



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**NANOCOMPÓSITO DE ARGILA-ERUCAMIDA COMO
AGENTE COMPATIBILIZANTE E DE CONTROLE DE
COEFICIENTE DE ATRITO DE SUPERFÍCIES DE FILMES DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR**

Josiane da Rocha Silvano

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Cintia Soares.

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori.

FLORIANÓPOLIS - SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Silvano, Josiane da Rocha

Nanocompósito de Argila-Erucamida como Agente Compatibilizante e de Controle de Coeficiente de Atrito de Superfícies de Filmes de Polietileno de Baixa Densidade Linear ; Josiane da Rocha Silvano ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientador, Márcio Antônio Fiori. – Florianópolis, SC, 2017.

109 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Nanocompósitos. 3. Agentes deslizantes. 4. Filmes poliméricos. 5. Montmorilonita. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cintia, III. Fiori, Márcio Antônio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Josiane da Rocha Silvano

**NANOCOMPÓSITO DE ARGILA-ERUCAMIDA COMO
AGENTE COMPATIBILIZANTE E DE CONTROLE DE
COEFICIENTE DE ATRITO DE SUPERFÍCIES DE FILMES DE
POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof^a. Dr^a. Cintia Soares
Coorientadora

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Cintia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha
Membro Externo

Maria Ana Pignatel Marcon Martins
Membro Externo

Josiane Maria Muneron de Mello
Membro Externo

Florianópolis, 30 de novembro de 2017

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus agradecimentos:

- A Deus, pela saúde e por tudo que passei de bom e de ruim, no decorrer deste trabalho, pois tudo isso é importante e nos faz amadurecer para enfrentar os problemas da vida.
- A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudo.
- Aos professores da banca, pela disponibilidade e contribuições.
- Agradeço com todo amor ao meu esposo Juliano, ao meu filho Gustavo, aos meus pais e irmãos pela compreensão e apoio.
- Aos Professores: Dr. Márcio Fiori, Dr. Humberto Gracher Riella e Dr. Cíntia Soares, pelos conselhos, amizade, orientação, apoio e tempo dedicado durante a realização deste trabalho.
- A Prof. Dr.^a Maria Ana Pignatel Marcon Martins (UNISUL), por ceder seu laboratório de processamento e por seu tempo dedicado durante a realização deste trabalho.
- Aos amigos e colegas que encontrei e juntos caminhamos rumo ao nosso objetivo.
- A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC pelos seus ensinamentos e experiências repassadas.
- À Empresa Canguru Embalagens, pelo espaço e equipamentos cedidos para a realização desse estudo.

RESUMO

Atualmente a indústria de filmes poliméricos busca por soluções práticas e econômicas, vários parâmetros devem ser avaliados para se obter filmes poliméricos de qualidade, entre eles: as propriedades mecânicas e térmicas e as características de superfície, com destaque para o coeficiente de fricção (COF). As amidas de ácidos graxos são os agentes deslizantes mais utilizados por apresentarem incompatibilidade com as moléculas poliméricas, apresentando alta capacidade de migração. As erucamidas são as mais utilizadas e são incompatíveis com grande parte dos polímeros, quando incorporadas nas matrizes poliméricas, migram rapidamente para a superfície e de forma não uniforme. A não uniformidade dos valores de COF das superfícies dos filmes geram problemas graves durante as operações de refilamento, impressão e soldagem, ocasionando paradas e ajustes das variáveis de processo. Devido à diferença de polaridade entre polímero e amida, após a extrusão dos filmes ocorre a diminuição da solubilidade da amida conforme o material polimérico é resfriado e, como consequência, inicia-se a migração e a cristalização da amida na superfície do filme.

A mudança do tamanho médio efetivo, bem como a modificação da polaridade das moléculas de erucamida, poderá ser obtida com o auxílio de nanoargilas. A intercalação das moléculas de erucamida em nanoargilas é um processo que pode proporcionar diferentes características nas suas interações físicas com as matrizes poliméricas.

Neste trabalho foi desenvolvido nanocompósitos de montmorilonita (MMT) e erucamida (ERU) por intercalação das moléculas de erucamida em partículas de nanoargila de montmorilonita organofilizadas (MMT), com concentrações de 5, 10 e 15%, com vistas numa alternativa viável para o controle da taxa de migração das moléculas de erucamida e o melhor controle do COF. Posteriormente foram preparados filmes poliméricos de PEBDL com adição de nanocompósitos de erucamida e nanoargila produzidos em uma extrusora tubular monorosca, do tipo 'Balão'. Os filmes foram caracterizados através da difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria diferencial varredura (DSC), coeficiente de fricção (COF), brilho, opacidade, análise de força atômica (AFM) e propriedades mecânicas. Os resultados indicaram uma redução e estabilização do coeficiente de fricção e ainda foi possível avaliar o efeito do nanocompósito na superfície do filme poliméricos com aumento do brilho e diminuição da opacidade com redução na rugosidade.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Agentes Deslizantes. Filmes Poliméricos. Montmorilonita. Erucamida. Coeficiente de Fricção. Agente Compatibilizante.

ABSTRACT

Currently the polymer film industry is looking for practical and economical solutions, several parameters must be evaluated to obtain quality polymer films, including: mechanical and thermal properties and surface characteristics, especially the coefficient of friction (COF). Fatty acid amides are the most commonly used glidants because they are incompatible with the polymer molecules and have high migration capacity. Erucamides are the most commonly used and are incompatible with most of the polymers, when incorporated into the polymer matrices, migrate rapidly to the surface and non-uniformly. The non-uniformity of the COF values of the film surfaces causes serious problems during the grinding, printing and welding operations, causing stops and adjustments of the process variables. Due to the polarity difference between polymer and amide, after the films are extruded, the solubility of the amide decreases as the polymeric material is cooled and, consequently, migration and crystallization of the amide on the film surface begins. Effective mean size change, as well as the polarity change of erucamide molecules, can be achieved with the aid of nanoparticles. The intercalation of the erucamide molecules into nanoargilas is a process that can provide different characteristics in their physical interactions with the polymer matrices. In this work, nanocomposites of montmorillonite (MMT) and erucamide (ERU) were prepared by intercalation of the erucamide molecules into organophilized montmorillonite (MMT) particles, with concentrations of 5, 10 and 15%, with a view in a viable alternative to the control of the migration rate of the erucamide molecules and the better COF control. Polymeric films of LLDPE were subsequently prepared with addition of erucamide and nanoargila nanocomposites produced in a monosulfon tubular extruder, Balloon type. The films were characterized by diffraction of X-rays, transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), coefficient of friction (COF), brightness, opacity, atomic force analysis (AFM) and mechanical properties. The results indicated a reduction and stabilization of the coefficient of friction and it was still possible to evaluate the effect of the nanocomposite on the surface of the polymeric film with increase of the brightness and decrease of opacity with reduction in the roughness.

Keywords: Nanocomposites. Sliding Agents. Polymeric films. Montmorillonite. Erucamide. Friction coefficient. Compatibilizing agent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da obtenção a partir do monômero em polímero polietileno	31
Figura 2 - Tipos de ramificações do PEBDL e do PEBD	32
Figura 3 Aplicações do PEBDL: (a) Embalagem para frios; (b) Plástico Bolha; (c) Sacaria Pet Food.....	33
Figura 4- Medidor de Coeficiente de Fricção (COF)	36
Figura 5 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de polietileno contendo erucamida, após passar por rolos na 1 ^a . 4 ^a . 8 ^a . e 13 ^a . corridas.....	38
Figura 6 - Representação esquemática de um corte em uma amostra de polímero contendo erucamida, onde (A) representa os glóbulos de aditivo; (B) uma série de esferulitos e suas regiões amorfas exteriores e interiores da matriz polimérica; (C) superfície do filme polimérico e (D) parte externa à superfície. r_1 representa a velocidade de migração dos glóbulos ou gotículas de erucamida através das regiões amorfas, r_2 a continuidade do percurso até a superfície e r_3 da superfície à parte mais externa onde atua.....	40
Figura 7 – Esquema do efeito do agente deslizante no interior do filme.	41
Figura 8 – Representação esquemática da migração da erucamida em filme polimérico.	41
Figura 9 - Imagem de microscopia de força atômica de filme de polietileno e erucamida após 7 dias de armazenamento. (A) área de varredura de 5 mm ² e (B) 1,5 mm ²	42
Figura 10 - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes	42

Figura 11 - Estrutura molecular da erucamida.....	43
Figura 12 - Eficácia de agente deslizante em PEBD.....	45
Figura 13 - Estrutura interna do polipropileno: (i) esferulitos; (ii) estrutura interna de um esferulito; (iii) cadeia dobrada das regiões cristalinas.	48
Figura 14 - Estrutura da montmorilonita sódica.....	49
Figura 15 - Tamanhos e formas variadas da montmorilonita.....	49
Figura 16 - Exemplo da modificação química da MMT.....	51
Figura 17 - Razão de aspecto da nanoargila montmorilonita.....	53
Figura 18 Tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado; e (c) nanocompósito esfoliado.....	54
Figura 19 Imagens do nanocompósito erucamida / nanoargila, onde: (a) sistema em agitação mecânica; (b) solução no meio reacional após 60 min (c) nanocompósito após atingir temperatura ambiente e ser desaglomerado em almofariz de porcelana.	59
Figura 20 - Sistema de extrusão do tipo ‘balão’ utilizado para a produção dos filmes de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Sistema cedido pelo Laboratório de Polímeros da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL).	62
Figura 21 - Detalhe do sistema de extrusão através de uma matriz com forma de um anel, onde o ar soprado constantemente expande o material, formando um balão que, posteriormente, roletes tracionam e achatam o filme.....	64
Figura 22 - Ensaio de determinação do coeficiente de atrito. Equipamento cedido e utilizado na Empresa Canguru Embalagens.	65
Figura 23 - Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre a superfície plana.	66

