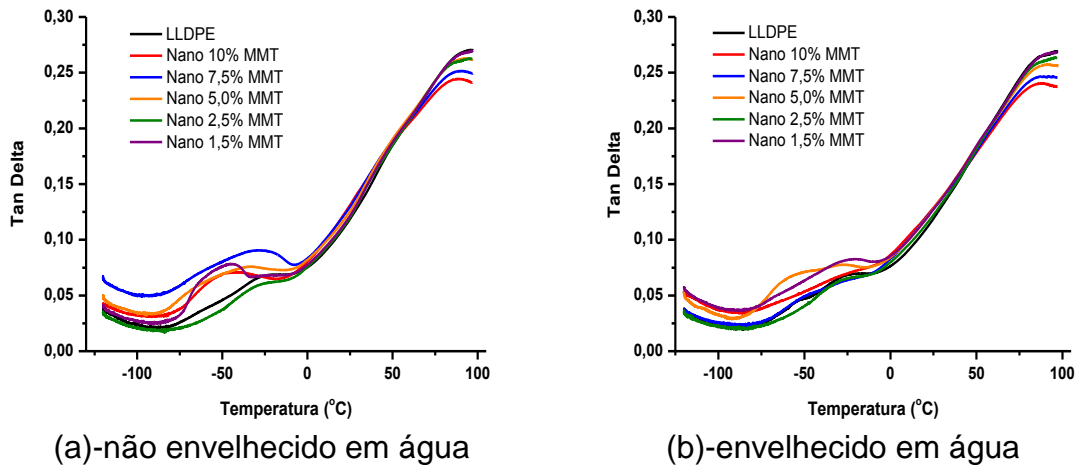


Figura 5.41 - Tangente de perda ($\tan\delta$) do LLDPE e dos nanocompósitos sem envelhecimento (a) e envelhecidos em água a 30°C (b) com diferentes concentrações de argila montmorilonita em função da temperatura.

Observando os dados da Tabela 5.19 e os gráficos da Figura 5.41 foi possível perceber que o processo de envelhecimento em água causa o aparecimento de duas bandas distintas nas amostras de LLDPE e dos nanocompósitos com 5,0 e 7,5% de argila, ou seja, há a formação de duas populações de fase cristalina diferentes. O surgimento dessas novas bandas nestas amostras envelhecidas, em temperatura menor do que as mesmas não envelhecidas poderiam ser atribuídas ao processo de envelhecimento em água pelo qual foram submetidas. Nesse caso há a formação de uma nova população com estruturas correspondentes à transição β diferente da que existia na matriz do LLDPE e dos nanocompósitos com 5,0 e 7,5% de argila sem

envelhecimento e a explicação para isso poderia ser abordada da mesma maneira que foi usada anteriormente para explicar o surgimento de um novo pico no LLDPE envelhecido em água mostrado no gráfico da Figura 5.40.

A Tabela 5.19 ilustra uma comparação entre os valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água, retirados do gráfico da Figura 5.41 na região localizada entre -55 a -20°C.

Tabela 5.19 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ do LLDPE e dos nanocompósitos retirados na região localizada entre -55 a -20°C para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água a 30°C.

Amostras	Tan delta ($\tan\delta$)	
	Amostra sem envelhecimento	Amostra envelhecida
	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
LLDPE	-21,8	-53,0 / -25,2
Nano 1,5%MMT	-46,5	-22,4
Nano 2,5%MMT	-25,6	-23,2
Nano 5,0%MMT	-35,8	-53,0 / -26,0
Nano 7,5%MMT	-28,9	-49,3 / -24,0
Nano 10,0%MMT	-44,8	-18,2

A Tabela 5.20 ilustra uma comparação entre os valores da posição do pico das curvas de $\tan\delta$ das amostras não envelhecidas e envelhecidas em água, retirados na região localizada em torno de 50°C do gráfico da Figura 5.41.

Tabela 5.20 - Valores referentes à posição do pico das curvas de $\tan\delta$ tomados na região localizada em torno de 50°C para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água a 30°C.

Amostras	Tan delta ($\tan\delta$)	
	Amostra sem envelhecimento	Amostra envelhecida
	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
LLDPE	47,3	53,4
Nano 1,5%MMT	46,1	50,9
Nano 2,5%MMT	36,5	52,0
Nano 5,0%MMT	40,2	51,6
Nano 7,5%MMT	40,6	54,3
Nano 10,0%MMT	42,6	54,7

Comparando os valores ilustrados na Tabela 5.20 para as amostras sem envelhecimento e envelhecidas foi possível perceber que o processo de envelhecimento em água desloca a banda de $\tan\delta$ para valores maiores de temperatura. Independentemente de passar ou não pelo processo de envelhecimento essas bandas na curva de $\tan\delta$ na região próxima a 50°C são praticamente imperceptíveis, pois ambas apresentam um valor de módulo de armazenamento muito superior ao valor do módulo de perda. E isso é um indício da rigidez do sistema polimérico.

5.14.1.5. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

A Figura 5.42 ilustra o gráfico do módulo elástico em função da tenacidade para as amostras não envelhecidas e envelhecidas em água.

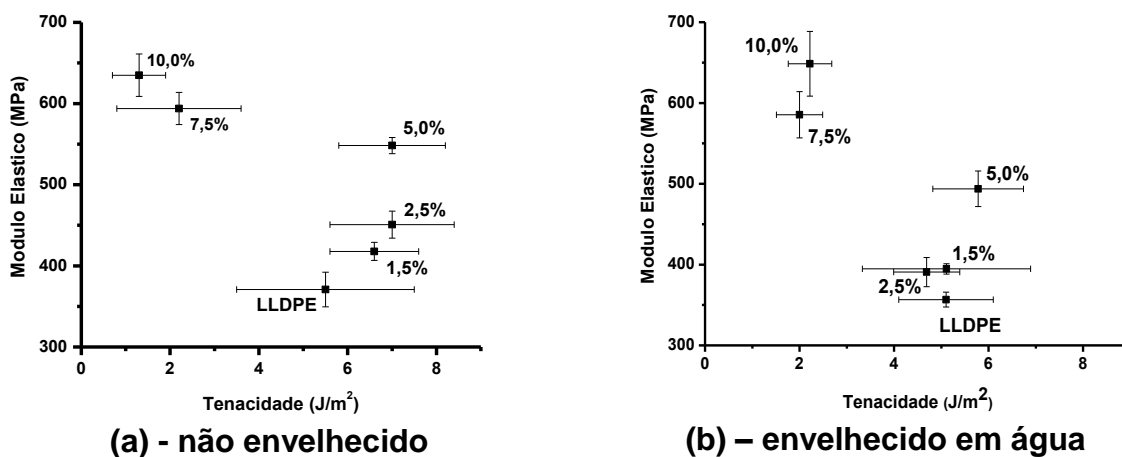


Figura 5.42 - Balanço entre Módulo Elástico em função da Tenacidade em função da porcentagem de argila montmorilonita.

Observa-se na Figura 5.42 que para as amostras não envelhecidas o nanocompósito com 5,0% de argila é o que apresenta o melhor desempenho no teste mecânico de tração, pois apresenta um ganho significativo no valor do módulo elástico e na tenacidade. Este ganho é de aproximadamente 48% no valor do seu módulo elástico e de aproximadamente 28% no valor da tenacidade, ambos comparados ao LLDPE. Além disso, os nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila são materiais interessantes para serem utilizados, pois apresentam, também, um ganho nos valores

de módulo elástico e de tenacidade. Porém, a adição de maiores quantidades de argila no LLDPE reduz muito a sua tenacidade, prejudicando, assim, a sua capacidade de absorver energia durante a aplicação de esforço mecânico de tração.

Comparando o valor do módulo elástico das amostras envelhecidas em água com as amostras não envelhecidas observa-se uma redução nos mesmos após o envelhecimento em água, exceto para os nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila montmorilonita que praticamente não variaram. Uma possível explicação para a redução nos valores dos módulos elásticos das amostras envelhecidas em relação aquelas não envelhecidas é que água sorvida pelas amostras poderia desativar a interação entre os grupos anidrido maléico com os íons de amônio quaternário, comprometendo a interação entre eles. Além disso, ficaria comprometida, também, a interação entre eles e as cadeias poliméricas, gerando menor resistência a tensão durante o processo de tração. Outra possível razão para a diminuição no valor do módulo elástico para as amostras envelhecidas em água seria a redução no tamanho dos cristais após o processo de envelhecimento em água, como foi visto na Tabela 5.16, corroborando com a análise termogravimétrica (TGA). Para os nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila não há redução nos valores dos módulos elásticos provavelmente devido a grande quantidade de carga no meio. Dessa maneira a água sorvida pela matriz do LLDPE não é suficiente para afetar a interação entre os grupos anidrido maléico e os íons de amônio quaternário, assim como acontece com os nanocompósitos com menores concentrações de argila.

Além disso, o processo de envelhecimento em água reduziu os valores de tenacidade para o LLDPE e para os nanocompósitos com 1,5; 2,5 e 5,0% de argila montmorilonita. Este comportamento poderia ser explicado de maneira semelhante ao utilizado anteriormente para a redução nos valores dos módulos elásticos, ou seja, a água sorvida pelas amostras poderia desativar a interação entre os grupos anidrido maléico com os íons de amônio quaternário, comprometendo a interação entre eles. Para os nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila houve um ligeiro aumento no valor de tenacidade em relação às mesmas amostras não envelhecida. Isso possivelmente estaria relacionado ao fato de que nessas concentrações há grande quantidade de carga no sistema e dessa forma, a quantidade de água sorvida pelo argilomineral é suficiente para que ocorra na superfície dos tactóides interações entre as moléculas de

água (em excesso) e o agente de compatibilização, LLDPE-g-MA, através das ligações de hidrogênio com o grupo anidrido maléico. Com isso, aumenta-se o número de moléculas do agente de compatibilização fixadas na superfície dos tactóides, e conseqüentemente, aumenta a intercalação do LLDPE através de sua interação com a parte apolar da cadeia do LLDPE-g-MA. Portanto, do ponto de vista das propriedades mecânicas do material, esperar-se-ia um ligeiro aumento no valor da tenacidade.

5.14.2. ENVELHECIMENTO EM COMBUSTÍVEIS

Nesta parte do trabalho verificou-se a influência do processo de envelhecimento em etanol e gasolina nas propriedades dos nanocompósitos. As amostras foram envelhecidas a 25°C por 30 dias.

5.14.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As curvas de difração de raios-X obtidos para a argila montmorilonita e para os nanocompósitos são mostrados na Figura 5.43, na qual é possível observar a influência do processo de envelhecimento em combustível na estrutura dessas amostras.

A argila montmorilonita envelhecida em combustível mostra um efeito interessante. Por exemplo, na Figura 5.43a é possível observar que o pico principal (d_{001}) próximo a $3,8^\circ$ (2θ) da argila montmorilonita praticamente desaparece após o envelhecimento em gasolina, ou seja, indicando que o contato argila/gasolina causa a destruição da estrutura lamelar na forma de empilhados que a argila possui. Esta idéia é reforçada pela presença de pequenos ombros próximos a $2,75^\circ$ e $4,75^\circ$ (2θ) no difratograma de DRX da argila envelhecida em gasolina, ao invés de um pico, como é visto para a argila não envelhecida que apresenta uma estrutura lamelar empilhada ordenada.

Por outro lado, o envelhecimento em etanol provoca um deslocamento do pico principal (d_{001}) da argila de $3,8^\circ$ para $3,5^\circ$ (2θ), quando comparado com a argila não envelhecida. Isto mostra que houve um aumento na distância interlamelar da argila a qual passa de 2,3 para 2,5 nm após o processo de envelhecimento em etanol, porém sem destruir a organização da argila. Tal fato pode estar relacionado com o inchamento da argila devido ao contato com o etanol. Portanto, comparando o efeito gerado na

estrutura da argila devido ao envelhecimento em gasolina e em etanol, é possível notar que o envelhecimento em gasolina pode inchar mais a argila do que o etanol, fazendo com que a organização lamelar empilhada da mesma se desorganize e isso é refletido na curva de DRX mostrado na Figura 5.43a onde a argila envelhecida em gasolina apresenta uma curva de difração sem a presença de picos, devido à perda/desorganização da estrutura lamelar empilhada da argila.

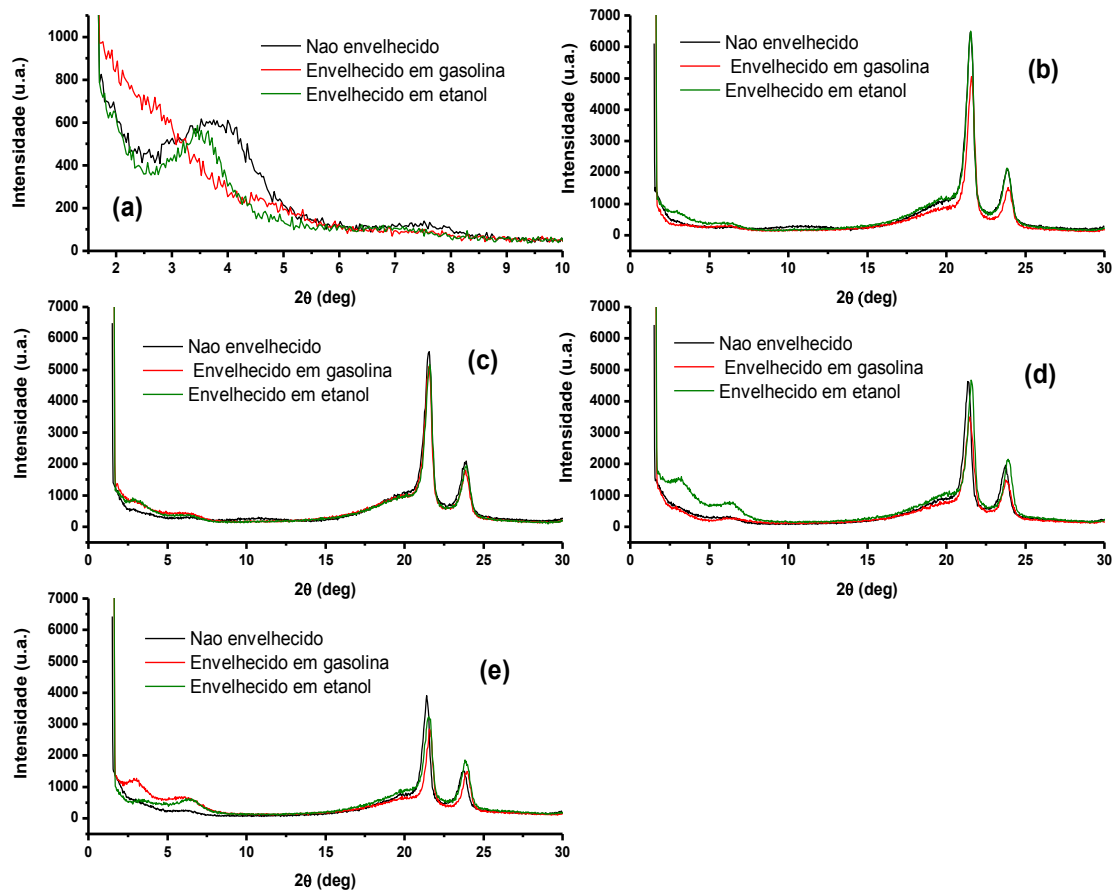


Figura 5.43 - Curvas de difração de raios-X da argila montmorilonita e dos nanocompósitos. (a) – argila montmorilonita, (b) - nano 1,5% MMT, (c) - nano 2,5% MMT, (d) - nano 5,0% MMT, (e) - nano 7,5% MMT.

Observa-se na Figura 5.43 que ao contrário das amostras sem envelhecimento cujos picos referentes ao plano d_{001} da argila montmorilonita ficam praticamente imperceptíveis, as amostras envelhecidas em combustíveis apresentam um comportamento diferente, ou seja, há o reaparecimento de picos e ombros nos difratogramas (Fig.5.43b - 5.43e). Essa diferença nesses difratogramas poderia ser um

indício de que as moléculas de etanol interagem com a argila mais intensamente do que as moléculas de gasolina, pois a presença dos picos é um indicativo de reorganização da estrutura da argila a qual foi perdida durante a preparação dos nanocompósitos. No caso da gasolina brasileira há a presença de 20% em volume de etanol na mesma. A presença dessa pequena quantidade de etanol na gasolina explicaria a reorganização da estrutura da argila de maneira menos intensa quando comparado ao etanol combustível.

Além disso, diferentemente dos nanocompósitos com 2,5 e 5,0% de argila, envelhecidos em gasolina, que apresentam pequenos ombros referentes ao plano d_{001} da argila montmorilonita, o nanocompósito com 7,5% de argila apresenta um pico bem definido. Nesse caso, essa reorganização da estrutura da argila poderia ser justificada devido à plastificação das cadeias da matriz do LLDPE pelas moléculas de gasolina, ordenando essas estruturas maiores as quais são formadas por agregados de argila. No caso dos nanocompósitos com 1,5; 2,5 e 5,0% de argila essas estruturas estão provavelmente na forma de intercalados e/ou esfoliados e essa mobilidade da matriz do LLDPE não é suficiente para que ocorra a reorganização da estrutura da argila no nanocompósito. Além disso, pode-se observar que o pico principal argila montmorilonita (d_{001}) no nanocompósito com 7,5% de argila, envelhecido em etanol, é posicionado em valor mais elevado de 2θ do que os outros nanocompósitos com menor concentração de argila. Isso poderia ser justificado devido à presença de estruturas maiores, formadas por agregados de argila, as quais dificultam a entrada da molécula do etanol combustível no interior da mesma, dificultando a reorganização da estrutura da argila.

A Figura 5.44 ilustra o conjunto de curvas das amostras sem envelhecimento (Fig.5.44a), das amostras envelhecidas em gasolina (Fig.5.44b) e das amostras envelhecidas em etanol (Fig.5.44c).

É possível observar para a argila não envelhecida (Fig.5.44a) um pico principal de difração (d_{001}) próximo a $3,83^\circ$ (2θ) com espaço interlamelar de 2,30 nm. Elas são dispostas com os valores de 2θ entre 0 e 10° para facilitar a visualização da região referente à argila. Além disso, observa-se uma diminuição na intensidade e um deslocamento desse pico principal da argila para menores valores de 2θ nos nanocompósitos sem envelhecimento. Isso poderia sugerir uma desorganização e um aumento no espaço entre as camadas das lamelas da argila, que está presente nas

amostras dos nanocompósitos. Isso indicaria uma provável formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas e esfoliadas de argila.