Figura 24 - Máquina universal de ensaios mecânicos - EMIC.....	68
Figura 25 - Difratomogramas para os nanocompósitos obtidos com o processo de intercalação entre a erucamida e a nanoargila com diferentes condições de temperatura e de percentuais de nanoargila: (a) efeito do percentual para a temperatura de 80 °C, (b) Efeito do percentual para a temperatura de 100°C; (c) efeito da temperatura para o percentual de nanoargila de 5%; e (d) efeito da temperatura para o percentual de nanoargila de 15%.....	69
Figura 26 - Relação entre os espaçamentos basais em função da composição.....	73
Figura 27 Termogramas de DSC obtidos para a erucamida e nanoargila puras e para as misturas com 5% e 15% de nanoargila processadas com temperatura (a) 80°C e (b) 100°C.	74
Figura 28 (a) valores de temperatura de cristalização e de fusão e (b) valores de entalpia de cristalização e de fusão em função do percentual de nanoargila no nanocompósito MMT-ERU e da temperatura de processo de intercalação.....	75
Figura 29 - Micrografias obtidas por MET: Amostra-nanocompósito ERU-MMT15%.....	78
Figura 30 - Termogramas de DSC obtidos para os másters de PEBD puro, PEBD com erucamida, PEBD com os nanocompósitos com 5% e 15% de nanoargila.....	79
Figura 31 - Coeficiente de Fricção (COF) para todas as composições com 2500ppm de erucamida.	82
Figura 32 - Coeficiente de Fricção para concentrações com 625ppm,1250ppm e 2500ppm de nanocompósito nos filmes poliméricos.	84
Figura 33 - Brilhos do PEBDL e dos nanocompósitos em 24 horas	87
Figura 34 - Opacidade do PEBDL e dos nanocompósitos em 24 horas	88

Figura 35 - Microscopia de força atômica para as amostras de PEBDL puro, com erucamida e amostras contendo os nanocompósitos com 5 e 15% de nanoargila..... 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 01:	Características mecânicas de filmes de polietilenos...	33
Tabela 02:	Convenção de Valores de COF.....	43
Tabela 03:	Mudança do COF ao longo do tempo.....	44
Tabela 04:	Formulações e temperaturas com base no planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais....	58
Tabela 05:	Filmes com diferentes concentrações dos nanocompósitos erucamida/nanoargila.....	63
Tabela 06:	Distâncias basais da Argila 20A quando submetidas as misturas com Erucamida.....	72
Tabela 07:	Dados de Temperatura de fusão e cristalização obtidos pelas curvas de aquecimento e resfriamento da análise por DSC.....	81
Tabela 08:	Varição da massa de nanoargila para cada composição de filme polimérico contendo 2500 ppm fixa de erucamida no tempo de 24 horas após produção do filme polimérico.....	91
Tabela 09:	Propriedades Mecânicas dos Filmes Poliméricos com adição de 2500ppm de erucamida.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM - Microscopia de Força Atômica
ASTM – American Society for Testing and Materials
CEC – Capacidade de Troca Iônica
COF – Coeficiente de Fricção
d – Densidade
DMM – Distribuição de Massa Molar
EPI – Equipamento de Proteção Individual
ERU - Erucamida
IF – Índice de Fluidez
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MM – Massa Molar
MMT - Montmorilonita
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PELMD – Polietileno Linear de Média Densidade
PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PP – Polipropileno
PP-G-AA - Compatibilizante Ácido Acrílico
PP-G-MA - Compatibilizante Anidrido Maleíco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 JUSTIFICATIVA DE TESE.....	25
1.2 OBJETIVO GERAL.....	26
1.2.1 Objetivos Específicos.....	26
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	29
2.1 POLÍMEROS.....	29
2.1.1 Polietileno (PE).....	30
2.2 FILMES POLIMÉRICOS E AGENTES DESLIZANTES.....	33
2.2.1 Agentes Deslizantes - Erucamida.....	38
2.2.2 Difusão de Aditivos em Polímeros.....	45
3 MONTMORILONITA.....	49
4 NANOCOMPÓSITOS.....	53
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
5.1 MATERIAIS.....	58
5.2 ETAPA 1: PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE ERUCAMIDA (ERU) E NANOARGILA DE MONTMORILONITA (MMT).....	58
5.2.1 Difração de Raio X (DRX).....	59
5.2.2 Calorimetria Diferencial De Varredura (DSC).....	60
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	60
5.3 ETAPA 2: PREPARAÇÃO DO MASTERBATCHES.....	61
5.4 ETAPA 3: PRODUÇÃO DOS FILMES.....	61
5.5 ETAPA 4: CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO.....	65
5.5.1 Coeficiente de Fricção.....	65
5.5.2 Brilho e Opacidade.....	66

5.5.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	67
5.5.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas.....	67
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	69
6.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	69
6.1.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	73
6.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO MASTERBATCH.....	78
6.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO.....	82
6.3.1 Coeficiente de Fricção (COF).....	82
6.3.2 Brilho e Opacidade.....	85
6.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	92
6.3.4 Propriedades Mecânicas.....	94
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
8 TRABALHOS FUTUROS.....	99
9 BIBLIOGRAFIA.....	101

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são matérias-primas essenciais para a fabricação de inúmeros produtos, principalmente de embalagens para acondicionar alimentos. As embalagens poliméricas rígidas ou flexíveis protegem os alimentos de contaminações e aumentam o tempo de vida nas prateleiras, por exemplo.

O aumento do consumo no mercado globalizado, bem como o aumento do rigor com os aspectos de segurança alimentar, contribuiu para o aumento da demanda por embalagens plástica. Grandes fabricantes investem cada vez mais na fabricação de embalagens flexíveis de polietileno de baixa densidade, polipropileno e poli (cloreto de vinila) e com largas escalas de produção para atender a crescente necessidade do mercado.

Na indústria de filmes poliméricos, a busca por soluções cada vez mais práticas e econômicas para o processo de fabricação e de aplicação dos filmes ou das embalagens é um processo contínuo e necessário. No caso de aplicação destes filmes na fabricação de embalagens, além dos requisitos solicitados pelos produtos acondicionados, os processos de fabricação requerem características técnicas especiais para atender a alta produtividade e o manuseio e aspectos visuais finais das embalagens.

Numa linha de produção industrial, onde o processo de empacotamento é automatizado, a manipulação ou o armazenamento desses produtos poderá ter índice de eficiência reduzido por fatores ligados a suas estruturas químicas e físicas, quando os mesmos interagem. Além de propriedades mecânicas e térmicas desses filmes poliméricos, as propriedades de superfícies são decisivas, como é o caso do coeficiente de fricção (COF). Por exemplo o filme, tem uma tendência de aderir às superfícies em contato, podendo causar lentidão no processo produtivo.

Na crescente utilização dos polímeros direcionados para aplicações inovadoras, está se tornando crucial a utilização de matérias poliméricas com superfícies resistentes, ou seja sem riscos ou arranhões. De acordo com Mansha et al. (2011), o melhoramento dessa resistência está relacionado a diminuição do coeficiente de atrito.

Para Rabello (2011), os ‘aditivos correlatos’ são direcionados como auxiliares de processos e, nesse grupo, os aditivos deslizantes atuam como modificadores das propriedades da superfície do material ao qual está sendo empregado, agindo primeiramente em duas importantes áreas tecnológicas: no fenômeno do atrito e desgaste na

adesão desses materiais a eles mesmos ou a elementos que possam interagir no decorrer do processo produtivo.

Como descrito I.A.P (2005), os aditivos deslizantes têm a capacidade de reduzir o bloqueio de um material através da introdução de um revestimento fino e de baixa fricção entre materiais plásticos em contato. Como consequência, tem-se uma redução do coeficiente de atrito do material. Estes aditivos são normalmente misturados ao filme polimérico, mas têm uma forte tendência em migrar para a superfície do filme de uma forma não controlada, dificultando o ajuste dos equipamentos, como por exemplo o empacotamento automático.

Os aditivos deslizantes, ao reduzirem a fricção entre os filmes e o equipamento de conversão, melhoram a extrusão e o movimento através das linhas de empacotamento (PLASTICTECNOLOGY, 2015). Os aditivos podem ser adicionados diretamente pelo produtor na resina, mas são normalmente adicionados pelos processadores via *masterbatches* no intuito de customizar os níveis de aditivos para as necessidades específicas e permitir dosagens mais precisas em níveis menores por não apresentarem um controle na difusão desses aditivos para a superfície.

Amidas de ácidos graxos são usadas geralmente como aditivos deslizantes por serem incompatíveis com o polímero para que possam migrar para a superfície e formar uma estrutura cristalina que diminui o COF (SAMA, 2015).

Muitos tipos de moléculas são empregados como aditivos deslizantes, sendo as mais eficientes as moléculas com grupo funcional de amidas, com destaque para as erucamidas. As erucamidas têm grande mobilidade para os mecanismos de difusão nas matrizes poliméricas, o que proporciona rapidez na definição do COF nas superfícies. Estas moléculas ajustam os valores de COF em função do percentual aplicado nas formulações. A migração das moléculas de erucamida ocorre rapidamente para as superfícies do polímero e atinge o equilíbrio em tempos inferiores a 24 h. Neste intervalo é estabelecido o valor para o COF dos filmes poliméricos para um valor médio de 0,35 ou menos (PLASTICTECNOLOGY, 2015). Embora estas características tenham aspectos positivos, também geram graves problemas. Devido a elevada mobilidade das moléculas de erucamida, os valores do COF mudam rapidamente nas superfícies dos produtos e de forma não uniforme. Estas variações podem gerar inúmeras consequências negativas durante as etapas de fabricação de embalagens e de placas ou durante a aplicação dos produtos poliméricos.

Valores baixos de COF não são recomendados para a fabricação de produtos que necessitam ser empilhados durante o seu armazenamento. Com baixos valores de COF, o deslizamento nas pilhas é favorecido e, conseqüentemente, a quantidade de unidades por pilha é diminuída. Nestas condições, a área para a estocagem dos produtos deverá ser aumentada. Em outro sentido, valores muito elevados do COF favorecem o empilhamento, mas geram grandes problemas nos processos que necessitam de deslizamento ou do desenrolamento dos filmes poliméricos durante o seu uso ou de fabricação. Como exemplo, em uma unidade de empacotamento de alimentos em série, onde o processo de desenrolamento das embalagens é automático e contínuo e seguido da operação de soldagem, um valor de COF muito alto solicita maiores valores de força de tração e pode ocasionar o rompimento das embalagens e prejuízos com a parada total da linha de fabricação.

Atualmente uma grande variedade de aditivos é utilizada e apresentam diferentes resultados após sua aplicação para o ajuste dos valores de COF de produtos poliméricos. As amidas, siliconas e cêra de polietileno são os compostos mais utilizados para esta finalidade. A aplicação destes aditivos pode ser transformar em um processo complexo, com combinações de várias camadas de diferentes materiais poliméricos e de aditivo até formar uma estrutura que atenda às necessidades de desempenho das superfícies para os processos de manufatura ou para as características necessárias de aplicação. Uma condição favorável e desejada para as superfícies de embalagens, por exemplo, em relação aos valores de COF, é que possibilitem em linhas de produção o envase de cerca de 1000 embalagens por minuto (Plastictecnology, 2015).

Não menos crítico é o processo de fabricação de embalagens com filmes poliméricos com diferentes valores de coeficiente de atrito sem um controle rigoroso dos valores de COF. Muitas operações no processo de manufatura de uma embalagem polimérica envolvem o contato entre as superfícies dos filmes, bem como o movimento relativo. A não uniformidade dos valores de COF das superfícies dos filmes geram problemas graves durante as operações de refilamento, impressão e soldagem, ocasionando paradas e ajustes das variáveis de processo. Como efeito negativo, a perda é de grande escala na produtividade e no consumo de energia, além dos prejuízos na qualidade das superfícies ou dos produtos em grande escala.

A velocidade de migração dos aditivos deslizantes está associada com a mobilidade das moléculas na matriz polimérica, com a temperatura e com a concentração destes aditivos. Devido à diferença de

polaridade entre as moléculas constituintes dos aditivos e as moléculas das matrizes poliméricas, a mobilidade destes aditivos é muito grande e a migração para a superfície ocorre com grande velocidade (SCHOUTERDEN et al. 1987). A indústria ajusta os valores de COF das superfícies poliméricas controlando apenas o percentual de aplicação destes aditivos e considerando o tipo de matriz polimérica.

Como as erucamidas são incompatíveis com grande parte dos polímeros, quando incorporadas nas matrizes poliméricas, migram rapidamente para a superfície e de forma não uniforme. Assim, os desafios de controlar os valores de COF são muito grandes.

Devido à diferença de polaridade, a homogeneização das partículas de erucamidas nas superfícies poliméricas é um processo muito difícil. Considerando que a sua migração ocorre de forma muito rápida, as características da distribuição destes aditivos dependem atualmente apenas do processo de homogeneização na etapa de mistura.

As erucamidas apresentam elevada mobilidade devido a sua estrutura química ter grupos funcionais polares. Os mecanismos para a sua migração são dependentes do seu tamanho médio e das interações dos grupos funcionais com as moléculas poliméricas e interferem diretamente nos mecanismos de difusão ao longo da matriz. Estas características definem um coeficiente de difusão efetivo para as moléculas de erucamidas e estabelecem a taxa de difusão nos materiais poliméricos (RABELLO, 2011).

A crescente utilização de nanocompósitos fez verificar, a partir desse estudo, a potencialidade em produzir um nanocompósito com nanoargilas. Tradicionalmente a nanoargila, mais utilizada é a montmorilonita e é uma das nanoargilas mais estudadas devido sua origem natural a grande capacidade de inchamento e a capacidade de troca iônica. É necessário transformar a nanoargila em organofílica através da modificação mais comum, que é a troca iônica dos cátions presentes dentro das lamelas por cátions orgânicos (organofiliação), proporcionando a expansão entre as galerias e tornando mais compatíveis com os polímeros.

De uma forma generalizada objetivou-se, com a realização desse trabalho, obter um nanocompósito de erucamida, nanoargila e polietileno como agente compatibilizante que apresente uma forma controlada no mecanismo de difusão para controle e estabilização do COF.

1.1 JUSTIFICATIVA DE TESE

Um dos grandes desafios na fabricação de filmes para embalagens e de placas poliméricas é o ajuste do valor do coeficiente de fricção (COF) da superfície. Os valores de COF são geralmente ajustados com a incorporação de aditivos deslizantes na formulação e durante os processos de homogeneização da matéria-prima. Estes aditivos cumprem um papel decisivo na aplicação e na aprovação técnica final dos filmes e das placas poliméricas.

Schwöpe et al. (1987) mostraram que os aditivos antioxidantes e deslizantes migram mais rapidamente quando apresentam moléculas menores e mais voláteis e também concluíram que o mecanismo de difusão pode ser correlacionado de forma linear com o tempo.

De acordo com Földes (1995), a mobilidade dos aditivos é independente do tipo de polímero e do tamanho dos cristais, o parâmetro determinante é a magnitude da fração do volume livre de fase não cristalina.

Uma forma de interferir na mobilidade das moléculas de erucamida é alterar a sua polaridade e o seu tamanho médio efetivo e, conseqüentemente o seu coeficiente de difusão efetivo na matriz polimérica. Porém, esta interferência deverá acontecer através de um processo físico, de modo a não comprometer a estrutura química e a função das moléculas de erucamida.

A mudança do tamanho médio efetivo, bem como a modificação da polaridade das moléculas de erucamida, poderá ser obtida com o auxílio de nanoargilas. As moléculas de erucamidas poderão ser intercaladas em nanoargilas e assim ser obtidos nanocompósitos de maior tamanho e massa sem comprometer a estrutura química da erucamida. As nanoargilas terão ancoradas em seus sítios as moléculas de erucamidas o que tornará mais difícil sua migração quando aplicadas em matrizes poliméricas (Knack, 2016).

A intercalação das moléculas de erucamida em nanoargilas é um processo que pode proporcionar diferentes características nas suas interações físicas com as matrizes poliméricas. Estas mudanças poderão ser significativas e proporcionar diferentes valores para a energia de ligação, modificando as características de migração do agente deslizante através da matriz polimérica.

A partir destas premissas, é proposta de tese de que a mudança no tamanho efetivo das moléculas de erucamida, bem como da energia de ligação com as moléculas da matriz polimérica onde serão aplicadas,

poderá ser realizada com o processo de intercalação em nanoargilas. Estas mudanças poderão ser realizadas com processos de intercalação controlados entre as moléculas de erucamidas e as nanopartículas de argila de modo a obter nanocompósitos com diferentes características, capazes de interferir nos mecanismos de migração do agente deslizante nos materiais poliméricos. Quando realizadas estas mudanças de forma controlada, será possível estabelecer valores para o coeficiente de difusão efetivo para o nanocompósito e uma metodologia para controlar a taxa de migração do agente deslizante nas matrizes poliméricas. Será possível estabelecer um método para ajustar os valores de COF das superfícies poliméricas e com o período de tempo desejado.

De acordo com Alves et al. (2013), a presença de erucamida, a qual foi chamada de co-intercalante, aumentou significativamente a distância interplanar da nanoargila. Portanto, espera-se que a nanoargila contendo erucamida intercalada atuará, provavelmente, como agente de compatibilização entre as moléculas de erucamida, que são polares, e com as moléculas de polietileno de baixa densidade linear, que são apolares. Esta condição de compatibilização minimizará a migração das moléculas de erucamida e tornará a propriedade de COF mais uniforme e estável na superfície.

Esta compatibilização reduziu os defeitos de interface entre as fases de polietileno (filme) e as fases de erucamida, favorecendo, assim, a redução da rugosidade das superfícies e com isso reduzir o coeficiente de fricção. Com essa redução, os centros espalhadores de luz reduzirão, podendo tornar mais transparente o filme. A redução da diferença de polaridade de interface proporcionou menores forças motrizes para a difusão e com isso, a propriedade de COF da superfície será estável com o tempo.

1.2 OBJETIVO GERAL

Obter um nanocompósito do tipo erucamida/nanoargila (montmorilonita) e avaliar o seu desempenho como um agente de compatibilização e de controle do coeficiente de atrito de superfícies de filmes de polietileno de baixa densidade linear.

1.2.1 Objetivos Específicos

- obter nanoargilas intercaladas com moléculas de erucamida via processo de intercalação em solução;

- realizar a caracterização física e química das nanoargilas intercaladas com erucamida;
- definir a melhor condição de intercalação com vistas à maior eficiência de processo;
- avaliar a capacidade de migração da erucamida intercalada na nanoargila para a superfície de filmes poliméricos de polietileno de baixa densidade linear;
- determinar o coeficiente de fricção das superfícies dos filmes de polietileno de baixa densidade produzidos com diferentes percentuais de nanoargila intercalada com erucamida;
- avaliar a distribuição da erucamida na superfície dos filmes poliméricos de polietileno de baixa densidade em função do tempo de aplicação e das condições de processo de intercalação;
- avaliar o efeito do nanocompósito nas propriedades mecânicas em função da concentração de nanoargila com erucamida introduzida no filme polimérico.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros são compostos orgânicos com estruturas moleculares muito grandes, constituídas, principalmente, por átomos de carbono e de hidrogênio. Possuem aplicações em uma variada gama de situações, desde as consideradas simples, como em embalagens, até nas consideradas sofisticadas, como na área biomédica.