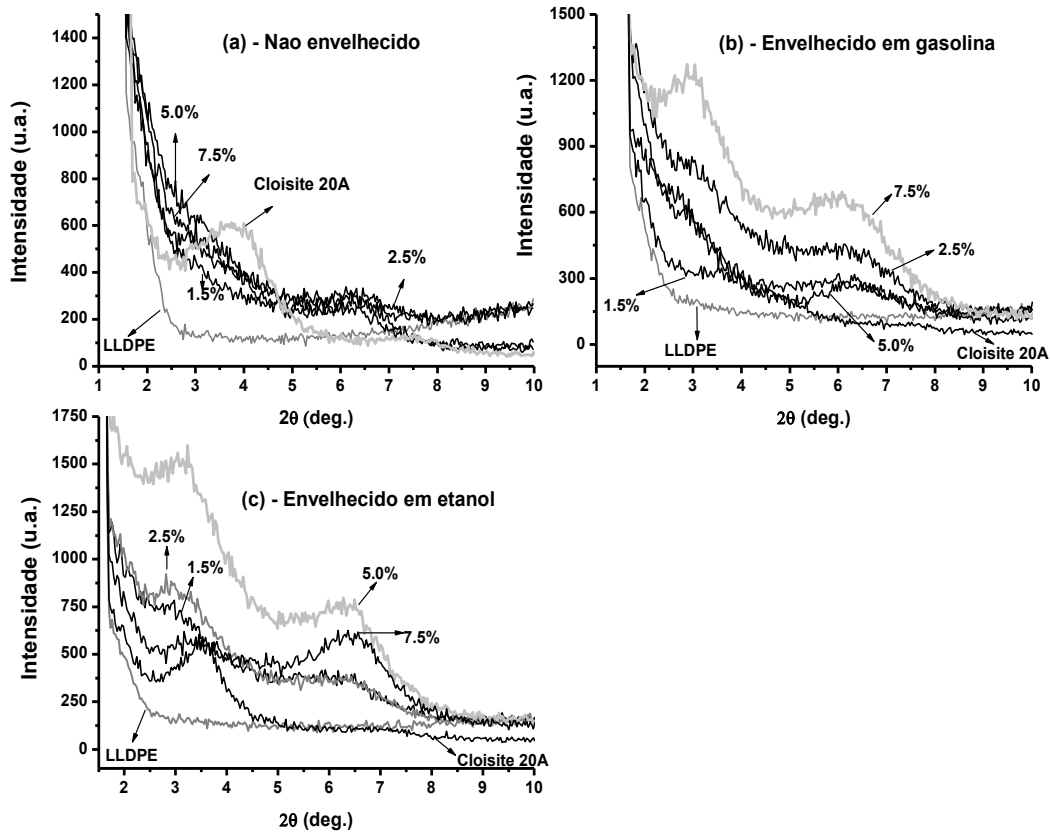


Figura 5.44 - Curvas de difração de raios-X para as amostras.

A Tabela 5.21 ilustra os valores do espaçamento interlamelar das amostras com e sem envelhecimento.

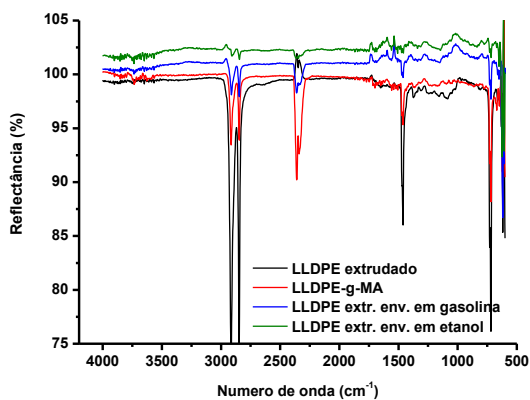
Tabela 5.21 - Valores do espaçamento interlamelar (d) das amostras com e sem envelhecimento.

Amostras	Espaçamento interlamelar (nm)	Espaçamento interlamelar (nm)	Espaçamento interlamelar (nm)
	Não envelhecida	Envelhecida em gasolina	Envelhecida em etanol
Cloisite 20A	2,30	-	2,49
Nano 1,5%MMT	-	-	2,86
Nano 2,5%MMT	-	2,82	2,83
Nano 5,0%MMT	-	2,82	2,81
Nano 7,5%MMT	-	2,96	2,54

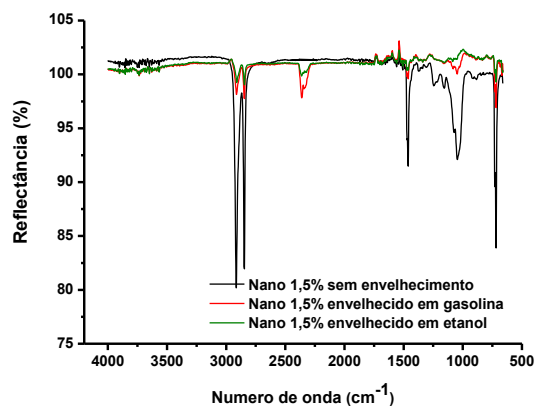
De acordo com os valores do espaçamento interlamelar ilustrados na Tabela 5.21 é possível notar que o processamento dos nanocompósitos foi feito de maneira eficiente, pois a ausência dos picos referentes ao plano cristalográfico d_{001} são indícios de que a estrutura lamelar empilhada da argila montmorilonita foi destruída, ou seja, as mesmas se encontram dispersas na matriz do polímero na forma intercalada e/ou esfoliada. No caso das amostras envelhecidas em gasolina o que se observa é um aumento no valor do espaçamento interlamelar da argila com o aumento da concentração da mesma, assim como o envelhecimento em etanol, porém no caso do etanol esse valor passa por um máximo e se aproxima ao valor da argila envelhecida em etanol. Embora a argila montmorilonita, com e sem envelhecimento, mostre diferença nos valores dos espaçamentos interlamelares (d_{001}), quando os nanocompósitos são envelhecidos em combustíveis os valores dos espaçamentos interlamelares calculados são praticamente idênticos, exceto para os nanocompósitos com 7,5% de argila. Para o nanocompósito com 7,5% de argila envelhecido em gasolina o valor do espaçamento interlamelar deste é maior do que o do nanocompósito envelhecido em etanol, com a mesma concentração de argila. Isso mostra que o processo de inchamento da argila pela gasolina é mais intenso do que o processo de inchamento da argila pelo etanol, como visto na Figura 5.43a. Dessa maneira, seria favorecida a entrada das cadeias do polímero na região interlamelar da argila no nanocompósito com 7,5% de argila, facilitando a formação de estruturas intercaladas com espaçamento maior do que a mesma amostra envelhecida em etanol.

5.14.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

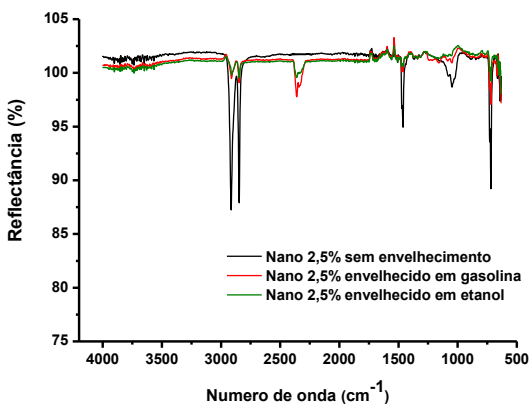
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar/avaliar as interações entre a matriz polimérica do LLDPE e dos nanocompósitos com os combustíveis (etanol e a gasolina).



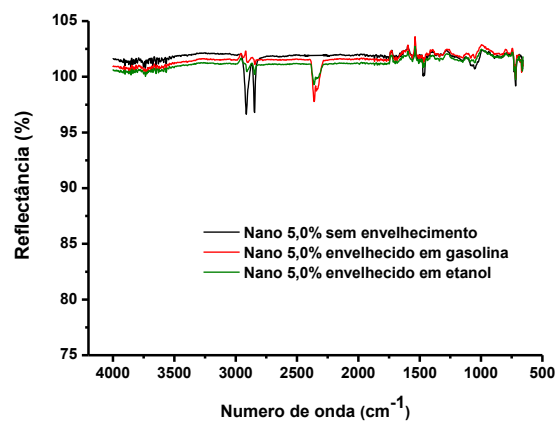
(a)



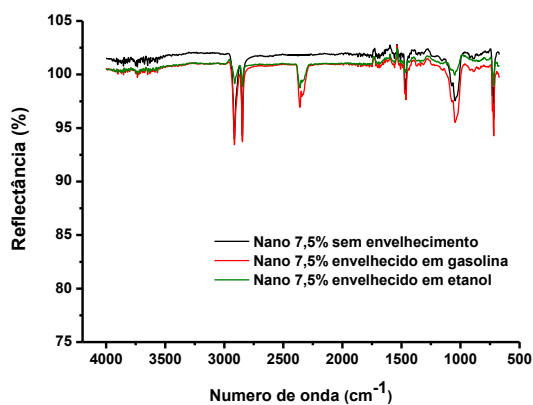
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.45 - Espectros de ATR-FTIR comparativo entre as amostras com diferentes teores de argila montmorilonita envelhecidas em etanol, gasolina e sem envelhecimento.

Na Figura 5.45a referente à amostra de LLDPE observa-se que os picos na região próxima a 720, 1460 e 2350 cm^{-1} , característicos do grupo anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA, desapareceram e/ou tiveram a sua intensidade reduzida após o processo de envelhecimento em combustíveis. Nesse caso, o grupo anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA reage prontamente com os álcoois de baixa massa molar (metanol, etanol, etc...), gerando grupo ácido e éster. Portanto, através destes resultados é possível concluir que existe interação entre o grupo anidrido maléico e os combustíveis. Observa-se ainda que este fenômeno é mais acentuado para as amostras envelhecidas em etanol do que em gasolina. Essa diferença na intensidade de interação entre os combustíveis com o grupo anidrido maléico será discutido mais adiante.

Na Figura 5.45b referente ao nanocompósito com 1,5% de argila são observados picos relacionados ao grupo anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA e também, picos referentes à argila montmorilonita. Assim como na Figura 5.45a os picos característicos referentes ao grupo anidrido maléico localizados nas regiões próximas a 720, 1460 e 2350 cm^{-1} sofreram redução na intensidade após o processo de envelhecimento em combustíveis, sendo mais intenso na presença do etanol. No caso da argila montmorilonita observa-se um pico com intensidade forte na região próxima a 1040 cm^{-1} , um pico com intensidade fraca localizado próximo a 920 cm^{-1} e um ombro próximo a 1080 cm^{-1} os quais apresentam redução na intensidade e/ou desaparecimento quando envelhecidos nos combustíveis. Assim como no caso anterior, interação do grupo anidrido maléico com os combustíveis, o processo de envelhecimento em etanol foi o responsável pela queda mais acentuada. Além disso, para banda localizada próxima a 3630 cm^{-1} , referente ao sal de amônio quaternário, observa-se de maneira suave a diminuição da sua intensidade após o processo de envelhecimento nos combustíveis, ou seja, tanto o etanol quanto a gasolina interage com o mesmo. De fato essa interação entre os combustíveis com o sal de amônio quaternário realmente acontece, pois o trabalho realizado por PEREIRA et al. (2005) mostrou que a argila montmorilonita modificada com sal de amônio quaternário apresentou um aumento de massa próximo a 800% após o contato da mesma com a gasolina, quando comparado ao peso seco da argila. Logo, a parte alquílica do tensoativo interage com a gasolina e com o etanol.

Dessa maneira os espectros de infravermelho discutidos anteriormente mostraram que ambos os combustíveis interagem com o grupo anidrido maléico presente no LLDPE-g-MA e com o sal de amônio quaternário presente na região interlamelar da argila montmorilonita. Porém, a redução na intensidade do pico é mais intensa na presença do etanol do que em gasolina, sendo um indicativo de que a molécula de etanol interage mais fortemente com o grupo anidrido maléico e com sal de amônio quaternário do que a molécula de gasolina. Portanto, uma possível explicação para a interação menos intensa entre a gasolina com o grupo anidrido maléico e o sal de amônio quaternário poderia ser devido à presença de 20% em volume de etanol na gasolina vendida no Brasil, de acordo com o *Ministério da Agricultura, 2011*. Ou seja, como quantidade de etanol é pequena a interação da gasolina com o grupo anidrido maléico e com o sal de amônio quaternário é menos intensa do que com o etanol.

Durante o processo de envelhecimento as moléculas de etanol são sorvidas pelos nanocompósitos e interagem com os grupos anidrido maléico e com o sal de amônio quaternário inativando-os. Uma vez comprometido isso, não haverá restrição ao movimento molecular das cadeias do polímero as quais se prendem fisicamente, através da formação de emaranhados, a parte apolar do LLDPE-g-MA e também as cadeias longas dos alcanos presentes no sal de amônio quaternário. Dessa maneira, é gerado um sistema polimérico com baixa interação entre carga e matriz, resultando em nanocompósitos poliméricos com propriedades inferiores a desejada.

Para os demais nanocompósitos poliméricos (2,5; 5,0 e 7,5% de argila) os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são semelhantes ao nanocompósito com 1,5% de argila discutido anteriormente e por isso eles foram apenas ilustrados na Figura 5.45.

5.14.2.3. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Através da análise de SAXS foi possível verificar a influência do processo de envelhecimento em gasolina e etanol na estrutura do polímero puro e dos nanocompósitos. Assim como utilizado anteriormente para estimar o tamanho das partículas em sistemas polidispersos, no qual as partículas com domínios maiores espalham em baixos valores de q ($R_{g, \text{Large}}$) e partículas com domínios menores

espalham em valores mais altos de q (R_{gSmall}), utiliza-se, novamente, o gráfico do logaritmo da intensidade de espalhamento ($\ln I(q)$) em função do vetor de espalhamento ao quadrado (q^2). Dessa maneira, é possível verificar a influência do processo de envelhecimento em combustíveis no tamanho dessas partículas, comparando-as com as amostras sem envelhecimento.

A Tabela 5.22 ilustra os valores dos raios de giro large e small dos nanocompósitos sem envelhecimento e envelhecidos em combustíveis (gasolina e etanol).

Tabela 5.22 - Valores dos Raios de giro do LLDPE e dos nanocompósitos.

Amostras	Raio de giro (R_g) (Å)					
	Não envelhecido		Envelh. em gasolina		Envelh. em etanol	
	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)	R_{gLarge} (Å)	R_{gSmall} (Å)
LLDPE	157,1	69,8	157,1	104,7	209,4	78,5
Nano1,5%MMT	121,5	51,0	115,9	52,6	152,4	70,8
Nano2,5%MMT	125,6	51,8	122,4	54,0	137,4	54,5
Nano5,0%MMT	130,5	53,5	124,9	54,1	139,4	54,0
Nano7,5%MMT	136,7	58,1	129,7	54,4	142,7	54,4

Comparando os valores dos raios de giro dos nanocompósitos sem envelhecimento com o do LLDPE na mesma condição, observa-se que a presença da argila montmorilonita diminui os valores dos mesmos, tanto para o R_{gLarge} quanto para o R_{gSmall} . Porém sendo essa queda mais sensível para as estruturas maiores. Desse modo, esses valores indicam que a argila montmorilonita não contribui para o crescimento dos cristais. Por outro lado, se compararmos os valores dos raios de giro apenas entre os nanocompósitos é possível observar um crescimento dos mesmos (R_{gLarge} e R_{gSmall}) com a adição de argila. Além disso, para esse nanocompósito os valores dos dois tipos de raio de giro são menores quanto menores as concentrações de argila, crescendo com o aumento da concentração de argila no sistema. E a explicação para essas diferenças pode ser vista anteriormente.

Observando os valores dos raios de giro para o LLDPE notam-se dois comportamentos distintos gerados pelo tipo de combustível usado no processo de

envelhecimento em relação ao LLDPE sem envelhecimento. No caso do LLDPE envelhecido em gasolina não há mudança no valor do Rg_{Large} , porém o valor do Rg_{Small} é muito maior do que o do LLDPE sem envelhecimento. Isso mostra que as moléculas de gasolina sorvidas pelo polímero atuam como um plastificante dessas cadeias poliméricas, dando mobilidade às mesmas e permitindo que os cristais organizados em estruturas menores cresçam e atinjam tamanhos maiores do que encontrados inicialmente, porém sem afetar os cristais organizados em estruturas maiores. No caso do envelhecimento em etanol há um aumento no valor do Rg_{Large} , porém o valor do Rg_{Small} praticamente não sofre alteração quando comparado ao LLDPE sem envelhecimento. Portanto, diferentemente ao efeito da gasolina, as moléculas do etanol sorvidas pelo polímero favorecem o crescimento acentuado dos cristais organizados em estruturas maiores e, também, de maneira suave, o crescimento das estruturas menores.

O comportamento dos valores dos Rg_{Large} e Rg_{Small} dos nanocompósitos envelhecidos em etanol e em gasolina são semelhantes aos observados para os nanocompósitos sem envelhecimento, ou seja, a adição de argila diminui, também, o valor do raio de giro desses nanocompósitos em relação ao LLDPE. Observa-se, também, que o envelhecimento em gasolina diminui os valores dos raios de giro large (Rg_{Large}), enquanto o envelhecimento em etanol aumenta esses valores, ambos comparados com as amostras sem envelhecimento. Porém, para os nanocompósitos envelhecidos, independentemente do tipo de combustível, os valores do Rg_{Small} sofrem uma redução inicial com a presença de pequena concentração de argila (1,5%) e depois para as demais concentrações de argila (2,5; 5,0 e 7,5%) esses valores se mantêm praticamente constantes e muito próximos das amostras não envelhecidas. Além disso, observa-se, também, que o envelhecimento em gasolina reduz os valores dos raios de giro large (Rg_{Large}) dos nanocompósitos, enquanto o envelhecimento em etanol aumenta os valores dos raios de giro large (Rg_{Large}), ambos comparados as amostras não envelhecidas. Uma possível explicação para essa diferença nos valores de raio de giro, causada pelo processo de envelhecimento em diferentes combustíveis, poderia ser embasada nos resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier das amostras envelhecidas em combustível vista anteriormente. Naquela ocasião observou-se que o grupo anidrido maléico do LLDPE-

g-MA interage mais fortemente com as moléculas de etanol do que com as moléculas de gasolina, com isso são formadas menores quantidades de pontos de interação entre os grupos anidrido maléico presentes nas cadeias do LLDPE-g-MA com o sal de amônio quaternário nas amostras envelhecidas em etanol. Dessa forma, a inativação destes pontos de interações no sistema poderia causar maior mobilidade das cadeias poliméricas e isso permitiria o crescimento das estruturas cristalinas de ambos os tamanhos R_{gLarge} e R_{gSmall} para as amostras envelhecidas em etanol. No caso do envelhecimento em gasolina a mesma interage preferencialmente com a matriz do LLDPE e menos fortemente com o grupo anidrido maléico do LLDPE-g-MA do que as moléculas de etanol, sendo assim as interações entre os grupos anidrido maléico presente nas cadeias do LLDPE-g-MA com o sal de amônio quaternário são menos prejudicadas. Isso poderia causar menor mobilidade das cadeias poliméricas, dificultando o crescimento das estruturas cristalinas de ambos os tamanhos. Além disso, o efeito de plastificação causado pelas moléculas da gasolina poderia destruir parte dessas estruturas cristalinas maiores, reduzindo o tamanho das mesmas.

Além disso, a possível perda de ordem local em função da interação do etanol com o grupo anidrido maléico poderia levar a um discreto processo de aglomeração da argila, devido à perda do aspecto de compatibilizante do LLDPE-g-MA e isso, também, poderia explicar as diferenças observadas nos valores dos raios de giro.

5.14.2.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido foi utilizada para verificar se houve mudança estrutural e de comportamento dinâmico nas amostras envelhecidas em combustíveis. O processo de relaxação longitudinal é um processo essencialmente entálpico, onde é necessário que ocorra a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica e os arredores. Desse modo, quanto mais heterogêneo for o sistema, mais suscetíveis estarão os arredores à dissipação energética, mais eficiente será a relaxação e, conseqüentemente, menor será o valor de T_1H .

Na Figura 5.46 está ilustrado o gráfico tempo de relaxação spin-rede (T_1H) em função da concentração de argila.