A utilização dos materiais poliméricos está associada, principalmente, às suas propriedades mecânicas, que dependem da constituição química, massa molar média, grau de interações intermoleculares e do seu grau de cristalinidade. O uso dos polímeros pode ser limitado em situações de aplicações nas quais as características de superfície têm papel preponderante, tais como adesão, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade, adsorção de pigmentos, etc. (HARIDOS e PERLMAN, 1984; ZISMAN 1963).

A classificação dos polímeros sintéticos pode ser feita considerando alguns aspectos, como por exemplo: i) os grupos funcionais presentes nas moléculas poliméricas; ii) o estado físico; iii) o grau de cristalinidade (cristalinos, semi-cristalinos e amorfos); e iv) o comportamento frente à temperatura, como por exemplo se são termoplásticos ou termofixos (ELIAS, 1994).

As poliolefinas estão entre os polímeros mais importantes em termos de produção mundial. A família das poliolefinas apresenta ampla variedade de estruturas, propriedades e aplicações. Cada componente individual desta família gera uma grande quantidade de polímeros, tendo mais destaque o grupo dos polietilenos (PE) e dos polipropilenos (PP) (QUENTAL e FELISBERT, 2000).

A possibilidade de combinação de diferentes polímeros para obtenção de propriedades balanceadas, que atendam a requisitos econômicos, ambientais, de conservação e comercialização de produtos, é uma das grandes vantagens competitivas das embalagens plásticas flexíveis produzidas com polietileno (PE) e polipropileno (PP). Portanto, no processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis, muitos requisitos precisam ser considerados na escolha do polímero, incluindo permeabilidade a gases, odores e vapor d'água, temperatura de processamento, custos de processo de transformação e ainda do material, propriedades mecânicas, resistência química, estabilidade dimensional, entre outros (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

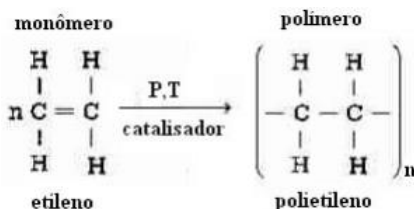
As propriedades de uso final de um determinado polímero é que determinam sua escolha ou seleção. O PP possui distintas propriedades quando no estado orientado e não orientado. As propriedades que mais se destacam são o módulo de elasticidade e a resistência a tração do PP orientado. Os tipos de PP mais utilizados para sacolas e embalagens de filmes laminados com aplicação na área alimentícia são os homopolímeros (índice de fluidez-IF entre dois e cinco), que possuem boa estabilidade do fundido (alta viscosidade tensional). São adicionadas nesses filmes pequenas quantidades de antibloqueadores e agentes deslizantes para amplificar a produtividade e melhorar o manuseio, além de estabilizantes e, em alguns casos, antiestáticos.

Outras propriedades devem ser analisadas quando a finalidade são filmes para embalagens que devem ter seu deslizamento superficial conhecido, ou seja, coeficiente de Fricção (COF). Na maioria dos casos, necessita-se de alto deslizamento da embalagem e, para obter isso, são adicionados deslizantes na formulação. No caso do PP, os agentes deslizantes começam a ter no máximo efeito após 72 h da fabricação do filme. Esse fato ocorre porque os aditivos migram para a superfície do filme, passando a atuar como deslizante. Excesso de deslizante, no entanto, pode impedir a adesão de tintas durante o processo de impressão (TWEDE, 2009; CANEVAROLO, 2006).

2.1.1 Polietileno (PE)

Entre todos os plásticos, os polietilenos são os que têm a estrutura mais simples. Caracterizam-se pela extrema regularidade e flexibilidade de sua cadeia molecular (ALBUQUERQUE, 2001). O polietileno (PE) é um polímero termoplástico e um dos plásticos mais produzidos no mundo por ser muito versátil devido a sua baixa densidade, boa processabilidade, baixo custo, por apresentar excelente resistência química e elétrica e por ser atóxico. É um polímero semi-cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno

Figura 1 - Representação da obtenção a partir do monômero em polímero polietileno



Fonte: CANEVAROLO, 2006.

O PE está disponível em uma larga variedade de tipos de acordo com as suas propriedades, tais como: densidade (d), massa molar média (MM), distribuição de massa molar (DMM), entre outras.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta ramificações laterais longas que dão à resina flexibilidade, transparência e facilidade de processo. O polietileno de alta densidade (PEAD) tem uma estrutura mais linear, resultando em um material mais denso e rígido. O polietileno linear de baixa densidade (PELBDL) possui ramificações curtas, que são obtidas devido ao comonômero utilizado, além de ter uma distribuição de massa molar mais estreita (TWEDE, 2009).

Cada um desses tipos apresenta suas características específicas como morfologia, flexibilidade, transparência, resistência ao impacto, entre outras diferenças em suas propriedades.

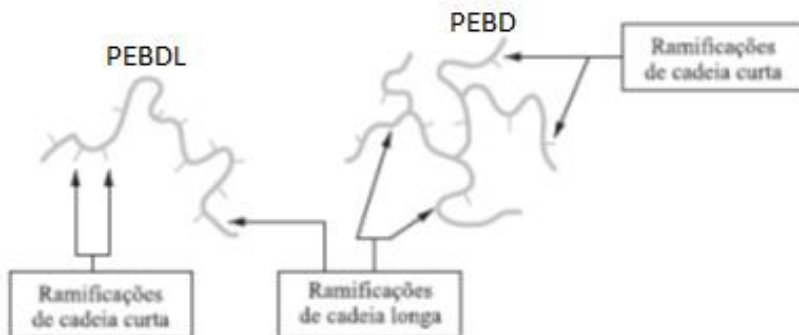
Para cada tipo de polietileno, pode-se encontrar um número enorme de variações para diferentes processos de conformação, tais como, extrusão balão, extrusão plana, injeção, sopro rotomoldagem, termoformagem, etc. Para cada aplicação e para cada processo, há um grupo específico de polietileno, tanto para atender as especificações do produto, quanto para as especificações do processo (PIVA, 2014).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) tem uma combinação única de propriedades, com alta tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Esse polímero pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Por estas características, é muito empregado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas,

revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA, 2003; MANO, 2000).

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Estes polímeros têm densidades na faixa de 0,915-0,930 g/cm³. O PEBDL apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 2) e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina (SCHOUTERDEN et al. 1987).

Figura 2 - Tipos de ramificações do PEBDL e do PEBD



Fonte: SILVA, 1999.

O PEBDL apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão quando comparados ao PEBD. A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes de PEBDL (Tabela 1), aliadas às suas boas características ópticas, mostram que é viável o esforço adicional para o seu processamento (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA, 2003).

De acordo com a Tabela 2, observa-se a grande diferença nas propriedades mecânicas do PEBDL quando comparados ao PEBD, valores estes superiores a 50%.

Tabela 1 - Características mecânicas de filmes de polietilenos

Propriedade	PEBDL	PEBD
Resistência à tração (ASTM D882) (MPa)	37	24
Tensão na ruptura (MPa)	11	6
Alongamento na ruptura (MPa)	630	90
Resistência ao rasgamento (ASTM D1938) (MPa)	10,5	6

Fonte: adaptado de SILVA, 1999.

As propriedades de filmes de PEBDL são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador empregado na sua síntese. Seu grau de cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. O maior grau de cristalinidade é devido à linearidade das cadeias poliméricas, que afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar prejuízos às suas características ópticas (SILVA, 2014).

A extrusão de filmes tubulares com PEBDL fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PEBDL é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola (Figura 3). A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA, 2003; SILVA 2014).

Figura 3 Aplicações do PEBDL: (a) Embalagem para frios; (b) Plástico Bolha; (c) Sacaria Pet Food.



Fonte: adaptador pela autora, 2017.

2.2 FILMES POLIMÉRICOS E AGENTES DESLIZANTES

Conforme Sarantópoulos et al. (2002), embalagens plásticas flexíveis, por definição, são aquelas cujo formato depende da forma

física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 μm . Nessa classificação se enquadram os sacos ou sacarias com duas ou três soldas, bandejas flexíveis que se conformam ao produto, filmes encolhíveis para envoltórios ou para amarração de carga na paletização, sacos de rafia, selos de fechamento, rótulos e etiquetas plásticas. Os materiais flexíveis destacam-se pela relação otimizada massa de embalagem/quantidade de produto acondicionado e pela flexibilidade que oferecem ao dimensionamento de suas propriedades, sendo possível obter estruturas de embalagens flexíveis especificadas para cada aplicação, tendo em vista o nível de proteção exigido pelo produto a ser acondicionado, o desempenho esperado na máquina de acondicionamento e/ou a resistência necessária às solicitações do sistema de distribuição.

Inúmeras são as possibilidades de combinação de diferentes polímeros para a obtenção de propriedades balanceadas que atendam a requisitos econômicos, ambientais e de conservação e comercialização de produtos, sendo umas das grandes vantagens competitivas das embalagens plásticas. Fatores como permeabilidade a gases, aromas e vapor d'água, temperatura de processamento ou acondicionamento do produto embalado, temperatura de estocagem e de uso pelo consumidor, custo do material, custo de processo de transformação, processabilidade do polímero, rigidez, propriedades mecânicas, características de termossoldagem, resistência química, estabilidade dimensional, propriedades óticas e impacto ambiental devem ser considerados na escolha dos polímeros (SOUZA et al., 2012).

Os esforços pela melhoria das propriedades dos materiais flexíveis são constantes, buscando-se sua otimização tanto no desenvolvimento de materiais, quanto através dos processos de transformação e conversão.