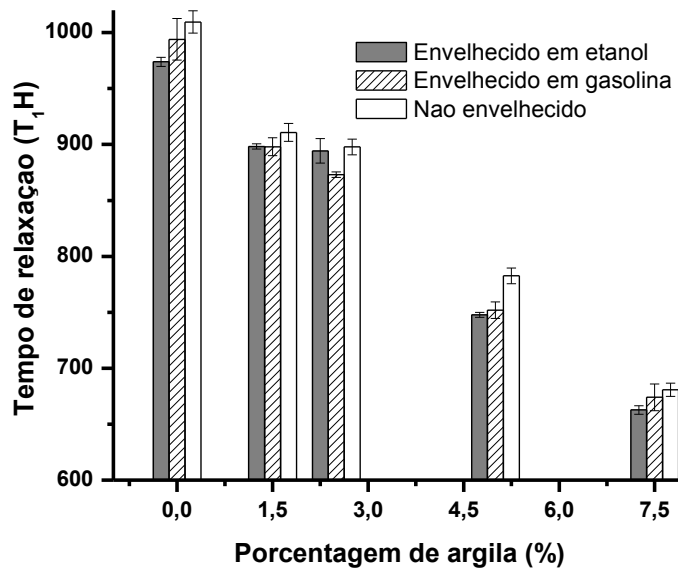


Figura 5.46 - Tempo de relaxação (T_1H) em função da quantidade de argila.

Observa-se na Figura 5.46 que o tempo de relaxação spin-rede (T_1H) diminui em função do aumento da quantidade de argila no sistema, ou seja, a presença da argila gera um sistema polimérico mais heterogêneo do que a matriz do LLDPE. Os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%) apresentam valores de T_1H maiores do que os nanocompósitos com maior concentração de argila (5,0 e 7,5%) e isso é devido a um sistema mais homogêneo, o qual é gerado devido à melhor distribuição e dispersão da argila na matriz do LLDPE. Dessa maneira, a transferência de energia entre os spins excitados da cadeia polimérica com os arredores é prejudicada, refletindo, assim, no maior valor de T_1H dos nanocompósitos com 1,5 e 2,5% de argila. Além disso, estes nanocompósitos, com menores concentrações de argila (1,5 e 2,5%), apresentam valores próximos de T_1H , indicando que os mesmos possuem estruturas semelhantes e que possivelmente estariam na forma de intercalados e/ou esfoliados. No caso dos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila o sistema apresenta maior heterogeneidade devido à presença de partículas de argila não somente dispersas como intercalados e/ou esfoliados, mas com presença significativa de agregados de argila, que é o que torna o sistema mais heterogêneo.

O processo de envelhecimento em combustíveis diminui o tempo de relaxação spin-rede (T_1H) em relação às amostras sem envelhecimento. No caso do

envelhecimento em gasolina e em etanol esses valores de tempo de T_1H são ligeiramente inferiores ao das amostras não envelhecidas. Isso seria um indício de que o processo de envelhecimento em combustíveis gera nanocompósitos com estruturas mais heterogêneas e com isso, a transferência de energia entre as cadeias poliméricas do LLDPE com a sua vizinhança ocorre mais rapidamente, levando a um tempo de relaxação (T_1H) mais curto. Os espectros de infravermelho, apresentados na Figura 5.45 mostraram que as moléculas do etanol interagem com o grupo anidrido maléico presente no compatibilizante (LLDPE-g-MA) inativando as interações dos mesmos com as moléculas de surfactante presente na região interlamelar da argila. Dessa maneira, isso poderia resultar na perda da organização estrutural, gerando estruturas com diferentes formas e levar a um aumento da heterogeneidade do sistema. Isso pode ser visto nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5.44 para os nanocompósitos envelhecidos em combustíveis, corroborando com os resultados observados nos espectros de infravermelho, uma vez que é possível notar indícios de estruturas intercaladas devido à presença do pico de difração relacionado ao plano difratográfico d_{001} na região próxima a 2θ igual a 3° e estruturas com menores espaçamentos devido à presença de picos na região próxima a 2θ igual a 7° referente ao plano difratográfico d_{002} , corroborando com o que foi discutido anteriormente no caso dos espectros de infravermelho. Por sua vez, nas amostras sem envelhecimento esse pico referente ao plano difratográfico d_{001} da argila não é visto, ou seja, sendo um indício da presença de estruturas esfoliadas na matriz do LLDPE. Isso gera um sistema mais homogêneo do que no caso das amostras envelhecidas em combustíveis.

A Tabela 5.23 ilustra os valores das taxas de redução do tempo de relaxação (T_1H) para as amostras não envelhecidas, envelhecidas em gasolina e envelhecidas em etanol.

Tabela 5.23 - Valores das taxas de redução do tempo de relaxação (T_1H) para as amostras.

Amostras	(ms).(concentração de argila) ⁻¹
Não envelhecidas	42,48
Envelhecidas em gasolina	42,09
Envelhecidas em etanol	29,74

Observa-se na Tabela 5.23 que as amostras envelhecidas em etanol apresentam uma taxa de redução menor do que as amostras não envelhecidas e envelhecidas em gasolina. Isso poderia ser justificado devido à interação entre as moléculas do etanol com o grupo anidrido maléico e com o sal de amônio quaternário, gerando a reorganização das estruturas da argila na matriz do LLDPE na forma de intercaladas e agregadas, de maneira mais homogênea do que nas amostras não envelhecidas e envelhecidas em gasolina. Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos envelhecidos em etanol, independentemente da concentração de argila, apresentam curvas similares umas as outras, ou seja, por isso que a diferença entre os tempos de relaxação de uma amostra envelhecida em etanol é menor do que no caso das amostras sem envelhecimento e envelhecidas em gasolina, mostrando que não há grande variação na heterogeneidade desses nanocompósitos envelhecidos em etanol.

5.14.2.5. ENSAIO DE SORÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

A Figura 5.47 mostra os gráficos com os valores das concentrações de equilíbrio do etanol e da gasolina no LLDPE e nos nanocompósitos. Observa-se que os valores das concentrações de equilíbrio da gasolina, Figura 5.47a, são mais elevados do que os valores da concentração de equilíbrio do etanol. Isto poderia ser explicado pelo fato de que a matriz de LLDPE e a gasolina apresentam polaridade semelhante, assim, a interação entre o LLDPE e gasolina é mais forte do que a interação entre o etanol e o LLDPE. Além disso, a quantidade de gasolina sorvida pelo sistema é menos influenciada pela interface argila/compatibilizante. Isto confirma o que foi discutido anteriormente, em que a gasolina interage preferencialmente com a matriz de LLDPE.

A Figura 5.47b mostra que quanto maior a quantidade de argila nas amostras, maior é a quantidade de etanol sorvida por elas. Isso poderia ser uma indicação de que as moléculas de etanol interagem preferencialmente na interface argila- compatibilizante, uma vez que ambas apresentam a mesma polaridade (polar), provavelmente inativando as interações entre elas e isso poderia levar à formação de espaços vazios, aumentando, assim, a probabilidade de sorção dessas moléculas de etanol. Além disso, a interação entre o grupo hidroxila presente nas moléculas de etanol e o grupo anidrido maléico presente no compatibilizante (LLDPE-g-MA) poderia facilitar a condensação das moléculas do etanol na interface argila- compatibilizante,

aumentando a solubilidade dessas moléculas no nanocompósito e conseqüentemente, isso reduziria a difusão através deste sistema. Não menos importante é a hipótese de que esta interação poderia ocorrer simultaneamente com o sal de amônio quaternário na argila. Então, isso explicaria o aumento significativo na solubilidade do etanol com o aumento da concentração de argila.

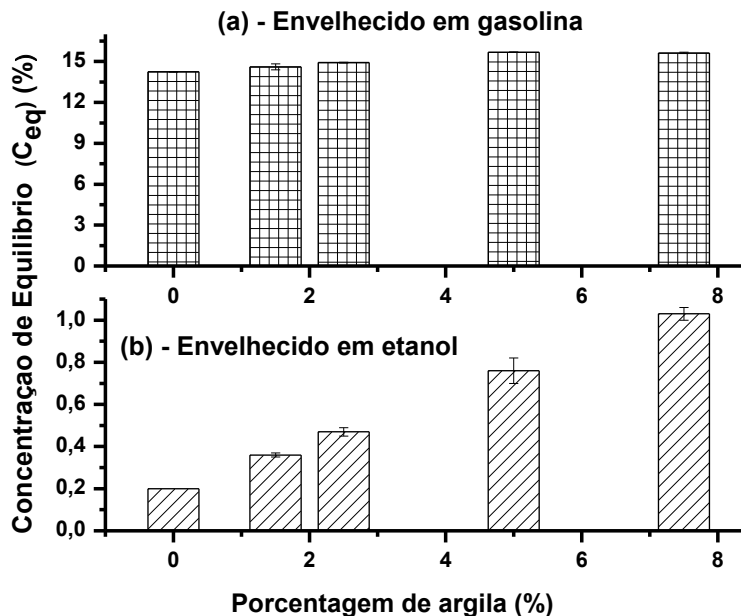


Figura 5.47 - Valores das concentrações de equilíbrio para os nanocompósitos envelhecidos em gasolina (a) e em etanol (b).

Na Figura 5.48 estão ilustrados os gráficos com os valores dos coeficientes de difusão do etanol e da gasolina nos nanocompósitos com argila montmorilonita.

A Figura 5.48a mostra que a interação entre a gasolina e a matriz do LLDPE pode induzir a cristalização por solvente, levando a uma ligeira diminuição no valor do coeficiente de difusão. Isto acontece porque a fase cristalina é considerada impermeável. Apesar dos valores dos coeficientes de difusão serem próximos uns dos outros, o nanocompósito com 1,5% de argila apresenta valores ligeiramente superiores do coeficiente de difusão do que o LLDPE puro. Isto poderia ser explicado devido à presença de maior quantidade de volume livre na interface matriz-argila, favorecendo o aumento no valor do coeficiente de difusão.

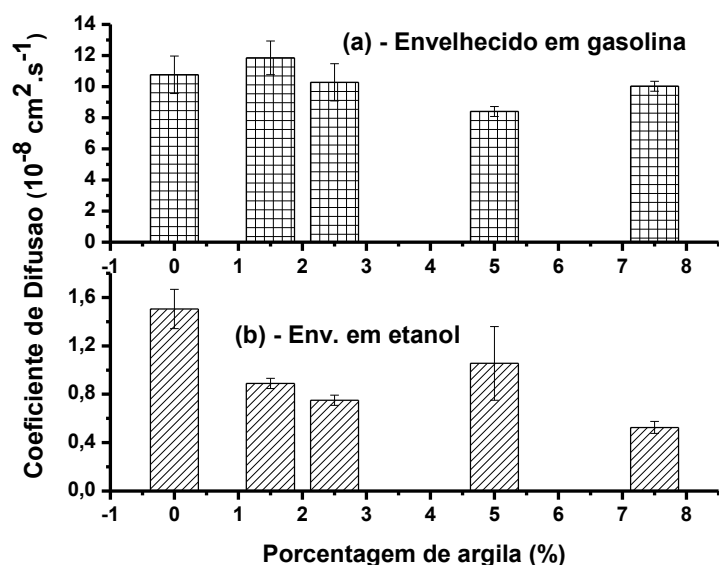


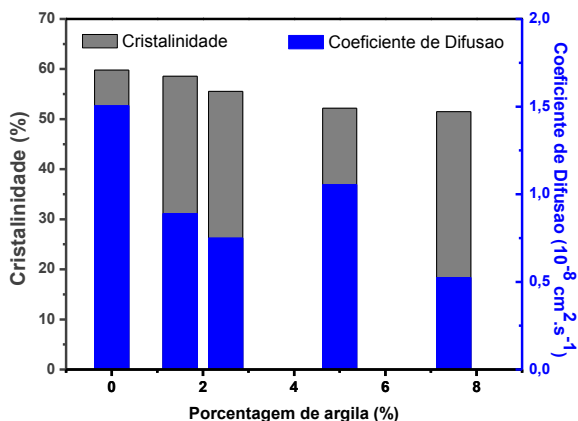
Figura 5.48- Valores do coeficiente de difusão para os nanocompósitos envelhecidos em gasolina (a) e em etanol (b).

Observa-se que a gasolina apresenta maior valor do que o etanol, podendo ser explicado novamente pelo fato da matriz polimérica e da gasolina apresentarem polaridades semelhantes, com isso há maior interação entre eles do que com o etanol.

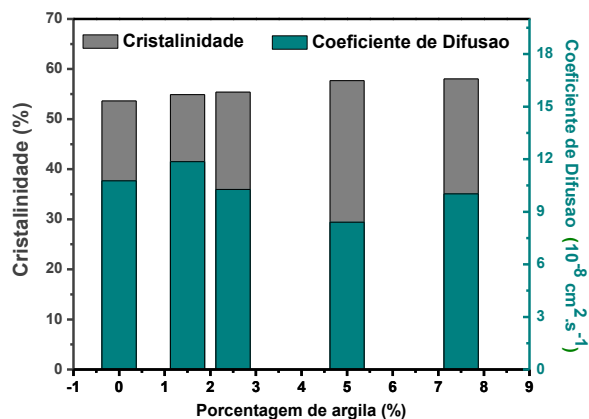
A Figura 5.48a mostra que a interação entre a gasolina e a matriz do LLDPE pode induzir a cristalização por solvente, levando a uma ligeira diminuição no valor do coeficiente de difusão. Isto acontece porque a fase cristalina é considerada impermeável. Apesar dos valores dos coeficientes de difusão serem próximos uns dos outros, o nanocompósito com 1,5% de argila apresenta valores ligeiramente superiores do coeficiente de difusão do que o LLDPE puro. Isto poderia ser explicado devido à presença de maior quantidade de volume livre na interface matriz-argila, favorecendo o aumento no valor do coeficiente de difusão.

Observa-se na Figura 5.48b que o LLDPE apresenta um coeficiente de difusão mais alto do que os nanocompósitos. Isto poderia ser explicado devido à baixa interação entre as moléculas do etanol e a matriz do LLDPE.

A Figura 5.49 ilustra os gráficos dos valores do coeficiente de difusão e de cristalinidade em função do conteúdo de argila.



(a) –envelhecidos em etanol



(b) –envelhecidos em gasolina

Figura 5.49 - Valores do coeficiente de difusão e da cristalinidade em função da porcentagem de argila.

A Figura 5.49a mostra que o coeficiente de difusão das moléculas do etanol diminui com a diminuição da cristalinidade das amostras. Porém, era de se esperar um comportamento diferente, ou seja, um aumento no valor do coeficiente de difusão uma vez que os cristais são considerados impermeáveis aos penetrantes. Uma maneira de tentar explicar isto estaria relacionada com o balanço entre os valores do coeficiente de difusão e solubilidade, uma vez que o processo de permeabilidade (P) é dado em termos da relação entre o coeficiente de difusão dos penetrantes (D) e os valores de solubilidade dos penetrantes (S), sendo representada pela equação $P = D.S$. Em outras palavras, pode ser visto na Figura 5.47b que a concentração do etanol aumenta acentuadamente com a quantidade de argila na matriz do LLDPE. Por sua vez, os valores dos coeficientes de difusão do etanol diminuem nos nanocompósitos, mostrando claramente o equilíbrio entre a solubilidade e o coeficiente de difusão como mencionado anteriormente. Portanto, neste caso, pode-se dizer que a interação entre as moléculas do etanol com a interface argila-compatibilizante se sobrepõe ao efeito de cristalinidade e diminui o valor do coeficiente de difusão. A Figura 5.49b mostra um comportamento diferente da Figura 5.49a, uma vez que a interação da gasolina com a matriz polimérica induz a sua cristalização devido ao efeito do solvente, levando a uma ligeira diminuição no valor do coeficiente de difusão, uma vez que a fase cristalina poderia ser considerada impermeável ao penetrante. Neste caso, para a gasolina, o

efeito do aumento da cristalinidade se sobrepõe o efeito da solubilidade e, portanto, o coeficiente de difusão diminui ligeiramente. Além disso, a interação entre a gasolina e o LLDPE poderia produzir um efeito sinérgico positivo com o efeito de cristalinidade, diminuindo o processo de difusão. Assim, há uma diminuição no valor do coeficiente de difusão.

A Figura 5.50 ilustra os gráficos das razões entre os valores de permeabilidade aos combustíveis do polímero puro com o dos nanocompósitos ($P_{\text{polímero puro}}/P_{\text{nanocompósito}}$) em função da porcentagem de argila. Esta razão é chamada de fator de barreira à difusão das moléculas de etanol e gasolina através do LLDPE.

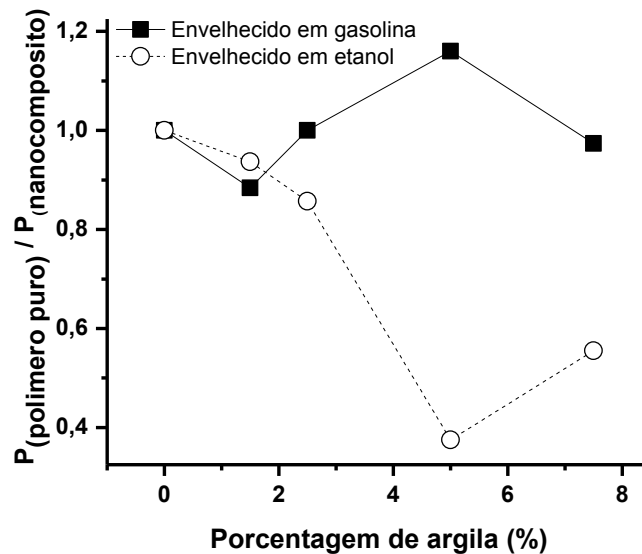


Figura 5.50 - Razão entre os valores de permeabilidade do polímero puro com o dos nanocompósitos em função da porcentagem de argila, envelhecidos em dois ambientes diferentes.

Observa-se, na Figura 5.50, que os valores do fator de barreira diminuem com o aumento da concentração de argila nos nanocompósitos envelhecidos em etanol, ou seja, a presença da argila reduz o efeito de barreira para as moléculas do etanol na matriz do LLDPE, confirmando o que foi discutido anteriormente para a Figura 5.47b, a qual mostra que a quantidade de etanol sorvido aumenta com o aumento do teor de argila nos nanocompósitos. Portanto, isto poderia ser novamente um indicativo de que as moléculas do etanol interagem, preferencialmente, na interface argila-compatibilizante, pois ambas apresentam a mesma polaridade (polar), provavelmente

inativando a interação entre elas. Isso levaria à formação de espaços vazios aumentando a probabilidade de sorção das moléculas de etanol.

Ao contrário do que foi observado para efeito de barreira ao etanol, não há uma relação linear entre os valores dos fatores de barreira com o aumento da concentração de argila nos nanocompósitos envelhecidos em gasolina. Inicialmente, existe uma redução para o nanocompósito com 1,5% de argila, seguido por um aumento até o nanocompósito com 5,0% de argila. Isto mostra que a quantidade de gasolina sorvida pelo sistema é menos influenciada pela interface argila-compatibilizante, confirmando que a gasolina interage preferencialmente com a matriz do LLDPE, como discutido anteriormente na Figura 5.47a em que ela mostra que a interação entre a gasolina e a matriz do LLDPE é mais forte do que a interação entre o etanol e a mesma matriz.

5.14.2.6. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Na Figura 5.51 estão ilustrados os valores dos módulos elásticos das amostras sem envelhecimento e as envelhecidas em etanol e em gasolina.