Algumas embalagens são confeccionadas de diferentes formas ou camadas para atender algumas especificações que com um único filme não seria possível. As embalagens utilizadas no acondicionamento de ração animal, são produzidas com dois ou três filmes plásticos diferentes. Esse tipo de embalagem comumente é confeccionado com um filme de polietileno co-extrusado (Coex) de 3, 5 ou 7 camadas, produzido em extrusora balão ou plana e posteriormente laminado com mais um ou dois outros filmes, que pode ser poliéster, polipropileno (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Os polímeros olefínicos são aplicados no desenvolvimento dos mais variados produtos por serem versáteis, duráveis e de custo relativamente baixo (ALBUQUERQUE, 2001; CANEVAROLO Jr.,

2006). Essa ampla aplicação está relacionada ao crescente número de aditivos que, quando incorporados aos materiais poliméricos, proporcionam mudanças significativas das propriedades mecânicas, ópticas, químicas, entre outras (RABELLO, 2011). Estes aditivos podem ser líquidos, sólidos ou borrachosos, orgânicos ou inorgânicos e são geralmente adicionados aos polímeros em pequenas quantidades e devem atender aos seguintes requisitos: serem eficientes em sua função, estáveis nas condições de processamento, de fácil dispersão, serem atóxicos e não provocarem gosto ou odor, além de não afetarem negativamente às propriedades do polímero e serem de baixo custo (RABELLO, 2011).

Segundo Rabelo (2011), todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja na sua síntese, durante o seu processamento ou em etapa de mistura. Os agentes deslizantes são aditivos muito empregados nos materiais poliméricos e, em conjunto com os plastificantes estabilizantes e pigmentos, são praticamente indispensáveis para auxiliar o processamento e a aplicação dos produtos.

Considerando filmes ou chapas poliméricas, os aditivos deslizantes conferem a propriedade controlada de deslizamento nas superfícies. As características das superfícies, em relação a sua resistência a deslizamentos, são importantes para evitar os problemas de aderência dos filmes ou chapas entre si e favorecer os processos com equipamentos de transformação e pós-processamento onde o movimento relativo entre folhas é frequente. Nessas condições, os agentes deslizantes atuam na diminuição do coeficiente de fricção (COF) das superfícies. Estes aditivos são misturados ao polímero em etapas que antecedem a transformação, normalmente na forma de concentrados. Os agentes de deslizamento são moléculas que possuem forte tendência à migração para as superfícies e formam uma película microscópica que impede o contato filme/filme e filme/equipamentos (SAVARGAONKAR e McKINLEY, 2006; I.A.P., 2005).

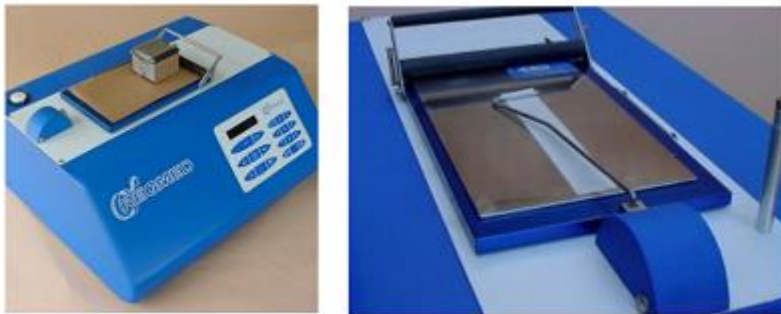
Destaca-se que, além da redução do atrito (fator apreciado no empacotamento automático de produtos, por exemplo), agentes deslizantes podem conferir atividade antibloqueio (normalmente os antibloqueio visam neutralizar a carga eletrostática da superfície, ou seja, a tendência que duas camadas adjacentes do material, por exemplo, um filme plástico, têm de aderir uma a outra pelo simples contato físico através da introdução de um revestimento fino e de baixa fricção entre materiais plásticos em contato). Como consequência, tem-se uma redução do coeficiente de atrito do material, diminuindo a tendência de adesão entre superfícies (RODOLFO, NUNE e ORMANJI, 2006).

A fricção ou atrito é a resistência que se opõe ao deslizamento de duas superfícies em contato, podendo ser estática ou dinâmica. É a relação entre a intensidade da força de atrito estabelecida na interface dos materiais e a força aplicada perpendicular ao plano de deslizamento (HUTCHINGS, 1992). O COF é um parâmetro adimensional e existem muitas variáveis que podem influenciar o coeficiente de fricção como: a pressão que atua na superfície, a área de contato ou rugosidade dos filmes, a velocidade do deslizamento, a temperatura e a dureza dos filmes (SHULER et al, 2004).

Esses valores são obtidos através de ensaios laboratoriais em um equipamento chamado medidor de COF, Figura 4, e os ensaios são executados conforme norma ASTM D1894.

A norma ASTM D 1894 para filmes plásticos define força de atrito ou fricção como a força tangencial para a interface de dois corpos, onde existe a ação de uma força exterior. Um corpo se move ou se desloca em relação ao outro e o coeficiente de atrito ou fricção é definido como a razão entre a força de resistência ao movimento tangencial entre dois corpos e a força normal que pressiona tais corpos (RODOLFO, NUNE e ORMANJI, 2006)

Figura 4- Medidor de Coeficiente de Fricção (COF)



Fonte: RODOLFO, NUNE e ORMANJI, 2006.

Em materiais poliméricos aditivados pode ser um parâmetro que varia consideravelmente ao longo do tempo devido à possibilidade de migração dos aditivos, em especial a migração dos agentes deslizantes.

Na fabricação de um filme polimérico, por exemplo, são necessárias diversas etapas de manufatura e com elevada velocidade de produção. Na fabricação de uma embalagem há a etapa de extrusão dos filmes poliméricos na forma de bobinas, seguida do refilamento, da

impressão da arte sobre as superfícies dos filmes poliméricos e, pôr fim, do corte e soldagem das embalagens. O coeficiente de atrito é um fator que influencia as tensões de estiramento durante estes processos e pode ocasionar falhas ou rompimentos significativos no processo ou no material. Quando os filmes são estirados com elevada tensão pode ocorrer o alinhamento e a formação de ondulações na direção da tensão ou o rompimento. Estas ondulações proporcionam falhas nas dimensões e na qualidade das impressões das embalagens. Com valores de COF abaixo do limite não há a tensão adequada do filme e as bobinas são produzidas com irregularidades e com falhas na operação de corte, solda e de impressão da arte (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2013).

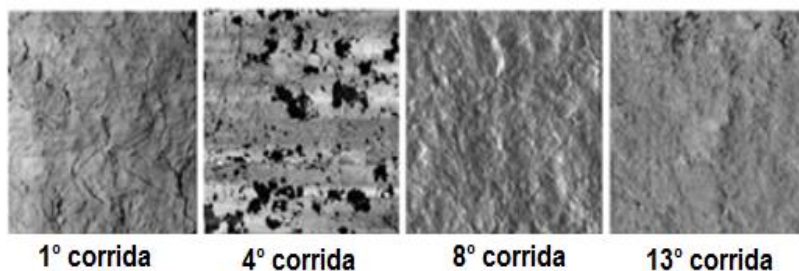
De acordo com Piva (2014) para aplicações como embalagens flexíveis para arroz, massas, fraldas, absorventes, etc, são exigidos níveis de COF baixos, geralmente entre 0,10 e 0,30. Outro exemplo é na empacotadeira automática, caso valores baixos de COF forem obtidos, há formação de uma superfície mais lisa do filme, ocasionando, na empacotadeira, uma dificuldade em segurar o filme em função do peso aplicado do produto, soltando da garra e conseqüentemente, desperdiçando material. Contrário a isso, se a embalagem apresentar um COF alto, ocorrerá dificuldade em abrir a embalagem.

Assim, o coeficiente de atrito de superfícies poliméricas é um fator determinante para a seleção dos materiais, para a concepção e projeto dos produtos e para a definição da sua aplicação. A indústria da manufatura e o mercado para os produtos poliméricos são de grande escala de volume e consomem grandes quantidades de agentes deslizantes, da ordem de dezenas de milhares de toneladas anualmente. Neste conjunto, as moléculas de erucamidas se destacam nesta aplicação, mesmo com os problemas gerados por sua elevada mobilidade, pois, além de atribuírem largos espectros de valores de COF podem ser utilizadas em praticamente todos os polímeros olefínicos (MORIOKA, TSUCHIYA e SHIOYA, 2015).

Shuler, Janorkar e Hirt (2004) analisaram o coeficiente de fricção e a superfície dos filmes de polietileno contendo erucamida como aditivo deslizante e verificaram que a erucamida pode ser removida à medida que o filme desliza em uma linha de processo. Como o contato entre o filme e os rolos dos equipamentos provoca atrito, a erucamida pode ficar aderida nas superfícies dos rolos. Perceberam que em todos os filmes, a erucamida é retirada da superfície para a placa de metal durante o movimento. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) das superfícies dos filmes são apresentadas na Figura 5. Na imagem após a 1ª corrida mostraram uma superfície do filme coberta

uniformemente com cristais de erucamida, enquanto que a imagem após a 4ª corrida apresentou parte da erucamida removida da superfície do filme, deixando o filme exposto e em contato com a placa de metal (manchas escuras), consequentemente observaram o aumento do COF. Porém após 8ª e 13ª corrida, a superfície do filme foi novamente coberta com cristais erucamida, onde os resultados do coeficiente de atrito diminuíram, atingindo o equilíbrio.

Figura 5 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de polietileno contendo erucamida, após passar por rolos na 1ª, 4ª, 8ª, e 13ª corridas.



Fonte: SHULER et al, 2004.

Portanto verificaram que a estabilidade do COF em um filme é muito importante, pois um COF elevado tende a causar rugas no filme ou o filme pode ficar preso nas linhas de produção, causando paradas de máquina. Ao contrário, um COF muito baixo pode apresentar problemas no alinhamento das bobinas, diminuindo a velocidade de impressão e laminação, e também, na estocagem e distribuição dos produtos embalados, pois escorregam nas pilhas e prateleiras. Afirmaram que o COF é um parâmetro que deve ser monitorado constantemente para garantir os valores dentro do estipulado a que o filme se destina, evitando esses problemas (SHULER, JANORKAR e HIRT, 2004; HAR-EVEN, BROWN e MELETIS, 2015).

2.2.1 Agentes Deslizantes - Erucamida

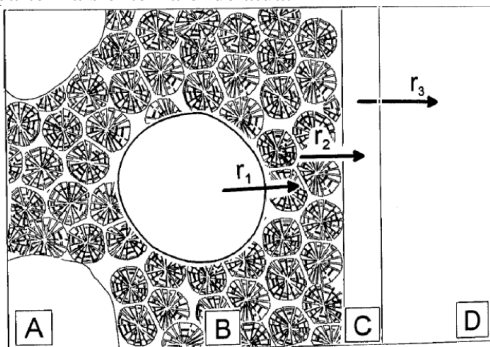
Agentes deslizantes podem ser definidos como substâncias químicas constituídas basicamente por amidas de ácidos graxos. Quando misturados ao polímero formam uma película microscópica sobre a superfície e diminuem o coeficiente de atrito e, consequentemente, facilitam o deslizamento entre as moléculas poliméricas ou superfícies

de produtos poliméricos. O tempo necessário para a exsudação (fenômeno migratório) do agente deslizante pode ser de dias ou semanas. Esse tempo depende do grau de cristalinidade, biorientação, outros aditivos presentes na formulação e do tipo de agente utilizado. O tratamento Corona, que é uma modificação química e eletrônica superficial pode remover parte do aditivo da superfície, mas, após o tratamento, mais agente deslizante pode aflorar, e por isso, é importante conhecer o tempo de exsudação total desse aditivo (MANRICH, 2013).

Os deslizantes têm a função de lubrificar a superfície dos filmes durante e após o processamento para reduzir o atrito da superfície e facilitar o movimento relativo das camadas de filme ou filme-metal, portanto, diminuem a aderência entre os próprios filmes, facilitando o processo de empacotamento em alta velocidade (MANRICH, 2013).

A atuação dos aditivos deslizantes está condicionada à capacidade de migrarem para a superfície dos materiais (RODOLFO, NUNE e ORMANJI, 2006). As amidas de ácidos graxos, por apresentarem incompatibilidade com as moléculas poliméricas, apresentam alta capacidade de migração. Assim, o uso de oleamidas, erucamidas e estearamidas como agentes deslizantes é uma prática comum, pois promovem a função de modo satisfatório e com custo razoável (SAVARGAONKAR E MCKINLEY, 2006). A Figura 6 representa um esquema para o mecanismo de migração da erucamida.

Figura 6 - Representação esquemática de um corte em uma amostra de polímero contendo erucamida, onde (A) representa os glóbulos de aditivo; (B) uma série de esferulitos e suas regiões amorfas exteriores e interiores da matriz polimérica; (C) superfície do filme polimérico e (D) parte externa à superfície. r_1 representa a velocidade de migração dos glóbulos ou gotículas de erucamida através das regiões amorfas, r_2 a continuidade do percurso até a superfície e r_3 da superfície à parte mais externa onde atua.



Fonte: GARRIDO et al, 1996.

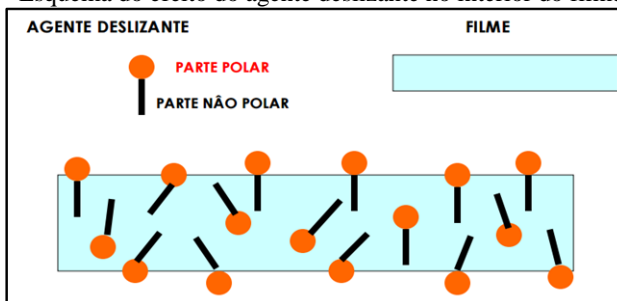
Durante o processamento dos materiais, os deslizantes são solubilizados na massa polimérica amorfa (SAMA, 2015). Com o resfriamento e com a parcial cristalização do polímero, os agentes deslizantes são forçados a se deslocarem através das regiões amorfas para as superfícies e formarem uma camada lubrificante na superfície dos produtos poliméricos (BLASS, 1988; SAMA, 2015). Para garantir a eficiência do agente deslizante, a composição do polímero como um todo precisa ser avaliada, pelo menos em três considerações: i) os compostos polares na massa polimérica podem interagir com as amidas e reduzir a taxa de migração; ii) outros compostos presentes na massa polimérica podem apresentar uma ação contrária e acelerar o processo de migração; e iii) alguns aditivos, cuja ação depende do mecanismo de difusão (caráter migratório), competem com as moléculas dos agentes deslizantes por uma região na superfície e pelos caminhos para chegar até a superfície. (SAVARGAONKAR E MCKINLEY, 2006; HAR-EVEN, BROWN e MELETIS, 2015).

Estruturas cristalinas apresentam um maior grau de empacotamento molecular e estas zonas cristalinas são quase impermeáveis, de tal forma que a difusão só poderá ocorrer praticamente nas zonas amorfas ou através das zonas de imperfeição.

Portanto, deduz-se que os polímeros cristalinos, em geral, apresentam uma maior resistência à difusão do que os polímeros vítreos e os elastoméricos (HAR-EVEN, BROWN e MELETIS, 2015).

Conforme Brydson (1999), logo após a extrusão, os aditivos encontram-se dispersos no interior do filme. Como esses aditivos apresentam uma extremidade polar e outra apolar, depois de um determinado tempo o aditivo migra para a superfície do filme conforme ilustrado na Figura 7.

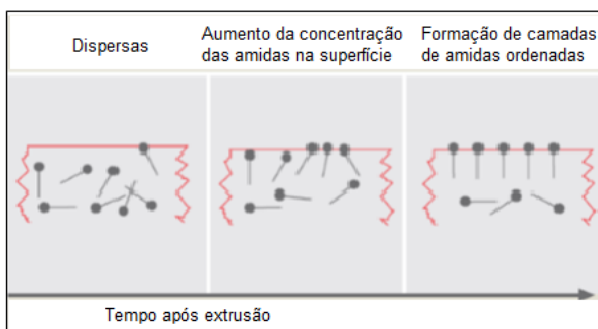
Figura 7 – Esquema do efeito do agente deslizante no interior do filme.



Fonte: INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2013.

Sobre a superfície do filme formam-se camadas de aditivos ordenadas, fazendo com que o coeficiente de fricção do mesmo diminua. Este fenômeno de migração está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática da migração da erucamida em filme polimérico.

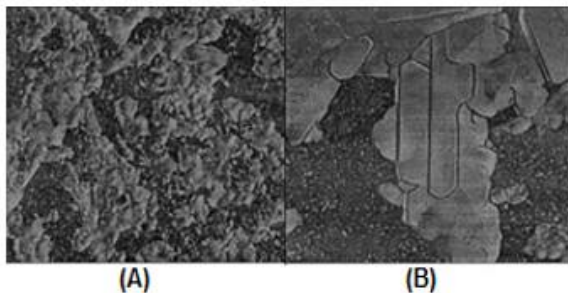


Fonte: adaptado de DOW QUÍMICA, 2016.

A principal característica que leva a utilização de amidas como aditivos deslizantes deve-se ao grupo NH. Este grupo apresenta

característica polar e sua presença na estrutura da amida a torna incompatível com os materiais poliolefinicos, que são apolares. Devido à diferença de polaridade entre polímero e amida, após a extrusão dos filmes ocorre a diminuição da solubilidade da amida conforme o material polimérico é resfriado e, como consequência, inicia-se a migração e a cristalização da amida na superfície do filme (Figura 9).

Figura 9 - Imagem de microscopia de força atômica de filme de polietileno e erucamida após 7 dias de armazenamento. (A) área de varredura de 5 mm² e (B) 1,5 mm².



Fonte: RAMIREZ et al, 2005.

Nestas quantidades o efeito das amidas nas demais propriedades do filme polimérico não são alteradas de modo significativo. Somente as propriedades superficiais são afetadas, pois a quantidade de amida adicionada à composição do filme para a obtenção de um efeito de deslizamento aplicável pode variar de 500 a 2000 ppm em massa (ppm = mg/kg), (POISSON et al, 2010).

As amidas utilizadas como aditivos deslizantes podem ser primárias, secundárias ou bis amidas (Figura 10).

Figura 10 - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes



Fonte: SAVARGAONKAR E MCKINLEY, 2006.

Para a escolha de um deslizante deve-se considerar, além da taxa de migração (dependente do tipo de polímero, concentração de aditivo e temperatura de uso), a eficiência de redução do COF e a estabilidade térmica do composto. Por essas razões, a erucamida (Figura 11) é o composto mais utilizado, seguido da oleamida (SAVARGAONKAR E McKINLEY, 2006). A erucamida e a oleamida são amidas insaturadas primárias que migram para a superfície dos polímeros a uma taxa considerada eficiente e reduzem o coeficiente de fricção ou atrito para 0,2 ou menos (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2013).

Figura 11 - Estrutura molecular da erucamida



Fonte: DATIQUIM, 2016.

Apesar do maior tamanho de cadeia (em relação à oleamida) e consequente menor taxa de migração, a preferência pela erucamida está associada à sua maior estabilidade térmica. Esta característica permite que os coeficientes de atrito das superfícies poliméricas permaneçam baixo por um maior período de tempo, visto que é mais difícil volatilizá-la (SAMA, 2015). Para embalagens flexíveis de arroz, massas, fraldas, absorventes, etc. são exigidos níveis de COF baixos, geralmente entre 0,10 e 0,30. O Instituto de Embalagens (2013) utiliza como convenção os valores de COF conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Convenção de Valores de COF

Valores - COF	
0,7-1,0	sem deslizante
0,4-0,7	alto COF
0,2-0,4	médio COF
0,1-0,2	baixo COF

Fonte: INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2013.