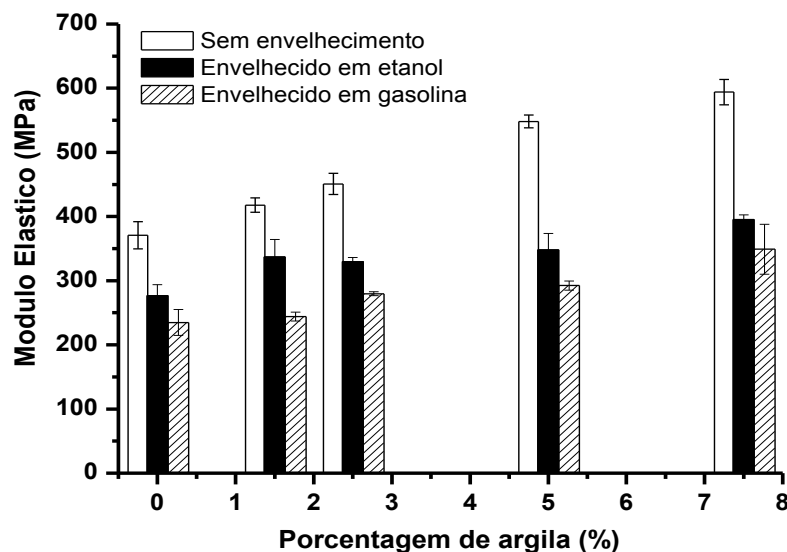


Figura 5.51 - Comparativo entre os valores dos Módulos Elásticos das amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina.

Observa-se que independentemente do tipo de combustível usado no envelhecimento, houve redução no valor do módulo elástico dos nanocompósitos em

relação às amostras sem envelhecimento. Nesse caso, as amostras envelhecidas em gasolina foram as que apresentaram a maior redução.

Comparando apenas os valores do módulo elástico do LLDPE, observa-se que o processo de envelhecimento em combustível reduz este valor, sendo a amostra envelhecida em gasolina a que apresentou a maior redução. Uma possível explicação para esta redução em relação à mesma amostra sem envelhecimento poderia ser associado ao efeito plastificante das cadeias do polímero gerado pelas moléculas de etanol e de gasolina que são sorvidas durante o processo de envelhecimento. Além disso, observa-se na Tabela 5.22 que os combustíveis sorvidos pela amostra de LLDPE durante o processo de envelhecimento alteram os valores dos raios de giro dessas amostras, induzindo a perda parcial ou a desorganização da estrutura cristalina existente na amostra inicialmente, gerando arranjos cristalinos maiores e menores, porém mais defeituosos. Isso acarretaria numa redução dos valores nos módulos elásticos dessas amostras envelhecidas em combustíveis. Por sua vez, a diferença na intensidade do módulo elástico entre as amostras envelhecidas em etanol e em gasolina se deve ao fato da polaridade dos mesmos. Como a gasolina e o LLDPE têm a mesma polaridade, então, esperar-se-ia que uma quantidade maior desse líquido fosse sorvida pelo LLDPE em comparação ao etanol, como mostrado anteriormente na Figura 5.47, e conseqüentemente menor será o valor do módulo elástico do LLDPE envelhecido em gasolina do que do LLDPE envelhecido em etanol. Além disso, observando novamente os valores dos raios de giro na Tabela 5.22 das amostras de LLDPE envelhecidas em combustível, nota-se que a gasolina altera os valores do raio de giro small ($R_{g_{Small}}$), enquanto que o etanol altera os valores do raio de giro large ($R_{g_{Large}}$) gerando em ambos os casos estruturas maiores do que as encontradas no LLDPE sem envelhecimento. Nesse caso, a presença do arranjo cristalino em estruturas maiores confere ao LLDPE envelhecido em etanol valor de módulo elástico ligeiramente superior ao encontrado no LLDPE envelhecido em gasolina.

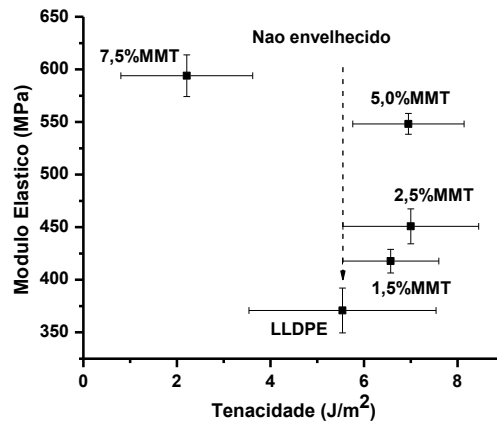
Para os nanocompósitos a diminuição no valor do módulo elástico para as amostras envelhecidas em relação às amostras sem envelhecimento novamente se deve ao efeito plastificante exercido pelos combustíveis sorvidos durante o processo de envelhecimento discutido anteriormente. E, também, pela desativação dos sítios de interação (grupo anidrido maléico e sal de amônio quaternário) presentes no

nanocompósito devido à interação dos combustíveis com os mesmos, observado no espectro de infravermelho (FTIR) da Figura 5.45. Portanto, isso explicaria a diminuição no valor do módulo elástico para as amostras envelhecidas em combustíveis em relação às amostras sem envelhecimento. Assim como na comparação feita para as amostras de LLDPE envelhecidas em gasolina e em etanol, as diferenças nos valores dos módulos elásticos dos nanocompósitos com 1,5% de argila poderiam ser explicados devido ao efeito plastificante causado pelos combustíveis sorvidos pelos mesmos, e também pelo efeito de polaridade entre matriz e penetrante. Assim como no caso do LLDPE, observando os valores dos raios de giro dos nanocompósitos com 1,5% MMT na Tabela 5.22 envelhecidos em combustível em relação à mesma amostra não envelhecida, nota-se que a gasolina praticamente não altera os valores dos raios de giro, enquanto que o etanol altera os valores dos raios de giro large ($R_{g\text{Large}}$) e small ($R_{g\text{Small}}$) gerando estruturas maiores. Desse modo, a presença do arranjo cristalino em estruturas maiores no nanocompósito com 1,5% MMT envelhecido em etanol seria mais um dos motivos para justificar o valor de módulo elástico superior ao encontrado para a mesma amostra, porém envelhecida em gasolina. No caso dos nanocompósitos com maior concentração de argila (2,5; 5,0 e 7,5%), envelhecidos em combustíveis, o comportamento mecânico é semelhante ao do nanocompósito com 1,5% de argila, porém a diferença entre os valores dos módulos elásticos dos nanocompósitos vai diminuindo. Isso poderia ser justificado devido a aproximação entre os valores de $R_{g\text{Large}}$ das amostras envelhecidas em gasolina e em etanol, ou seja, minimizando a discrepância que existia entre esses valores, a qual gerava arranjos estruturais dos cristais com certa diferença nesses nanocompósitos.

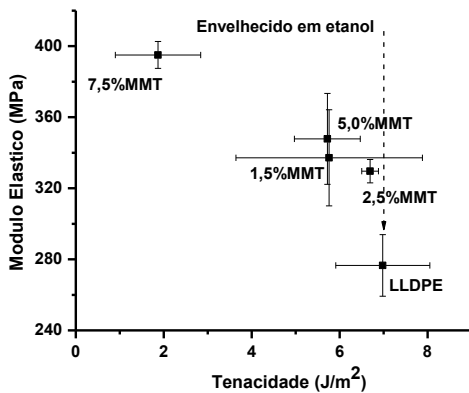
A Figura 5.52 ilustra o balanço entre Módulo Elástico em função da Tenacidade para as amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina.

No caso dos nanocompósitos sem envelhecimento (Fig. 5.52a) a adição de pequenas quantidades de argila (1,5; 2,5 e 5,0%) aumenta o valor do módulo elástico e da tenacidade para essas amostras em relação ao polímero puro, sendo um bom indicativo de que há uma boa adesão e interação das lamelas da argila com as cadeias da matriz polimérica. Além disso, observa-se que a amostra com 5,0% de argila é a que apresenta o melhor desempenho mecânico, com ganho acentuado tanto no valor do módulo elástico, quanto no valor da tenacidade. Para os nanocompósitos com

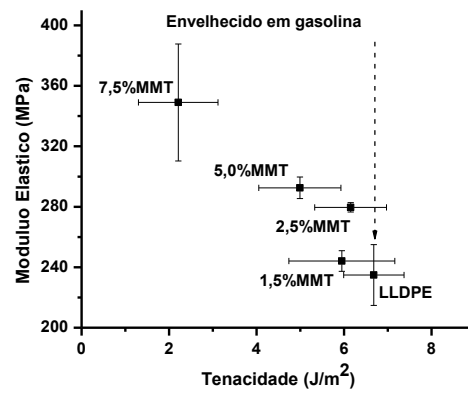
concentrações maiores de argila (7,5%) há uma redução no valor de tenacidade indicando um enrijecimento desse sistema e uma possível perda na intensidade de adesão e de interação dos grandes agregados de argila com as cadeias da matriz polimérica. Isso acontece, também, para os nanocompósitos com concentrações maiores de argila (7,5%) envelhecidas em combustíveis.



(a) – não envelhecido



(b) – envelhecido em etanol



(c) – envelhecido em gasolina

Figura 5.52 - Balanço entre Módulo Elástico em função da Tenacidade para as amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina.

Para os nanocompósitos com menor concentração de argila (1,5; 2,5 e 5,0%) observa-se que o processo de envelhecimento em combustíveis diminui o valor do módulo elástico e da tenacidade dessas amostras quando comparada aos nanocompósitos com as mesmas concentrações, porém sem envelhecimento. Portanto,

essas reduções poderiam ser justificadas da mesma forma como discutido anteriormente na Figura 5.51.

5.14.2.7. ENSAIO DE IMPACTO

A Figura 5.53 ilustra os valores obtidos da energia no impacto Izod em função da quantidade de argila para as amostras com e sem envelhecimento.

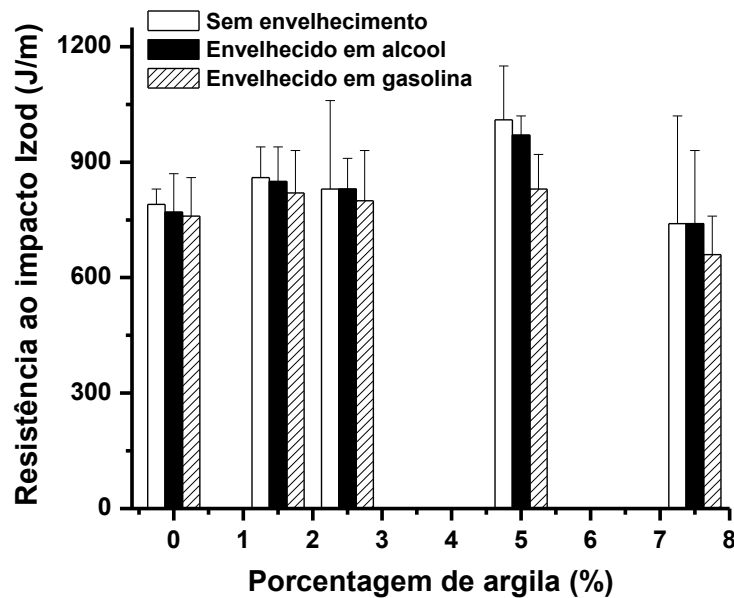


Figura 5.53 - Comparativo entre as energias em função da porcentagem de argila das amostras sem envelhecimento e envelhecidas em etanol e gasolina obtidos no teste de impacto Izod.

Observa-se para as amostras sem envelhecimento que a presença de argila aumenta a resistência ao impacto para os nanocompósitos com 1,5; 2,5 e 5,0% de argila, sendo novamente um indicativo de que há boa interação e adesão interfacial entre as lamelas da argila e as cadeias poliméricas. Porém, o nanocompósito com 7,5% de argila apresenta redução nesse valor devido à perda de adesão e redução, também, na interação dos grandes aglomerados de argila presente nessa amostra com as cadeias poliméricas. Além disso, a má distribuição desses grandes aglomerados de argila na matriz do polímero favorece a diminuição no valor da energia do impacto Izod, corroborando com os valores encontrados para o módulo elástico desses nanocompósitos. Observa-se, também, que para todas as amostras a energia do

impacto Izod passa por um máximo que está localizado na concentração de 5,0% de argila e depois decresce.

As amostras envelhecidas em combustível apresentam o mesmo comportamento das amostras sem envelhecimento, porém com menores valores de impacto Izod, sendo as amostras envelhecidas em gasolina as que apresentaram as maiores reduções. Nesse caso, o efeito da redução no valor da resistência ao impacto é mais pronunciado para os nanocompósitos com 5,0% e 7,5% de argila envelhecidos em álcool, sendo um indicativo de que o mesmo interage preferencialmente com a argila, pois em concentrações mais baixas (1,5 e 2,5%) essa redução é mínima. E essa interação pode ser justificada da mesma maneira que foi feita anteriormente para discutir os resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

6. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS NA TESE E OS ENCONTRADOS NA LITERATURA.

Comparando os resultados das caracterizações estruturais obtidos na tese, com os encontrados na literatura científica, apresentados na Tabela 6.1, é possível notar que foram alcançados excelentes resultados de interação entre a matriz do LLDPE com a argila montmorilonita (Cloisite 20A), uma vez que os nanocompósitos com menores concentrações de argila (1,5, 2,5 e 5,0%) apresentam a mesma dispersa pela matriz do LLDPE de duas formas distintas, ou seja, nesse caso poderia haver a mistura de estruturas esfoliadas e intercaladas, prevalecendo à presença de estruturas na forma esfoliada. Por sua vez, os resultados encontrados na literatura científica mostram que para sistemas semelhantes ao da tese, prevalece à presença de estruturas intercaladas nos nanocompósitos com baixas concentrações de argila.

Tabela 6.1 - Dados comparativos entre os resultados estruturais obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.

Autores	Matriz	Obtenção	Compatibilizante	Carga	Forma de dispersão
Tese	LLDPE	Estado fundido	LLDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 20A)	Esfoliado/intercalado (1,5 e 2,5% MMT) e intercalado/agregado (5,0; 7,5 e 10%MMT)
Qui, L. et al., 2006	LLDPE	Solução	-----	Argila Montmorilonita organofílica	Intercalado desde a concentração de 2,5 até 10,0% MMT
Hwang, S.S et al., 2009	LDPE	Injeção	LDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (espaçamento basal = 2nm)	Intercalado para todas as concentrações dos nanocompósitos
Dintcheva, N.Tz et al., 2009	LLDPE	Estado fundido	PE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 15A)	Intercalado (presença dos picos no DRX)

Comparando os resultados da propriedade mecânica obtidos na tese com os encontrados na literatura científica, apresentados na Tabela 6.2, pode-se observar que o aumento nos valores dos módulos elásticos e na resistência ao impacto, obtidos na

tese foi significativo, uma vez que esse valor se encontra acima da média encontrada na literatura para o mesmo sistema (LLDPE + Cloisite 20A).

Tabela 6.2 - Dados comparativos entre os valores da propriedade mecânica obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.

Autores	Matriz	Obtenção	Compatibilizante	Carga	Propriedade mecânica
Tese	LLDPE	Estado fundido	LLDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 20A)	Ganho: Módulo El. (~48%), Tenacidade (~28%), Tensão no yield (~10%)
Durmus, A. et al., 2007	LLDPE	Estado fundido	PE oxidado (número ácido)	Cloisite 20A	Ganho: Módulo El. (~200%), Tensão no yield (~30%)
Malucelli, G. et al., 2007	LDPE	Estado fundido	-----	Cloisite 30B	Ganho: Módulo Elástico (~21%)
Golebiewski, J. et al., 2008	LDPE	Estado fundido	Fusabond EMB, 226D DuPont	Cloisite 15A	Ganho: Módulo Elástico (~40%)
				Nanocor I30P	Ganho: Módulo Elástico (~25%)
				Bentonita especial	Ganho: Módulo Elástico (~3%)
Ranade, A. et al., 2005	PE	Estado fundido	PE-g-MA	Cloisite 15A	Ganho: Módulo Elástico (~140%)
Pettarin, V. et al., 2008	HDPE	Estado fundido	Copolímero de etileno e ácido metacrílico (EMAA)	Wyoming Bentonita B-3378	Sem ganho significativo no valor do mód. elástico
				Argila brasileira (PB)	Redução de 1,5% no módulo elástico
				Montmorilonita Argentina	Redução de 1,5% no módulo elástico
Hwang, S.S. et al., 2009	LDPE-g-MA	Injeção	-----	Montmorilonita (espaçamento basal = 2nm)	Piora na resistência ao impacto

Porém, utilizando o polietileno oxidado (polietileno de baixa massa molar, modificado, contendo diversas funcionalidades, tais como os ácidos carboxílicos,

ésteres e cetonas) como compatibilizante melhora a propriedade mecânica dos nanocompósitos. Além disso, observando o resultado obtido por Golebiewski, J. et al. (2008) no qual se utiliza três cargas diferentes como reforço, pode-se concluir que a argila montmorilonita é a que apresenta a melhora mais acentuada no valor do módulo elástico. Os dados comparativos entre os valores da propriedade térmica obtidos na tese com a literatura estão mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Dados comparativos entre os valores da propriedade térmica obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.

Autores	Matriz	Obtenção	Compatibilizante	Carga	Propriedade térmica
Tese	LLDPE	Estado fundido	LLDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 20A)	$T_{onset}^{5\%}$ LLDPE = 445,4°C; Nano 1,5% = 459,0°C T 50% degradação LLDPE = 408,0 °C; Nano 5% = 413,0 °C
Durmus, A. et al., 2007	LLDPE	Estado fundido	PE oxidado (número ácido)	Cloisite 20A	T 50% degradação LDPE = 408,0°C Nano 5% = 413,0°C
García, N. et al., 2009	LDPE	Estado fundido	-----	Nanopartículas de sílica	$T_{onset}^{5\%}$ LDPE = 408 °C Nano 5% = 413 °C
				Sepeolita	$T_{onset}^{5\%}$ LDPE = 408 °C Nano 5% = 412 °C
				Cloisite 15A	$T_{onset}^{5\%}$ LDPE = 408 °C Nano 5% = 404 °C
Zhao, C. et al., 2005	HDPE	Estado fundido	-----	Cloisite sódica modificada com Cloreto de dimetil, octadecil (N- γ -trimetoxil silano propil) amônio	T_{onset} LDPE = 428,0°C Nano 2% = 461,5 °C
Hwang, S.S. et al., 2009	LDPE-g-MA	Injeção	-----	Montmorilonita (espaçamento basal = 2nm)	Aumento da temperatura de degradação em relação ao polímero puro

Observa-se que os resultados obtidos na tese para a propriedade térmica são ligeiramente superiores aos encontrados na literatura científica, quando se compara ao mesmo sistema (LLDPE + Cloisite 20A). A maior estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao LLDPE poderia ser atribuída à boa dispersão da argila pela matriz polimérica, uma vez que isso aumentaria o efeito de barreira da matriz contra a passagem das moléculas do oxigênio. Portanto, isso mostra que o processamento utilizado para a obtenção dos nanocompósitos foi adequado, uma vez que o mesmo gerou estruturas de argila, nos nanocompósitos com baixas concentrações, bem distribuída e dispersa pela matriz polimérica, na forma de esfoliado e intercalado nesses nanocompósitos. (DURMUS, A. et al., 2007).