Segundo Canevarolo (2006), os polímeros apresentam fases cristalinas e amorfas e os aditivos deslizantes incorporados no filme migram por entre as cadeias poliméricas para a superfície. Essa migração ocorre geralmente em um período de 24 h, onde se pode

observar redução nos valores de COF. Outros fatores também podem interferir nos valores de COF, tais como:

- tensionamento excessivo da bobina;
- migração de aditivo da face interna (com maior concentração de aditivo) para a face externa (com menor concentração de aditivo), por contato direto no embobinamento;
- perda de aditivo para o adesivo de laminação;
- temperatura ambiente elevada, acelerando a perda do aditivo por contato e/ou evaporação.

A Tabela 3 apresenta um comparativo entre a variação dos valores de COF em função do tempo entre a erucamida e a oleamida como agentes deslizantes.

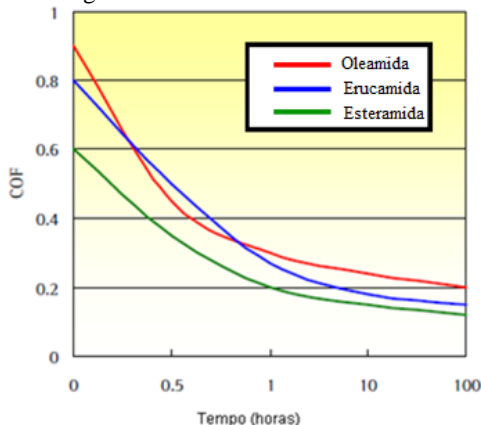
Tabela 3 - Mudança do COF ao longo do tempo

Tempo	COF a 1000 ppm de deslizante		COF a 500 ppm de deslizante	
	Erucamida	Oleamida	Erucamida	Oleamida
2 min	0,33	0,30	0,43	0,38
7 min	0,28	0,26	0,37	0,32
20 min	0,24	0,23	0,31	0,27
45 min	0,20	0,20	0,26	0,24
90 min	0,18	0,19	0,23	0,23
1 dia	0,15	0,17	0,20	0,23

Fonte: Adaptado de GARCIA, 2009.

Os valores destacam a erucamida como o agente deslizante que possibilita o maior espectro de valores para o coeficiente de fricção. Com a variação percentual da sua massa, por exemplo, de 500 ppm para 1000 ppm, é possível em apenas um dia variar o coeficiente de atrito entre os valores 0,43 e 0,15. Vale ressaltar que os aditivos deslizantes de rápida difusão, como a erucamida, são ideais para produção em linha de alta produtividade, onde os materiais são convertidos rapidamente no produto final, como na produção de filmes em bobinas, por exemplo. Porém, na estocagem das bobinas, opta-se por aditivos de baixa taxa de difusão, pois uma brusca variação do coeficiente de fricção dificulta o bobinamento e o encaixe de tubetes (SAVARGAONKAR E McKINLEY, 2006). A Figura 12 mostra a eficácia de deslizantes em filmes de PEBD.

Figura 12 - Eficácia de agente deslizando em PEBD



Fonte: SAMA, 2015.

Na figura 12 observa-se que a oleamida migra mais rapidamente do que a erucamida, sendo aplicada quando um COF baixo é solicitado em um curto período de tempo.

Segundo Garrido et al. (2000), filmes de polietileno contendo aditivos deslizando a base de erucamida podem perder o aditivo deslizando nos rolos de passagens das linhas de processos, como o contato, ficando aderida a superfície dos rolos alterando os valores de COF.

A migração de aditivos pode levar a contaminação do produto acondicionado (MARKARIAN, 2007).

2.2.2 Difusão de Aditivos em Polímeros

A difusão ocorre devido a um gradiente de concentração e a migração a efeitos de campo elétrico (GIROTTI e DE PAOLI,1999). Assim, enquanto a difusão ocorre para todas as espécies, a migração afeta somente espécies carregadas devido à existência de dipolos permanentes ou dipolos induzidos. A tendência espontânea das moléculas é migrar de um local mais concentrado para um de menor concentração, corroborando com a Segunda Lei da Termodinâmica, atingindo a configuração de entropia máxima (ATKINS; DE PAULA, 2006).

O coeficiente de difusão (D) corresponde à capacidade de uma substância (como por exemplo, água) se difundir pelo material, sendo

esta capacidade dependente das propriedades como transições vítreas e do grau de cristalinidade, pois estas afetam o volume livre do material e, portanto, a mobilidade molecular (JACOB, 2006).

Em polímeros, a difusão ocorre entre as cadeias poliméricas e esta será mais rápida quanto menor for a espécie que se difunde pelo polímero, ou quanto maiores forem os espaços entre as cadeias (VERGNAUD, 1991).

Há casos em que a lei de Fick não descreve perfeitamente a difusão de algumas substâncias em polímeros. Isso é verificado especialmente quando a substância penetrante provoca um grande aumento de volume, resultando em mudanças na configuração do polímero. À medida que o solvente penetra na matriz polimérica, a mesma passa de um estado configuracional emaranhado para um estado onde as cadeias se dispõem na forma helicoidal, característico de polímeros em soluções mais diluídas. Esse processo é controlado pela cinética de relaxamento das cadeias poliméricas e não pela lei de Fick (COELHO, 2007). Quando a difusão do solvente para o interior da matriz ocorrer por relaxamento das cadeias que compõem a rede, chama-se de comportamento não-fickiano. Em adição, o transporte mássico é chamado de anômalo quando o processo de difusão é governado ao mesmo tempo pela difusão e pela relaxação das cadeias do filme polimérico (MATTOSO et al. 2010)

O transporte de massa através de filmes é influenciado por propriedades da matriz polimérica. As mais importantes são as condições de processamento dos polímeros, a estrutura química, a massa molar do mesmo, o volume livre da matriz, a cristalinidade, a polaridade, a orientação das cadeias e a presença de ligações cruzadas ou de aditivos ou cargas (DONHOWE e FENNEMA, 1993).

A difusão em polímeros ocorre por movimentação de moléculas pequenas de substâncias externas (O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4) entre as cadeias moleculares. A permeabilidade e a absorção de um polímero estão relacionadas ao grau de penetração das substâncias externas no material, como inchamento e/ou reações químicas com as moléculas do polímero e também degradação das propriedades mecânicas e físicas.

Os fatores que afetam a taxa de difusão em polímeros são:

- cristalinidade – as taxas de difusão são maiores através de regiões amorfas em relação às regiões cristalinas;
- tamanho da molécula externa – as moléculas externas menores se difundem mais rapidamente do que as maiores;

- reatividade – a difusão é mais rápida para as moléculas externas (inertes) do que as moléculas que reagem quimicamente com o polímero.

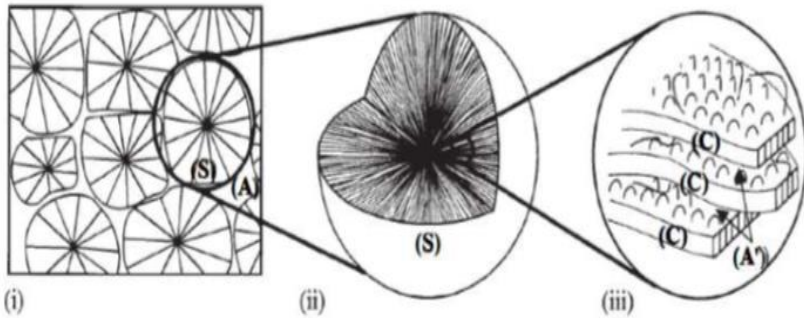
Conforme estudos de Garrido et al. (2000), a difusão de erucamida em polipropileno isotático não obedece a nenhum modelo de Fick, não podendo ser explicado pelo simples modelo de difusão devido a textura do polipropileno, da natureza do aditivo por ser incompatível, da complexidade da morfologia e da termodinâmica e suas interações.

Garrido et al. (2000) interpretaram a difusão da erucamida por dois caminhos diferentes justificando dois coeficientes de difusão.

Wakabayashi et al. (2006) avaliaram um novo modelo de difusão onde verificaram dois modelos de transporte: um entre as regiões cristalinas e outro nas regiões amorfas do polipropileno. Descreveram que o modelo ideal, a pressão atmosférica, deveria ser governada pela Segunda Lei de Fick, dizendo que a concentração deve variar com o tempo. Porém, após o comparativo dos resultados reais e teóricos, os autores verificaram diferenças entre os valores e concluíram que a segunda Lei de Fick não poderia ser utilizada para explicar o processo de migração completamente.

Em seu estudo, Wakabayashi et al. (2006) concluíram que primeiramente o aditivo é dissolvido na região amorfa e quando a solubilidade de saturação é alcançada, a dissolução se torna impossível e o aditivo, além da sua solubilidade, migra para a superfície do filme a uma determinada velocidade de acordo com o processo de difusão. Esta velocidade de migração deve ser tratada de forma diferente para os aditivos deslizantes nos esferulitos (S) e nas regiões amorfas entre os esferulitos (A). Os esferulitos são formados por cadeias dobradas das regiões cristalinas (C) e entre as cadeias dobradas dos esferulitos existem regiões amorfas. Os aditivos também existem nestas regiões (A') e por isso, o modelo de difusão deve considerar as regiões amorfas e cristalinas (Figura 13).

Figura 13 - Estrutura interna do polipropileno: (i) esferulitos; (ii) estrutura interna de um esferulito; (iii) cadeia dobrada das regiões cristalinas.