Os dados comparativos entre os valores da propriedade de transporte para pequenas moléculas obtidos na tese com os apresentados na literatura científica estão mostrados na Tabela 6.4. Comparando os resultados de barreira às moléculas de oxigênio e as de dióxido de carbono, obtidos na tese, observa-se que os mesmos são superiores aos apresentados na literatura científica para o mesmo sistema (LLDPE + Cloisite 20A). Porém, quando se utiliza o polietileno oxidado como compatibilizante se obtém resultado de barreira ao oxigênio superior ao encontrado na tese, assim como utilizando o LLDPE-g-MA Polyram Bondyram 4001.

Tabela 6.4 - Dados comparativos entre os valores da propriedade de transporte para pequenas moléculas obtidos na tese com os apresentados na literatura científica.

Autores	Matriz	Obtenção	Compatibilizante	Carga	Propriedade de transporte
Tese	LLDPE	Estado fundido	LLDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 20A)	Redução na permeabilidade 140%(H ₂ O), 27%(O ₂) e 44%(CO ₂) com o aumento da % de argila
Abreu, D.A.P, et al., 2007	LDPE	Estado fundido	LDPE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 15A)	Redução de 12,5% na taxa de transmissão de O ₂ com adição de 5% de argila
Ryu, S.H., et al., 2005	LLDPE	Estado fundido	PE-g-MA	Argila Montmorilonita (Cloisite 15A)	Redução de 20% no valor da permeabilidade de O ₂ e CO ₂ com adição de 5% de argila
Durmus, A. et al., 2007	LLDPE	Estado fundido	PE oxidado (número ácido)	Cloisite 20A	Redução de 55% no valor da permeabilidade de O ₂
Stoeffler, K. et al., 2008	LLDPE	Estado fundido	LLDPE-g-MA (Arkema Orevac 18302N)	Argila Montmorilonita (Cloisite 20A)	Redução de 28% no valor da permeabilidade de O ₂ com 6% de argila
			LLDPE-g-MA Polyram Bondyram 4001		Redução de 47% no valor da permeabilidade de O ₂ com 4% de argila
			LLDPE-g-MA Polyram Bondyram 4001A		Redução de 28% no valor da permeabilidade de O ₂ com 6% de argila

7. CONCLUSÕES

- Em concentrações de até 5,0% de argila as mesmas se encontram bem distribuídas e dispersas na forma de intercalado e esfoliado pela matriz do LLDPE. Por sua vez, em concentrações acima de 5,0% de argila ocorre uma piora na sua distribuição e a mesma se encontra dispersa na forma de intercalado e agregado.
- Os ensaios mecânicos de tração e de impacto mostraram que a argila aumenta os valores do módulo elástico e da resistência ao impacto em relação ao LLDPE.
- A medida que a argila vai sendo adicionada ao sistema a temperatura de degradação térmica passa por um máximo (Nano 1,5% MMT) e depois decai com o aumento da concentração da mesma no sistema, chegando a valor menor do que o do polímero puro na presença de 10,0% de argila.
- Os resultados obtidos para a propriedade de transporte de pequenas moléculas pode-se observar que à adição da argila reduz o valor da permeabilidade aos gases testados.
- O processo de envelhecimento em água provoca mudanças na estrutura dos nanocompósitos como foi visto nas análises feitas por SAXS e RMN no estado sólido. E, conseqüentemente, essa mudança na estrutura das amostras devido ao processo de envelhecimento em água provocou mudança nas propriedades finais das mesmas quando comparado às amostras sem envelhecimento.
- O processo de envelhecimento em combustíveis, também, provoca mudanças na estrutura dos nanocompósitos. E como no caso do envelhecimento em água, o envelhecimento em combustíveis causa mudança nas propriedades finais das mesmas quando comparado às amostras sem envelhecimento.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o efeito causado nas propriedades dos nanocompósitos variando o processamento e a sequência de mistura;
- Verificar o efeito que o envelhecimento em água causa na propriedade de transporte de gases, uma vez que as embalagens de alimentos congelados ficam expostas a umidade e aos gases atmosféricos;
- Verificar o efeito que o envelhecimento em diesel irá causar nas propriedades dos nanocompósitos (LLDPE/argila montmorilonita), uma vez que uma possível aplicação desse tipo de material é na fabricação de tanques de combustível automotivos;
- Verificar a influência da umidade relativa nos ensaios de permeação ao oxigênio e ao dióxido de carbono, uma vez que as embalagens que envolvem os alimentos congelados ficam expostas a umidade e aos gases atmosféricos;
- Verificar, também, o efeito da temperatura nos ensaios de permeação ao oxigênio e ao dióxido de carbono, variando a mesma desde 5 a 50°C. Nesse ensaio será utilizado novamente o equipamento Mocon.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P. "Polymer-layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Mater. Sci. Eng. R*, **28** : 1, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2476**: Standard Test Method for the determination of carbon dioxide gas transmission rate (CO₂TR) through barrier materials using an infrared detector, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3985**: Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10** : Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics, 2010.

ANNABI-BERGAYA, F. "Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications". *Micropor. Mesopor. Mat.*, **107** : 141, 2008.

AKYÜZ, S. & AKYÜZ, T. "FT-IR spectroscopic investigations of surface and intercalated 2-aminopyrimidine adsorbed on sepiolite and montmorillonite from Anatolia". *J. Mol. Struct.*, **651-653** : 205, 2003.

ARAÚJO, E.M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A.W.B.; MELO, T.J.A. & ITO, E.N. "Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites". *Mater. Sci. Eng., A*, **445-446** : 141, 2007.

ATKINS, P. & PAULA, J. DE. *Físico-Química*. 7a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2003. p. 356.

BARBER, A.H.; COHEN, S.R. & WAGNER, H.D. "Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength". *Appl. Phys. Lett.*, **82** : 4140, 2003.

CARVALHO, J.W.C.; SARANTÓPOULOS, C. & INNOCENTINI-MEI, L.H. "Nanocomposites-based polyolefins as alternative to improve barrier properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, **118** : 3695, 2010.

CHANG, J.H.; AN, Y.V.; CHO, D. & GIANNELIS, E.P. "Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)". *Polymer*, **44** : 3715, 2003.

CHANG, M.C.O.; THOMAS, D.A. & SPERLING, L.H. "Characterization of the area under loss modulus and tan δ -temperature curves: acrylic polymers and their sequential interpenetrating polymer networks". *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 409, 1987.

CHRISAFIS, K. & BIKIARIS, D. "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers". *Thermochim. Acta*, **523** : 1, 2011.

CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS, K.M.; TSIAOISSIS, I. & BIKIARIS, D. "Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability, and thermal degradation mechanism of HDPE". *J. Appl. Polym. Sci.*, **114** : 1606, 2009.

CHRISOPOULOU, K. & ANASTASIADIS, S.H. "Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers". *Eur. Polym. J.*, **47** : 600, 2011.

CHRISOPOULOU, K.; ALTINTZI I.; ANASTASIADIS, S. H.; GIANNELIS, E. P.; PITSIKALIS, M.; N. HADJICHRISTIDIS, N. & THEOPHILOU, N. "Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions". *Polymer*, **46** : 12440, 2005.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2a ed. Oxford, Oxford University Press, 1975. p. 414.

CUSSLER, E.L.; HUGHES, S.E.; WARD, W.J. & ARIS, R. "Barrier membranes". *J. Membrane Sci.*, **38** : 161, 1988.

DADBIN, S.; NOFERESTI, M. & FROUNCHI, M. "Oxygen barrier LDPE/LLDPE/organoclay nano-composite films for food packaging". *Macromol. Symp.*, **274** : 22, 2008.

DENNIS, H.R.; HUNTER, D.L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO, J.W. & PAUL, D.R. "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites". *Polymer*, **42** : 9513, 2001.

DESLAURIERS, P.J.; ROHLFING, D.C. & HSIEH, E.T. "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene 1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)". *Polymer*, **43** : 159, 2002.

DEY, T.K. & TRIPATHI, M. "Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites". *Thermochim. Acta*, **502** : 35, 2010.

DINTCHEVA, N.Tz.; AL-MALAIKA, S. & LA MANTIA, F.P. "Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites". *Polym. Degrad. Stab.*, **94** : 1571, 2009.

DOURADO, V.M., SILVA, G.T.M., LOPES, R.V.V & SALES, M.J.A. "Estudo cinético da degradação térmica, pelo método de Ozawa, de compósitos de polímeros de óleo de linhaça com sílica mesoporosa". *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros (9º CBPol)*. Campina Grande-PB, 2007.

DUNCAN, T.V. "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors". *J. Colloid Interf. Sci.*, **363** : 1, 2011.

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". *Eur. Polym. J.*, **43** : 3737, 2007.

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*, **48** : 4492, 2007.

DURMUS, A.; KASGOZ, A. & MACOSKO, C.W. "Mechanical properties of linear low-density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites: Estimation of aspect ratio and interfacial strength by composite models". *J. Macromol. Sci. B*, **47** : 608, 2008.

EYNDE, S.V.; V. MATHOT, V.; KOCH, M.H.J. & REYNAERS, H. "Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene-propylene and ethylene-1-butene copolymers with high comonomer contents". *Polymer*, **41** : 3437, 2000.

FERNYHOUGH, C.M.; YOUNG, R.N.; POCHE, D.; DEGROOT, A.W. & BOSSCHER, F. "Synthesis and characterization of polybutadiene and poly(ethylene-1-butene) combs". *Macromolecules*, **34** : 7034, 2001.

FILIPPI, S.; PACI, M.; POLACCO, G.; DINTCHEVA, N.T. & MAGAGNINI, P. "On the interlayer spacing collapse of Cloisite 30B organoclay". *Polym. Degrad. Stab.*, **96** :823, 2011.

FORMES, T.D. & PAUL, D.R. "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories". *Polymer*, **44** : 4993, 2003.

FORTE, M.M.C.; DA CUNHA, F.O.V.; DOS SANTOS, J.H.Z. & ZACCA, J.J. "Ethylene and 1-butene copolymerization catalyzed by a Ziegler-Natta/metallocene hybrid catalyst through a 2³ factorial experimental design". *Polymer*, **44** : 1377, 2003.

FREDRICKSON, G.H. & BICERANO, J. "Barrier properties of oriented disk composites". *J. Chem. Phys.*, **110** : 2181, 1999.

GIANNELIS, E.P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications". *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675, 1998.

HADJICHRISTIDIS, N.; XENIDOU, M.; IATROU, H.; PITSIKALIS, M.; POULOS, Y.; AVGEROPOULOS, A.; SIOULA, S.; PARASKEVA, S.; VELIS, G.; LOHSE, D.J.; SCHULZ, D.N.; FETTERS, L.J.; WRIGHT, P.J.; MENDELSON, R.A.; GARCÍA-FRANCO, C.A.; SUN, T. & RUFF, C.J. "Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. Synthesis and characterization". *Macromolecules*, **33** : 2424, 2000.

HALE, W.R.; DOHRER, K.K.; TANT, M.R. & SAND, I.D. "A diffusion model for water vapor transmission through microporous polyethylene/CaCo₃ films". *Colloids Surf. A*, **187** : 483, 2001.

FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z. & NOFERESTI, M. "Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites". *J. Membr. Sci.*, **282** : 142, 2006.

HOTTA, S. & PAUL, D.R. "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays". *Polymer*, **45** : 7639, 2004.

HWANG, S.S.; HSU, P.P; YEH, JUI-MING, YANG, JUI-PIN, CHANG, KUNG-CHIN & YING-ZHONG, L. "Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites". *Int. Commun. Heat Mass.*, **36** : 471, 2009.

JOKELA, K.; VAANANEN, A.; TORKKELI, M.; STARCK, P.; SERIMAA, R.; LOFGREN, B.; & SEPPÄLÄ, J. "Differential scanning calorimetry, small-angle X-ray scattering, and wide-angle X-ray scattering on homogeneous and heterogeneous ethylene- α -copolymers". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **39** : 1860, 2001.

JORDAN, J.; JACOB, K.I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M.A. & JASIUK, I. "Experimental trends in polymer nanocomposites - a review". *Mater. Sci. Eng. A*, **393** : 1, 2005.

KIM, S.W. & CHUN, Y.H. "Barrier property by controlled laminar morphology of LLDPE/EVOH blends". *Korean J. Chem. Eng.*, **16** : 511, 1999.

KLAPYTA, Z., FUJITA, T. & IYI, N. "Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas". *Appl. Clay Sci.*, **19** : 5, 2001.

KOO, C.M.; HAM, H.T.; KIM, S.O.; KI HYUN WANG, S.H. & CHUNG, I.J. "Morphology evolution and anisotropic phase formation of the maleated polyethylene-layered silicate nanocomposites". *Macromolecules*, **35** : 5116, 2002.

KONTOU, E. & NIAOUNAKIS, M. "Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nanocomposites". *Polymer*, **47** : 1267, 2006.

KUMAR, A.P.; DEPAN, D.; TOMER, N.S. & SINGH, R.P. "Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives". *Prog. Polym. Sci.*, **34** : 479, 2009.

KUMAR, S.; CHOUDHARY, V. & KUMAR, R. "Study on the compatibility of unbleached and bleached bamboo-fiber with LLDPE matrix". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **102** : 751, 2010.

KUREK, M.; KLEPAC, D.; SCETAR, M.; GALIC, K.; VALIC, S.; LIU, Y. & YANG, W. "Gas barrier and morphology characteristics of linear low-density polyethylene and two different polypropylene films". *Polym. Bull.*, **67** : 1293, 2011.

LAGUNA, M.F.; CERRADA, M.L.; BENAVENTE, R. & PÉREZ, E. "Effect of the comonomer content on the permeation behavior in polyolefin films synthesized with metallocene catalysts". *J. Membr. Sci.*, **212** : 167, 2003.

LEE, H.S.; FASULO, P.D.; RODGERS, W.R. & PAUL, D.R. "TPO based nanocomposites. part 1. Morphology and mechanical properties". *Polymer*, **46** : 11673, 2005.

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". *Compos. Sci. Technol.*, **65** : 1996, 2005.

MA, J.; XU, J.; REN, J.R.; YU, Z.Z. & MAI, Y.W. "A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites". *Polymer*, **44**, 4619, 2003.

MALUCELLI, G.; RONCHETTI, S.; LAK, N.; PRIOLA, A.; DINTCHEVA, N.T. & LA MANTIA, F.P. "Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites". *Eur. Polym. J.*, **43** : 328, 2007.

MARKARIAN, J. "Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites". *Plast. Addit. Compound.*, **7** : 18, 2005.

MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHMIELOVA, M.; CAPKOVA, P. & SIMONIK, J. "Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates". *Compos. Interfaces*, **9** : 529, 2002.

MIRABELLA, F.M. "Correlation of the elution behavior in temperature rising elution fractionation and melting in the solid-state and in the presence of a diluent of polyethylene copolymers". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **39** : 2819, 2001.

MOTOVILIN, M.; DENCHEV, Z. & DENCHEVA, N. "On the structure-properties relationship in montmorillonite-filled polyamide 6 nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.*, **120** : 3304, 2011.

MORELLI, F.C. Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e de permeação de gás. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 120 p.

MÓCZÓ, J. & PUKÁNSZKY, B. "Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties". *J. Ind. Eng. Chem.*, **14** : 535, 2008.

NGUYEN, Q.T. & BAIRD, D.G. "An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide". *Polymer*, **48**, 6923, 2007.

OSMAN, M.A.; RUPP, J.E.P. & SUTER, U.W. "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites". *Polymer*, **46** :1653, 2005.

PAIVA, L.B. "Organoclays: properties, preparation and applications". *Appl. Clay Sci.*, **42** : 8, 2008.

PARANHOS, C.M.; DAHMOUCHE, K.; ZAIONCZ, S.; SOARES, B.G. & PESSAN, L.A. "Relationships between nanostructure and thermomechanical properties in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite with an entrapped polyelectrolyte". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **46** : 2618, 2008.

PASSADOR, F.R. Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte em nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2012. Tese de doutorado, 269 p.

PAUL, D.R & ROBESON, L.M. "Polymer nanotechnology: nanocomposites". *Polymer*, **49** : 3187, 2008.

PAVLIDOU, S. & PAPASPYRIDES, C.D. "A review on polymer-layered silicate nanocomposites". *Prog. Polym. Sci.*, **33** : 1119, 2008.

PEREIRA DE ABREU, D.A.; LOSADA, P.P.; ANGULO, I. & CRUZ, J.M. "Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging". *Eur. Polym. J.*, **43** : 2229, 2007.

QUENTAL, A.C.; HANAMOTO, L.S. & FELISBERTI, M.I. "Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15** : 274, 2005.

QUIJADA, R.; ROJAS, R.; BAZAN, G.; KOMON, Z.J.A.; MAULER, R.S. & GALLAND, G.B. "Synthesis of branched polyethylene from ethylene by tandem action of iron and zirconium single site catalysts". *Macromolecules*, **34** : 2411, 2001.

QIU, L.; CHEN, W. & QU, B. "Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites". *Polymer*, **47** : 922, 2006.

RAY, S.S. & OKAMOTO, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.*, **28** : 1539, 2003.

ROJAS, G.; BERDA, E.B. & WAGENER, K.B. "Precision polyolefin structure: modeling polyethylene containing alkyl branches". *Polymer*, **49** : 2985, 2008.

SAMPAIO, E.M.V. Morfologia de filmes de poliestirenos comerciais, produzidos por "casting" a partir de solucao e termoprensagem. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1993. Dissertação de mestrado, 206 p.

STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P.G & DENAULT, J. "The effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites". Polym. Eng. Sci., **48** : 2459,2008.

SZÁZDI, L.; POZSGAY, A. & PUKÁNSZKY, B. "Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites". Eur. Polym. J., **43** : 345, 2007.

TIEMBLO, P.; GUZMÁN, J.; SERRANO, R.; HOYOS, M. & GARCÍA, N. "Evidence of a monoclinic-like amorphous phase in composites of LDPE with spherical, fibrous and laminar nanofillers as studied by infrared spectroscopy". Eur. Polym. J., **45** : 30, 2009.

TJONG, S.C. "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites". Mater. Sci. Eng., R, **53** : 73, 2006.

VAIA, R.A. "Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates". Macromolecules, **30** : 7990, 1997.

VIETH, W.R. Diffusion in and through polymers: principles and applications. Carl Hanser Verlag, 1991.

VILLALUENGA, J. P. G.; KHAYET, M.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VALENTIN, J. L.; SEOANE, B. & MENGUAL, J. I. "Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes". Eur. Polym. J., **43** :1132, 2007.

VILLALUENGA, J. P. G. & SEOANE, B. "Influence of drawing on gas transport mechanism in LLDPE films". Polymer, **39** : 3955, 1998.

VILLANUEVA, M.P.; CABEDO, L.; LAGARÓN, J. M. & GIMÉNEZ, E. "Comparative study of nanocomposites of polyolefin compatibilizers containing kaolinite and montmorillonite organoclays". J. Appl. Polym. Sci., **115** : 1325, 2010.

VOUGARIS, D. & PETRIDIS, D. "Emulsifying effect of dimethyl dioctadecyl ammonium-hectorita in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends". Polymer, **43** : 2213, 2002.

ZHANG, M. & SUNDARARAJ, U. "Thermal, rheological, and mechanical behaviors of LLDPE/PEMA/clay nanocomposites: effect of interaction between polymer, compatibilizer, and nanofiller". Macromol. Mater. Eng., **291** : 697, 2006.

ZUIDERDUIN, W.C.J.; WESTZAAN, C.; HUÉTINK, J. & GAYMANS, R.J. "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles". Polymer, **44** : 261, 2003.

WANG, M.; BERNARD, G.M.; WASYLISHEN, R.E. & CHOI, P. "A solid-state ^{13}C NMR investigation of the morphology of single-site and Ziegler-Natta linear low-density polyethylenes with varying branch contents". *Macromolecules*, **40** : 6594, 2007.

APÊNDICE A

De acordo com o capítulo 5.7, neste Apêndice estão apresentadas as Figuras utilizadas para o cálculo do valor do coeficiente angular, o qual será utilizado no cálculo da Energia de ativação de Arrhenius (E_a) com 5, 10, 15 e 20% de degradação.

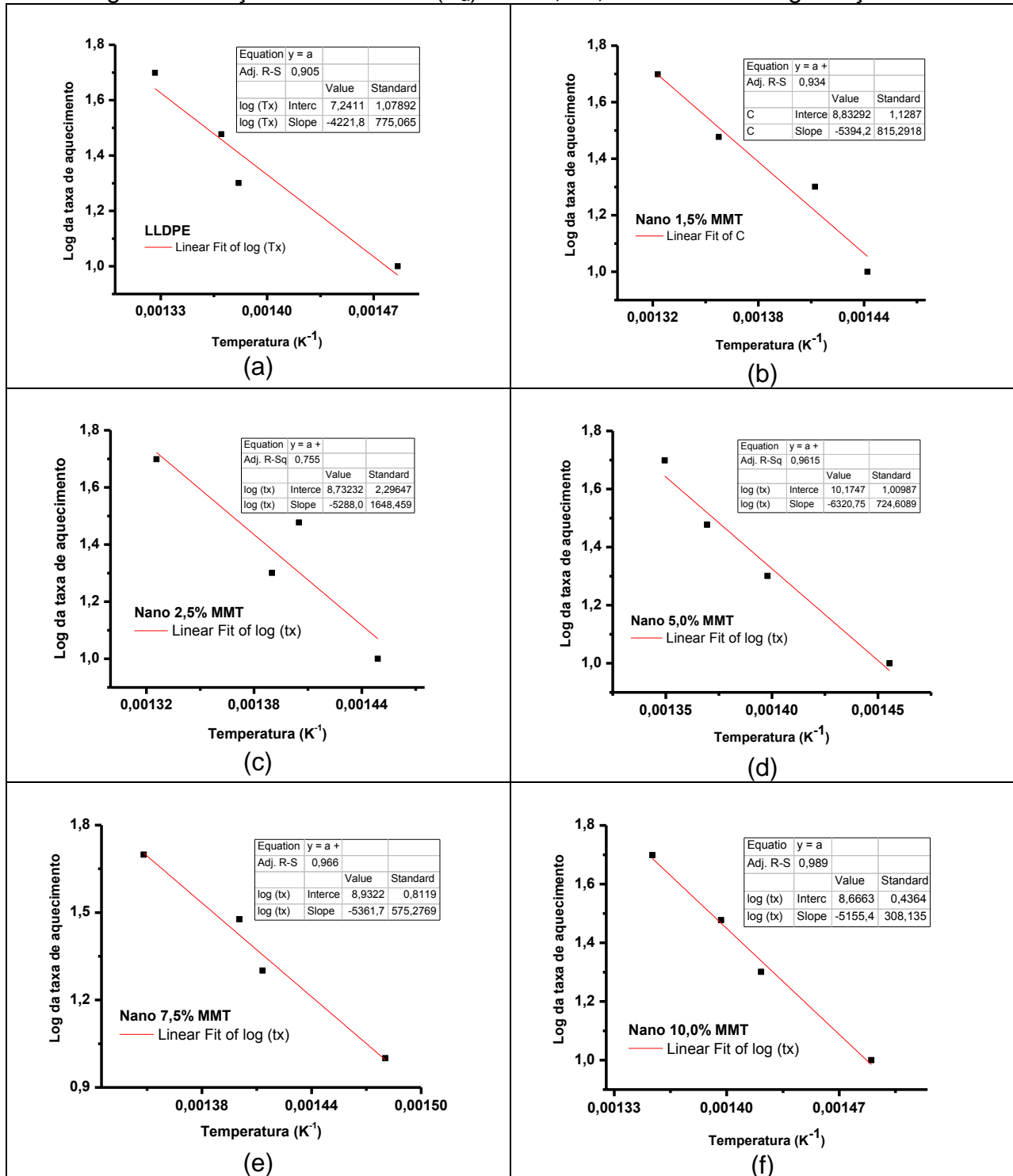


Figura A. Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura (5% de degradação).

10% DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

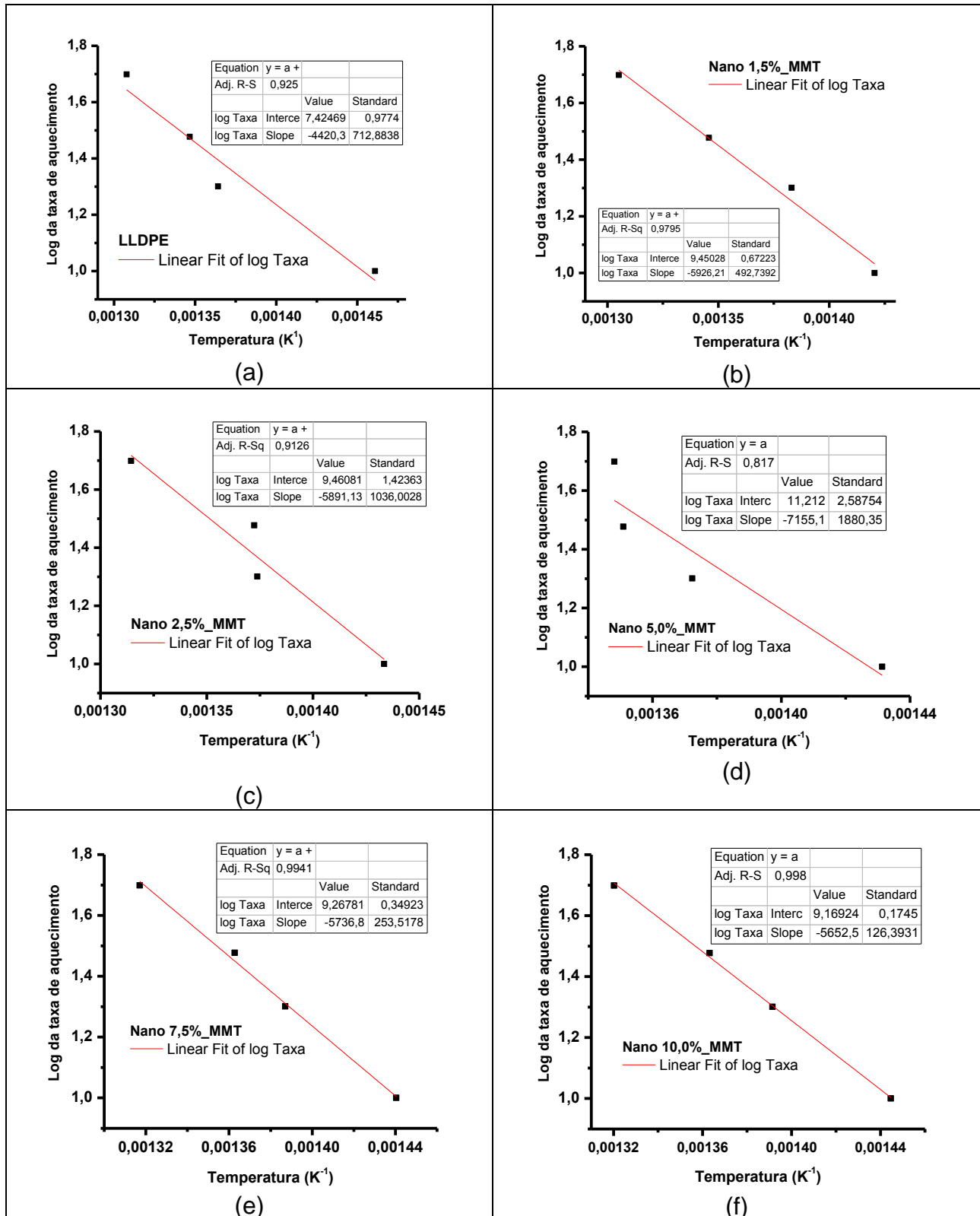


Figura A.1. Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura (10% de degradação térmica).

15% DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

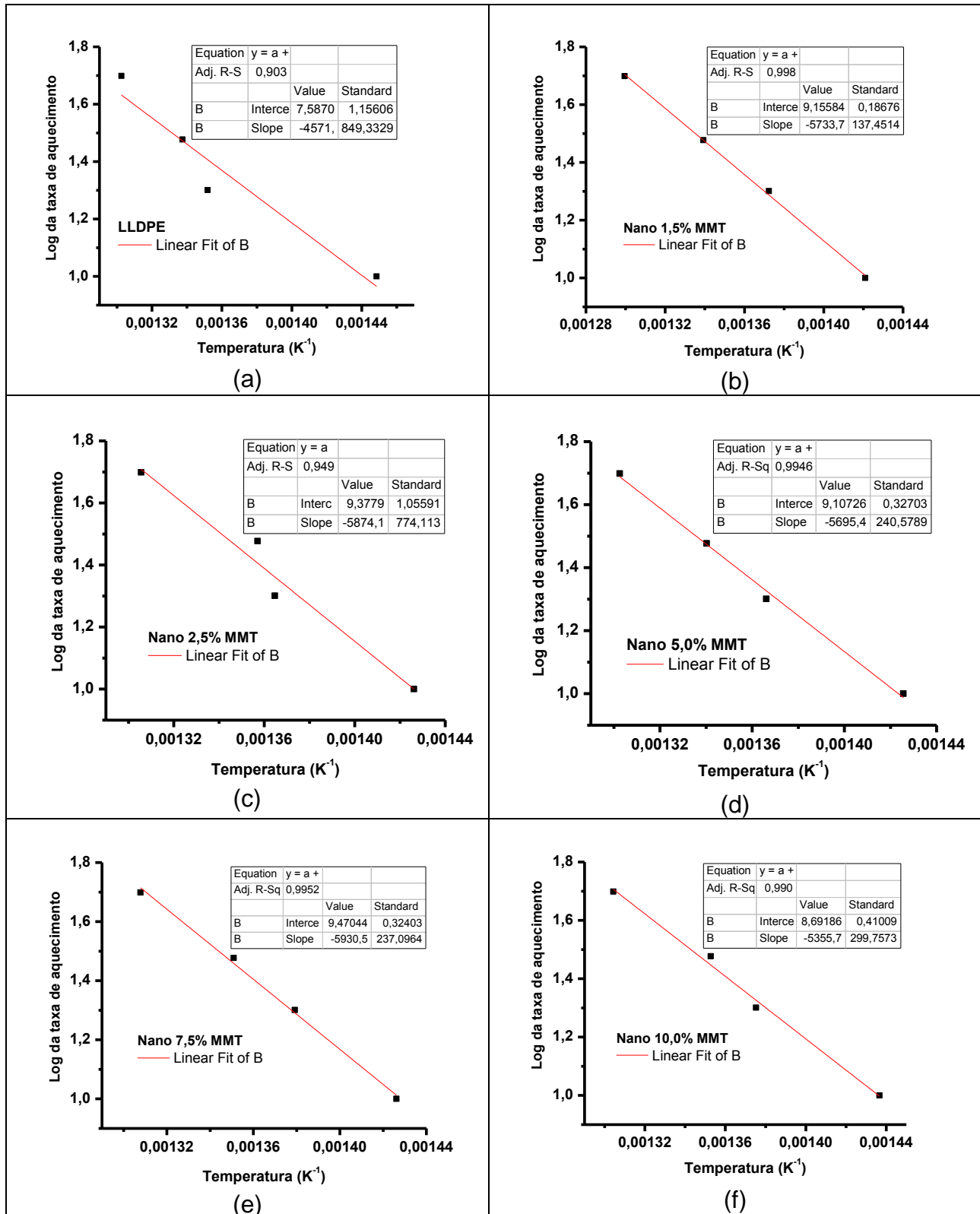


Figura A.2. Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura (15% de degradação térmica).

20% DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

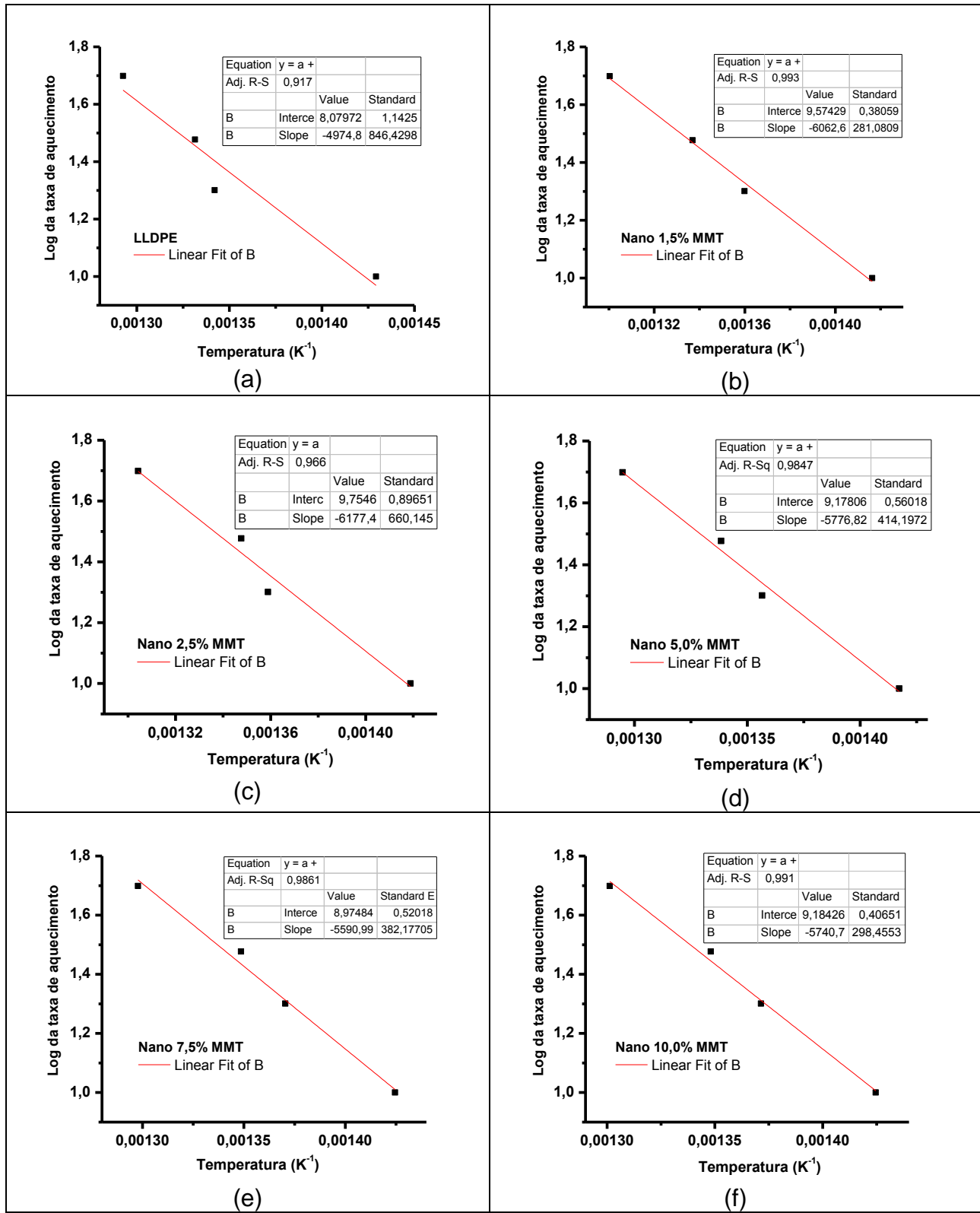


Figura A.3. Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento em função da temperatura (20% de degradação térmica).

APÊNDICE B

De acordo com o capítulo 5.12, propriedades de transporte de gases, neste Apêndice estão ilustrados os gráficos da variação de massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.

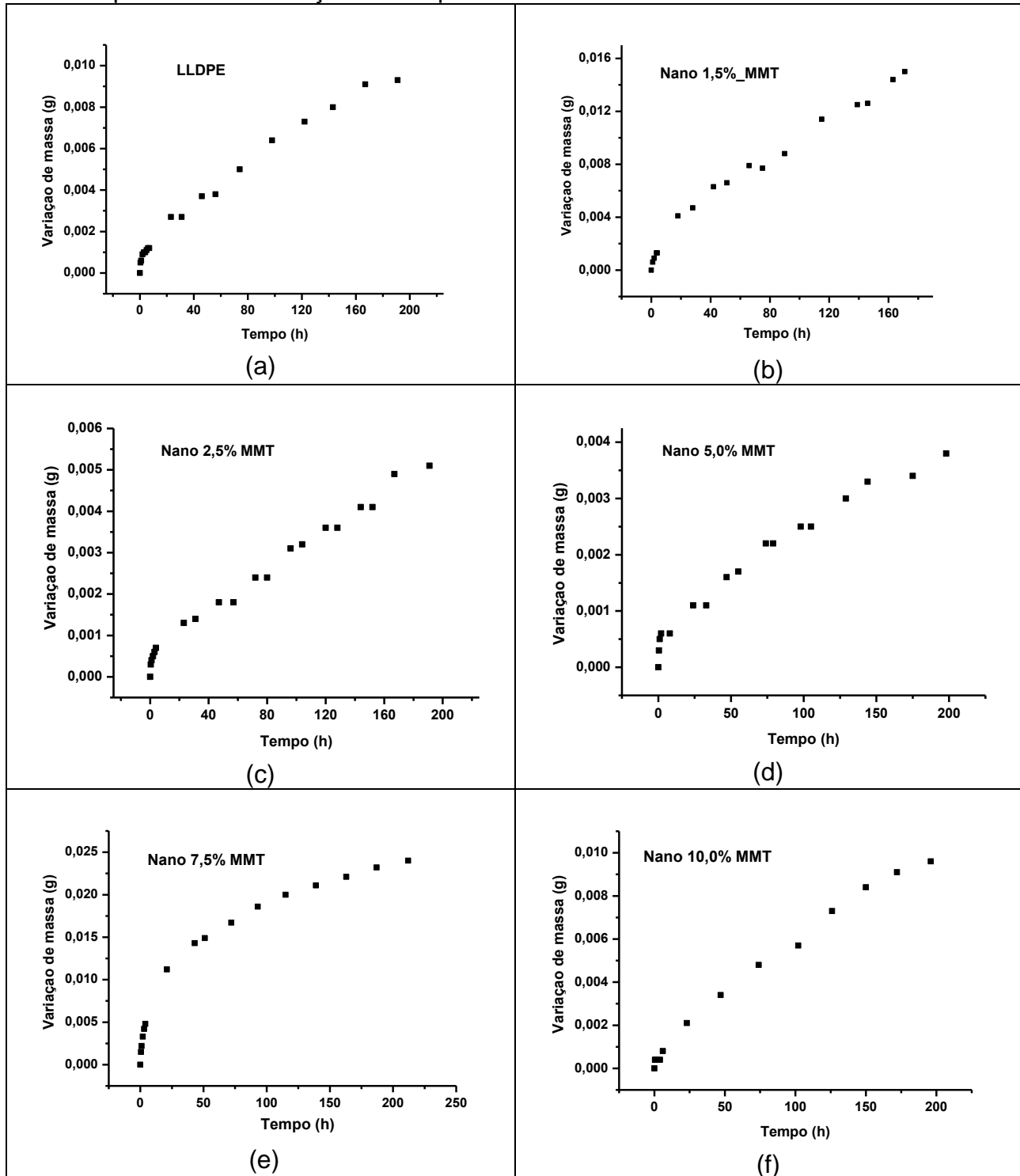


Figura B. Gráfico da variação de massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.

APÊNDICE C

De acordo com o capítulo 5.12, propriedades de transporte de gases, neste Apêndice estão ilustrados os gráficos da variação de massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.

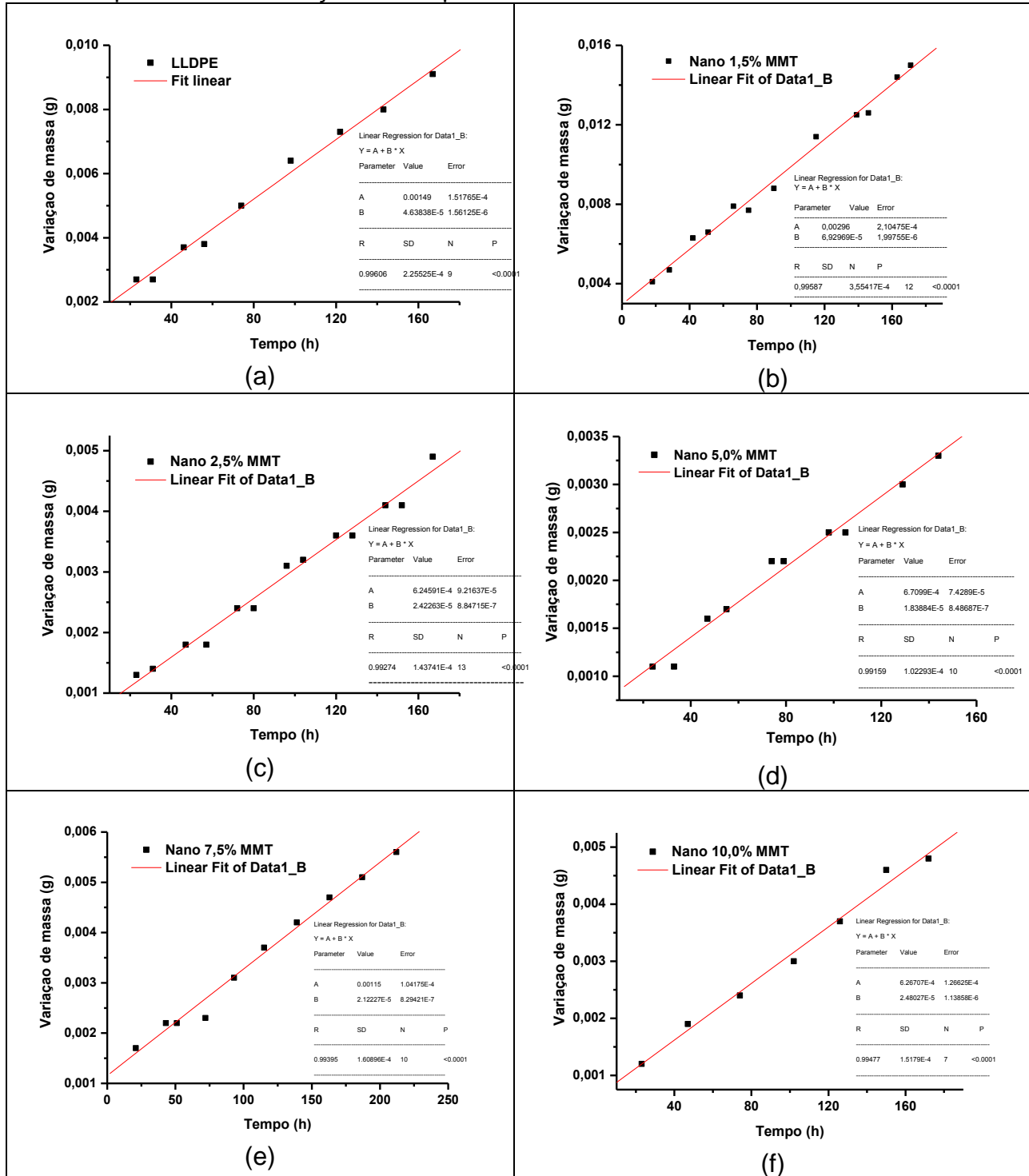


Figura C. Gráfico da variação de massa de água permeada através do filme polimérico em função do tempo de ensaio.

APÊNDICE D

De acordo com o capítulo 5.13 neste Apêndice estão ilustrados os gráficos de sorção da solução dicloro metano/hexano (ATIVIDADE = 0,1).

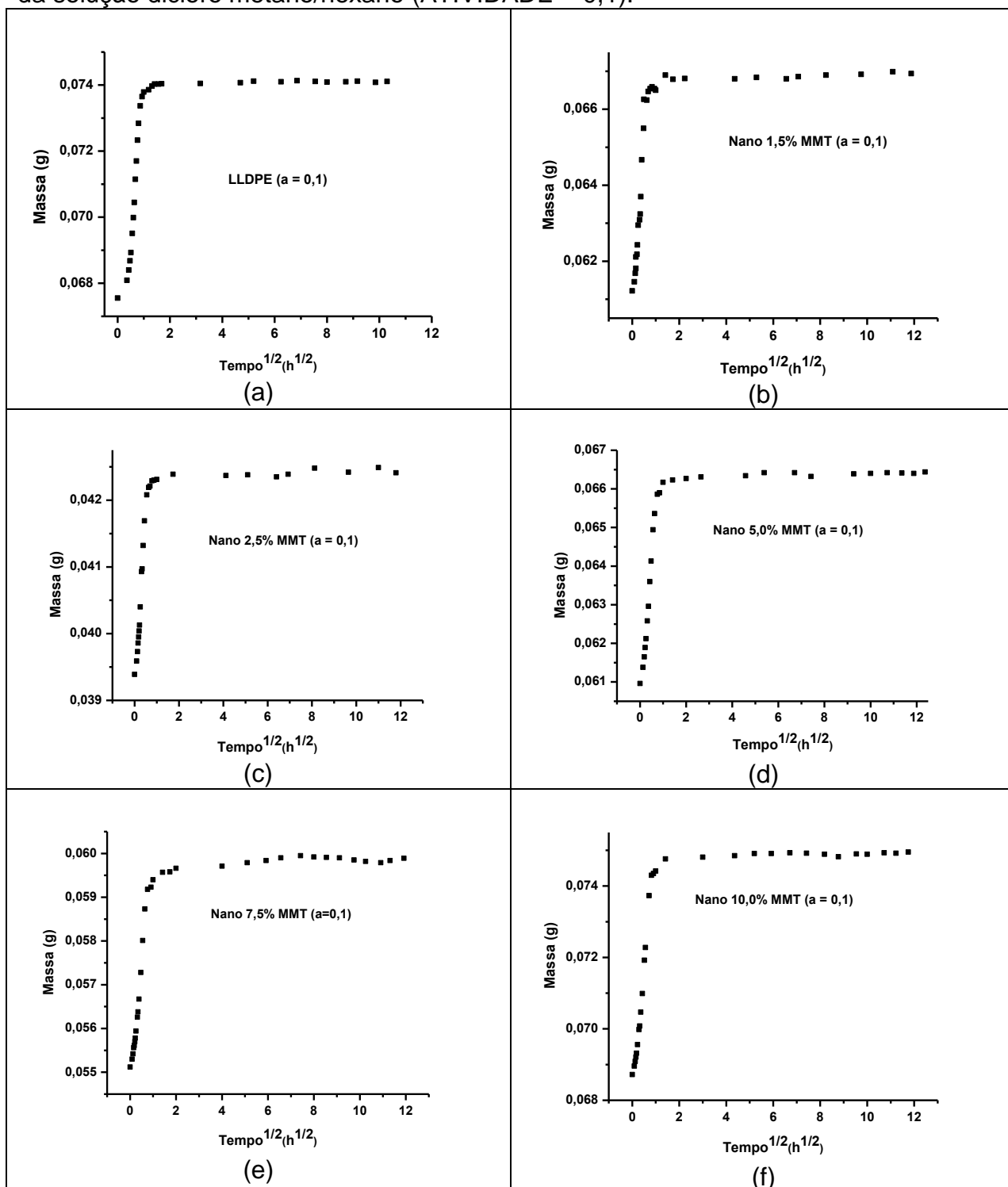


Figura D. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

ATIVIDADE 0,2

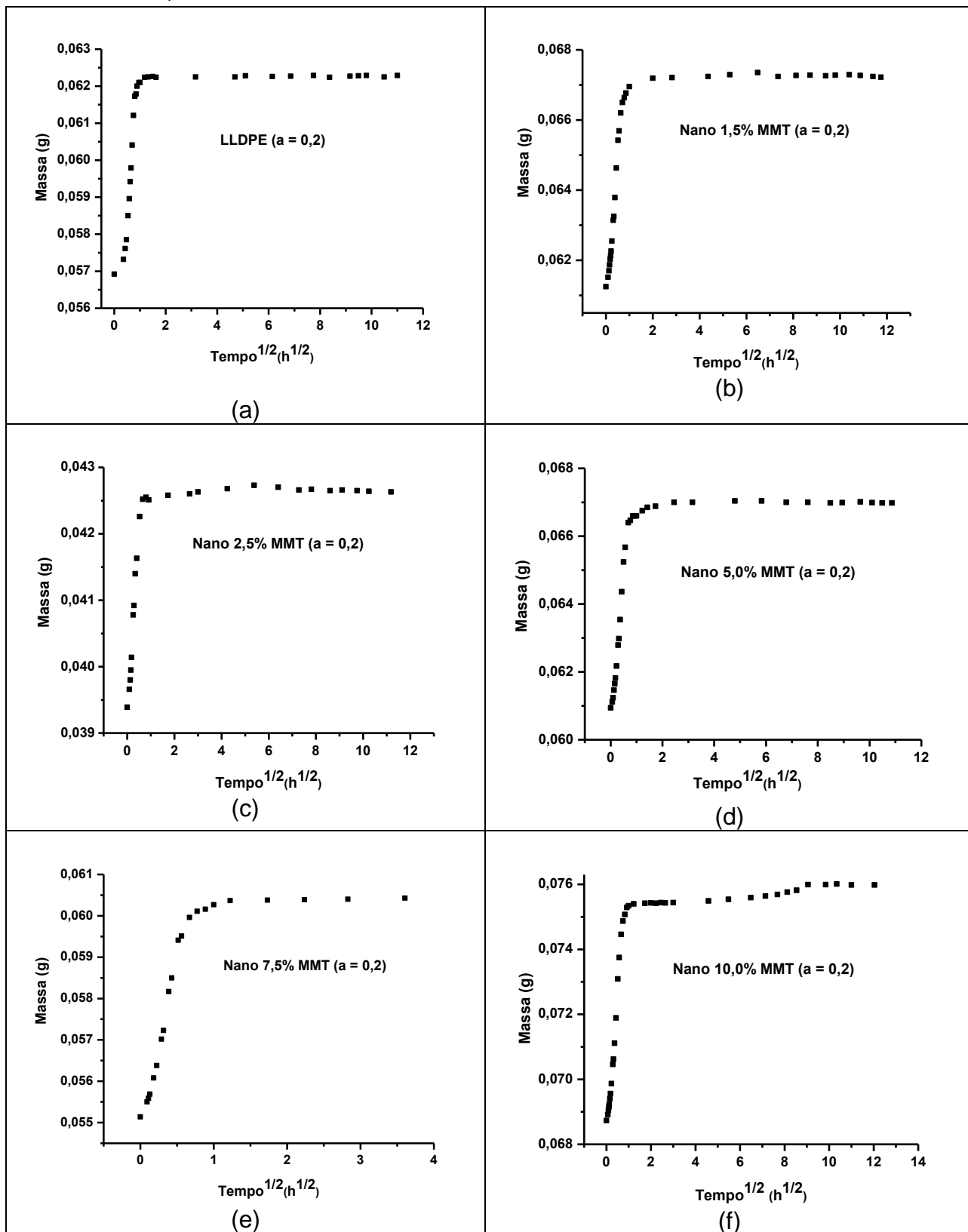


Figura D.1. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

ATIVIDADE 0,3

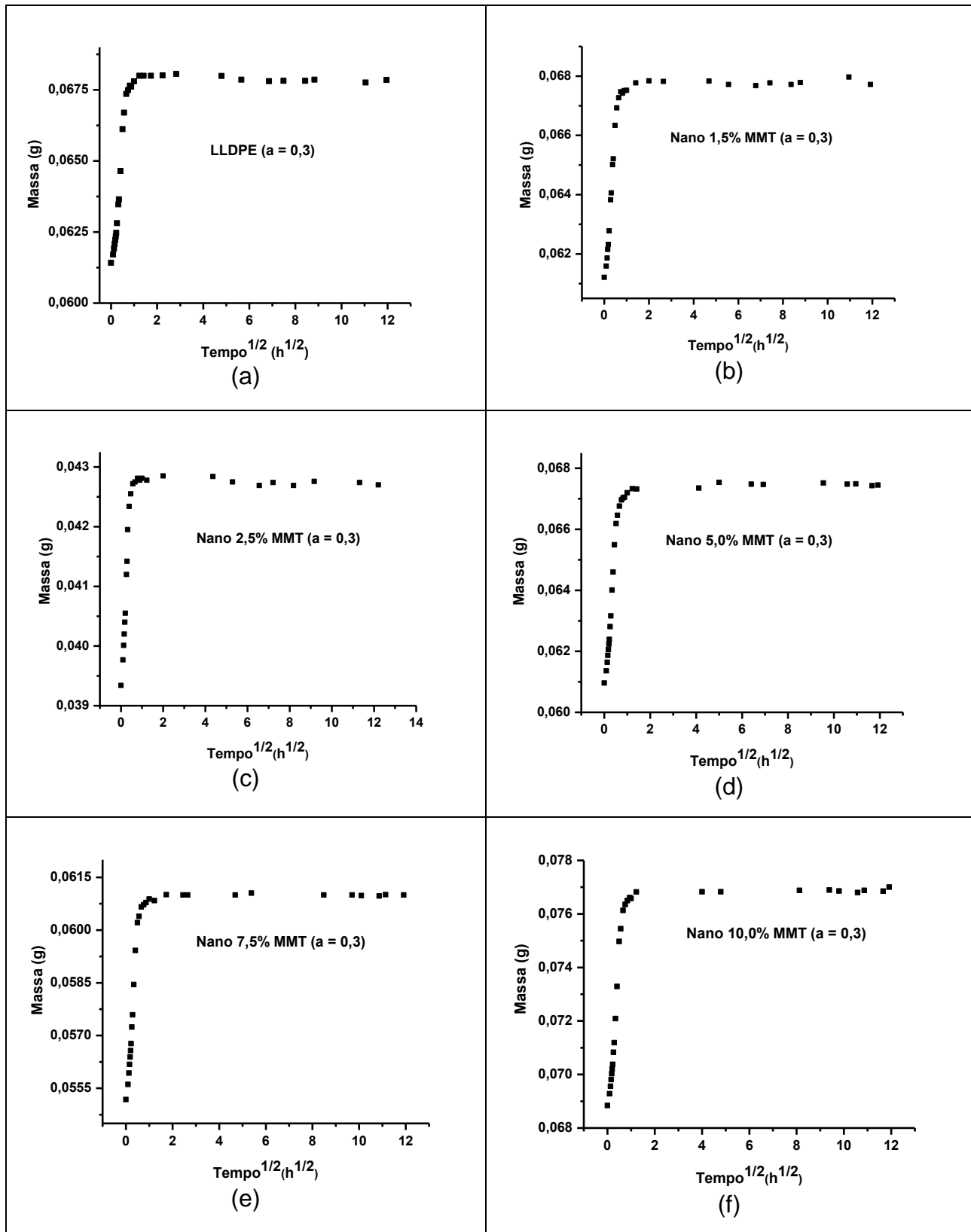


Figura D.2. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

ATIVIDADE 0,4

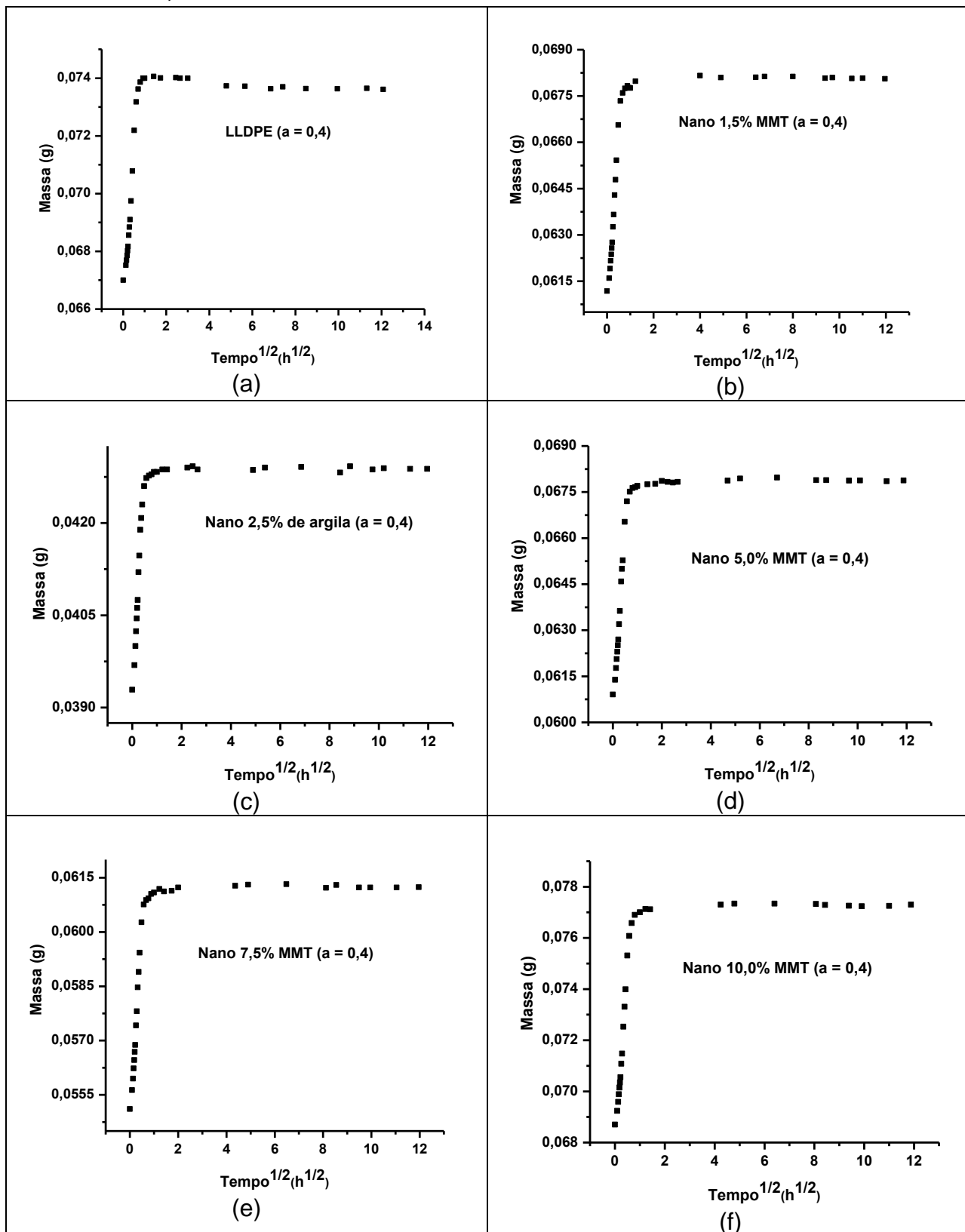


Figura D.3. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

ATIVIDADE 0,5

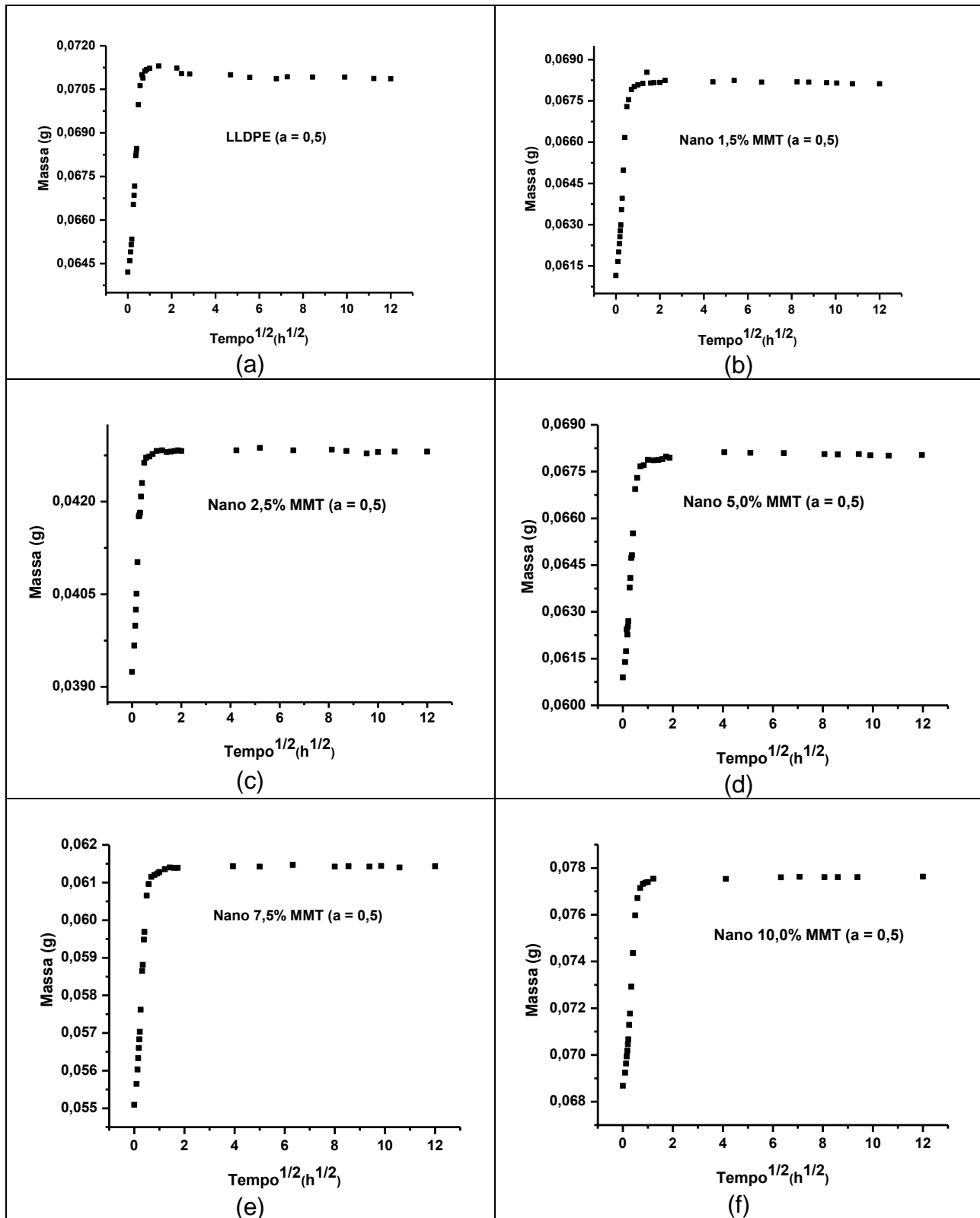


Figura D.4. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

ATIVIDADE 0,75

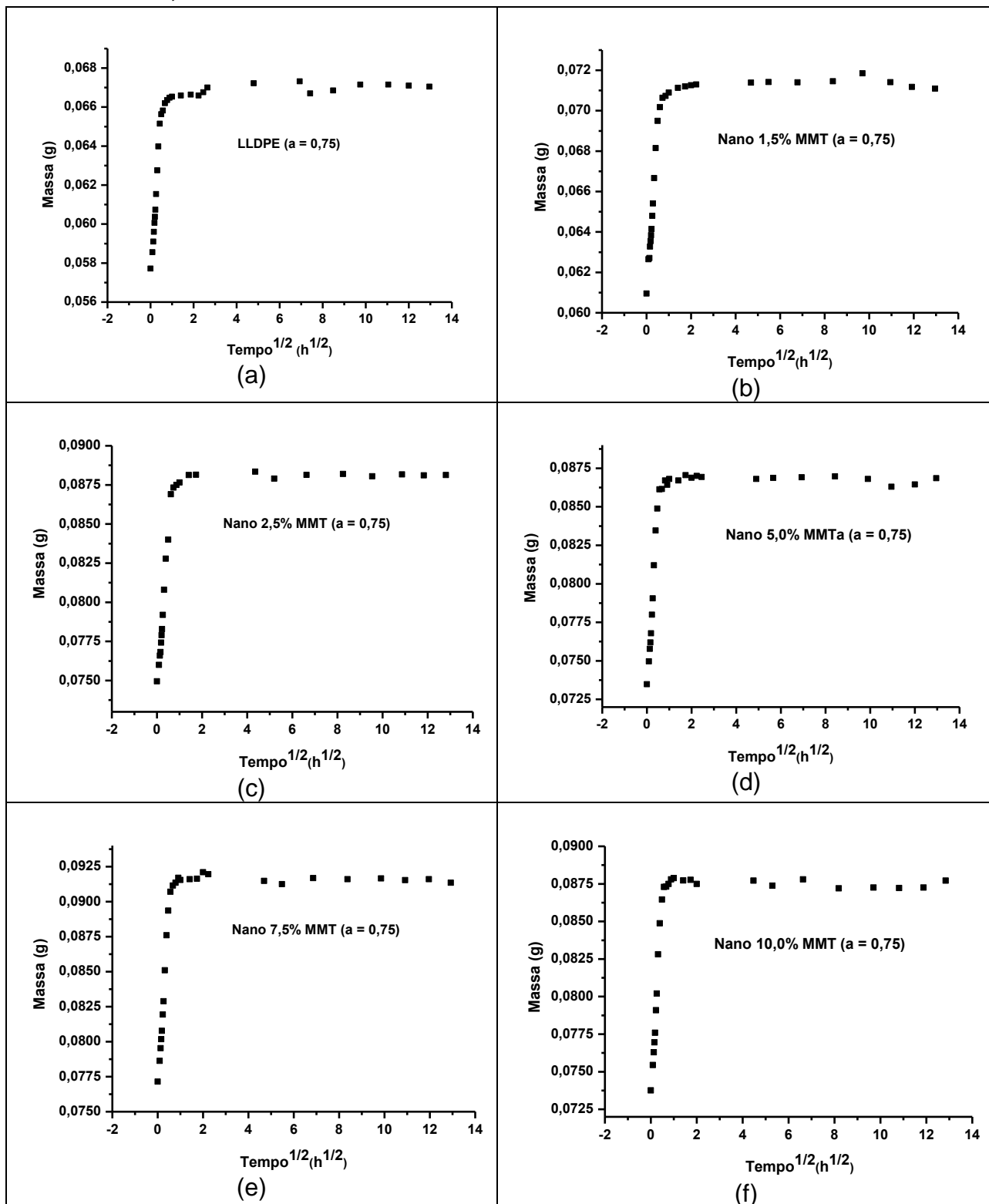


Figura D.5. Gráfico de sorção da solução dicloro metano/hexano em função da raiz quadrada do tempo.

DICLORO METANO

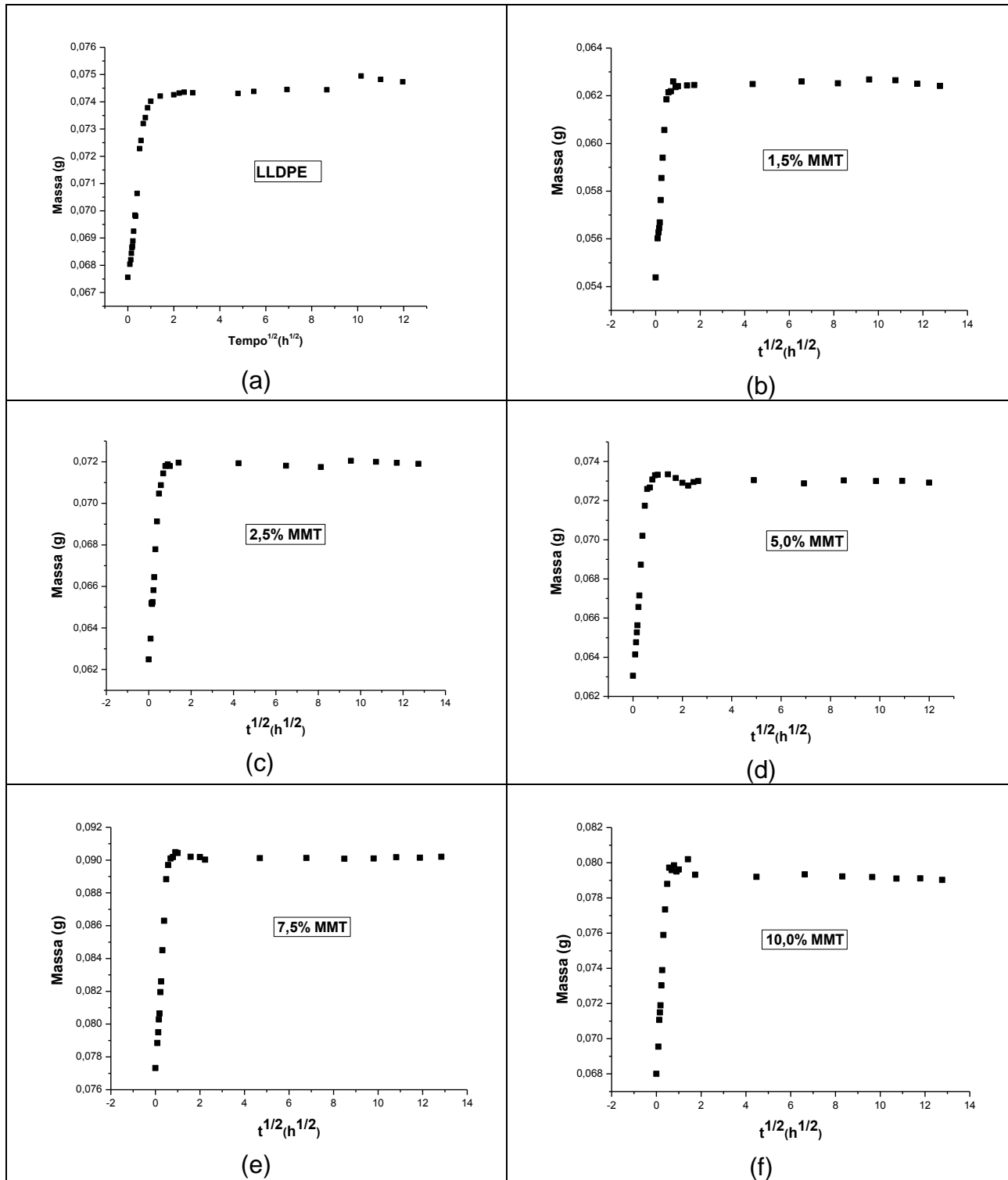


Figura D.6. Gráfico de sorção do dicloro metano em função da raiz quadrada do tempo.

HEXANO

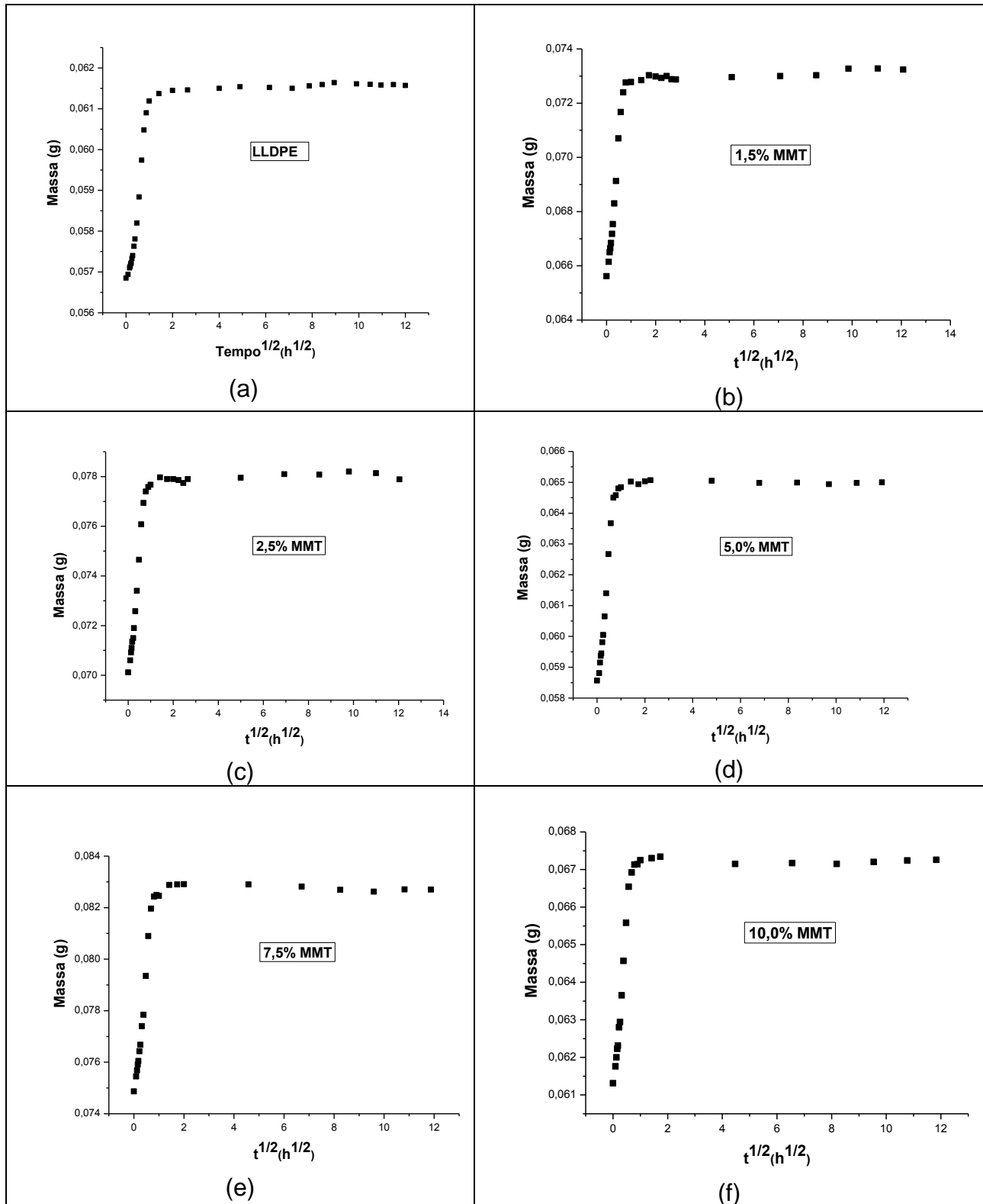


Figura D.7. Gráfico de sorção do hexano em função da raiz quadrada do tempo.

APÊNDICE E

TRABALHOS GERADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE

Durante o desenvolvimento desta tese foram gerados alguns trabalhos, os quais estão listados a seguir.

Artigos publicados/submetidos em periódicos:

1. Daniel Komatsu, Caio Márcio Paranhos, Tiago Venâncio, Adhemar Ruvolo-Filho. Change in the Properties of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)/Montmorillonite Clay Nanocomposites after a Fuel-Aging Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (aceito para publicação).
2. Daniel Komatsu, Caio Márcio Paranhos, Adhemar Ruvolo-Filho. Effect of fuels aging process in the mechanical properties of Linear Low Density Polyethylene/Clay montmorillonite nanocomposites using Small Angle X-ray Scattering and Infrared spectroscopy. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* (artigo submetido e em fase de correção).
3. Daniel Komatsu, Harumi Otaguro, Adhemar Ruvolo Filho. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com Hexaniobato de Potássio/LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (aceito para publicação).
4. Daniel Komatsu e Adhemar Ruvolo Filho. Influência da água na estabilidade térmica e mecânica dos nanocompósitos de Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)/Argila Montmorilonita. *Brazilian Journal of Thermal Analysis* (aceito para publicação).

Trabalhos submetidos em eventos científicos:

Internacional:

- Daniel Komatsu e Adhemar Ruvolo-Filho. Nanocomposites of linear low density polyethylene and organophilic montmorillonite clay: x-ray diffraction, mechanical, thermal and water vapor permeation properties. XII Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado, Brasil.
- Daniel Komatsu, Caio Márcio Paranhos, Adhemar Ruvolo-Filho. World Polymer Congress (WPC) and the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2012, Blacksburg, Virginia, USA.
- Daniel Komatsu, Caio Márcio Paranhos, Tiago Venâncio, Adhemar Ruvolo-Filho. Caracterização mecânica e estrutural dos nanocompósitos de Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)/argila Montmorilonita Cloisite 20A. XIII Simpósio Latino americano de Polímeros, 2012, Bogotá, Colômbia.
- Daniel Komatsu, Caio Márcio Paranhos, Tiago Venâncio, Adhemar Ruvolo-Filho. Characterization of non-aged and fuel aged nanocomposites based on linear low density polyethylene (LLDPE/organically modified clay) by solid state NMR. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2012, São Carlos, Brasil.

Nacional:

- Daniel Komatsu e Adhemar Ruvolo Filho. Propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)/argila montmorilonita. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão, Brasil.

- Daniel Komatsu e Adhemar Ruvolo Filho. Influência da água na estabilidade térmica dos nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)/argila montmorilonita. V Encontro dos usuários das técnicas termoanalíticas, 2011, São Carlos, Brasil.
- Daniel Komatsu, Harumi Otaguro, Adhemar Ruvolo Filho. Nanocompósitos de LLDPE obtidos a partir de diferentes cargas (argila montmorilonita e hexaniobato de potássio): avaliação de suas propriedades mecânicas. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão, Brasil.
- Harumi Otaguro, Daniel Komatsu, Adhemar Ruvolo Filho. Nanocompósitos de LLDPE obtidos a partir de diferentes cargas (argila montmorilonita e hexaniobato de potássio): avaliação de suas propriedades de transporte. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão, Brasil.