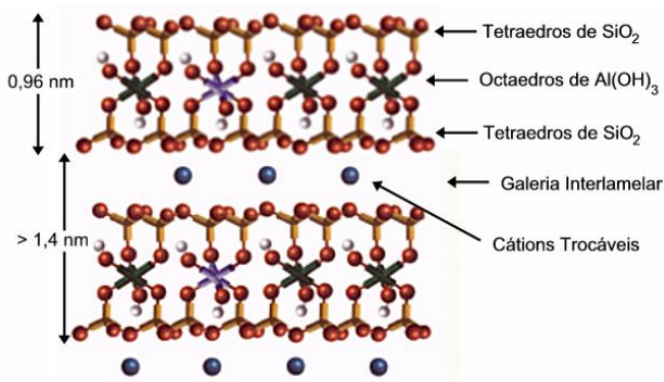
Fonte: WAKABAYASHI et al, 2006.

Wakabayashi et al. (2006) consideraram que uma quantidade de aditivo em excesso ficou restrita nas regiões amorfas das cadeias dobradas dos esferulitos, migrando lentamente. O restante de aditivo em excesso situado nas regiões amorfas entre os esferulitos migra em velocidade superior. O grau de restrição dentro dos esferulitos supõe-se que aumenta de acordo com a concentração inicial de aditivo. Segundo os autores, o modelo modificado explicou bem os perfis de migração da erucamida no polipropileno em pressão atmosférica tornando os resultados experimentais e calculados próximos.

3 MONTMORILONITA

A montmorilonita (MMT) é o principal componente da rocha bentonita, pertencente à família dos filossilicatos. Apresenta uma estrutura do cristal constituída de camadas com espessura nanométrica sendo duas com silício tetraédricas com uma interna central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas como ilustrado na Figura 14 (PAUL e ROBESON, 2008). O empacotamento das camadas é resultado de forças de van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio denominada galeria interlamelar (LUCKHAM e ROSSI, 1999; KIM e WHITE, 2006).

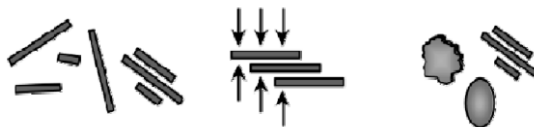
Figura 14 - Estrutura da montmorilonita sódica.



Fonte: PAUL e ROBESON, 2008.

Devido às camadas serem unidas por ligações fracas do tipo Van der Waals, formam uma estrutura de multicamadas, podendo apresentar variação de tamanho e forma conforme ilustrado na Figura 15 (SANTOS, 2007; PAUL e ROBESON, 2008).

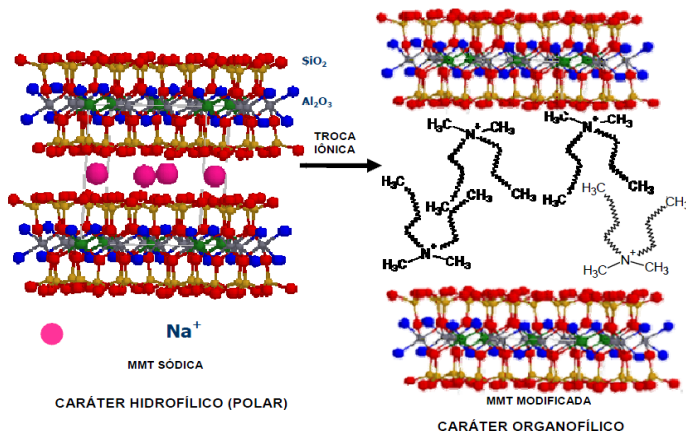
Figura 15 - Tamanhos e formas variadas da montmorilonita.



Fonte: SANTOS, 2007.

A montmorilonita é uma das nanoargilas mais utilizadas devido sua origem natural, grande capacidade de inchamento e capacidade de troca iônica (CEC) que é a quantidade total de cátions adsorvidos na argila, sendo expressa em meq/100 g de argila seca (CEC de 60 a 170 meq/100 g), elevada razão de aspecto (50-1000), boa capacidade de delaminação, partículas resistentes a solventes, plasticidade e boa resistência mecânica, além de serem hidrofílicas em seu estado natural. É necessário transformar a argila em organofílica através da modificação mais comum que é a troca iônica dos cátions presentes dentro das lamelas por cátions orgânicos (organofilização), proporcionando a expansão entre as galerias, facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (GIANNELI et al., 2005; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Sendo assim, ocorre uma substituição isomórfica dos átomos de Si^{+4} nas posições tetraédricas por Al^{+3} e dos átomos de Al^{+3} nas posições octaédricas por Mg^{+2} ou Fe^{+2} . Há uma deficiência de carga na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Esses cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como os sais de amônio quaternário, que tornam organofílica a superfície da argila permitindo a intercalação de moléculas de monômero ou polímero (GORASSI, et al., 2003). A Figura 16 mostra o exemplo da modificação química da montmorilonita.

Figura 16 - Exemplo da modificação química da MMT.



Fonte: PAUL e ROBESON, 2008.

Para modificar as características hidrofílicas das lamelas de argila e torná-las compatíveis com as cadeias do polímero, os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nas galerias dos filossilicatos, através de troca catiônica, são os responsáveis por essa alteração.

Os modificadores orgânicos apresentam uma carga positiva, que é atraída pela superfície da argila, e uma ou duas cadeias alquílicas contendo entre 12 a 20 átomos de carbono, podendo ter outros grupos orgânicos ligados para aumentar a interação com polímeros, monômeros ou solventes orgânicos.

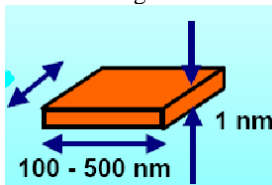
Estes modificadores são, geralmente, cátions de sais de amônio quaternário produzido a partir de reação de aminas com ácidos graxos hidrogenados (CASTEL, 2008; SHEHATA et al., 2008). Normalmente, os ácidos graxos são de origem natural (óleos vegetais) e são formados por misturas de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia.

São comercializados alguns tipos de argilas já tratadas com sais quaternário de amônio e uma das empresas que produz é a *South Clay*. Os principais tipos de argilas tratadas são: Cloisite®10A, Cloisite®15A e Cloisite®30B sendo que as diferenças são seus diferentes modificadores orgânicos (SOUTHERN, 2016).

4 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos poliméricos são classificados como sendo materiais formados por híbridos orgânicos e inorgânicos que apresentam a fase inorgânica dispersa em nível nanométrico. Estudos envolvendo nanocompósitos polímero/argila demonstram que os usos desses materiais melhoram as propriedades mecânicas e de barreira em relação ao polímero virgem. (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008). Se comparados aos compósitos convencionais, utilizam baixa concentração de cargas, melhorando propriedades com baixos níveis de incorporação (PAIVA, MORALES e GUIMARÃES, 2006; PAIVA e MORALES, 2006). As nanoargilas têm características interessantes e importantes para os compostos poliméricos. São de origem natural, apresentam grande capacidade de inchamento (Figura 17) e de troca iônica, elevada razão de aspecto e boa capacidade de delaminação.

Figura 17 - Razão de aspecto da nanoargila montmorilonita



Fonte: SOUZA, PESSAN e RODOLFO, 2006.

As suas partículas são resistentes a solventes, têm boa plasticidade e boa resistência mecânica. A montmorilonita é um exemplo de uma nanocarga frequentemente utilizada em compostos poliméricos; porém, tem características hidrofílicas em seu estado natural. Para a sua compatibilização com as matrizes poliméricas, são transformadas em argilas organofílicas por processos de organofilização, modificações por troca iônica dos cátions presentes no interior das lamelas por cátions orgânicos. Este processo expande as suas lamelas e facilita a incorporação das cadeias poliméricas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; GIANNELI et al., 2005;).

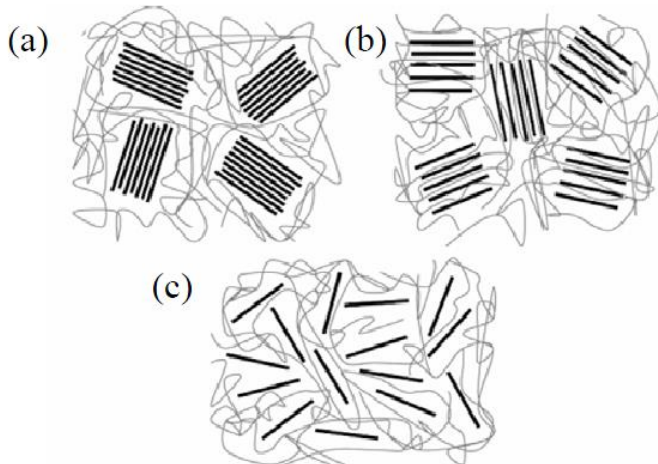
Normalmente empregam-se como modificadores das nanoargilas os sais de amônio quaternário, produzidos a partir de reação de aminas com ácidos graxos hidrogenados (CASTEL, 2008; SHEHATA et al., 2008). Na técnica de intercalação de moléculas específicas nas lamelas de argilas organofílicas misturam-se as

partículas de nanoargila com as moléculas ou com a matriz polimérica fundida ou solubilizada, com vistas a penetração nas lamelas da argila e na formação de um nanocompósito (SOUZA, PESSAN e RODOLFO, 2006).

Basicamente existem dois tipos de nanocompósitos polímero-argila, de acordo com a sua morfologia: nanocompósitos intercalados e esfoliados. A partir do momento que as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar da argila, aumentando a distância entre as lamelas, mas mantendo a ordenação, tem-se um nanocompósito intercalado. Se a interação entre o polímero e as lamelas for muito grande, a ponto de separá-las individualmente, de forma que fique dispersa na matriz polimérica, o material obtido é classificado como esfoliado.

Na prática, principalmente quando este processo é realizado em sistemas de processamento com elevada taxa de cisalhamento, o produto final é a combinação de um nanocompósito com intercalação e também com as nanopartículas esfoliadas, conforme Figura 18.

Figura 18 Tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado; e (c) nanocompósito esfoliado.



Fonte: KIM e WHILE, 2006.

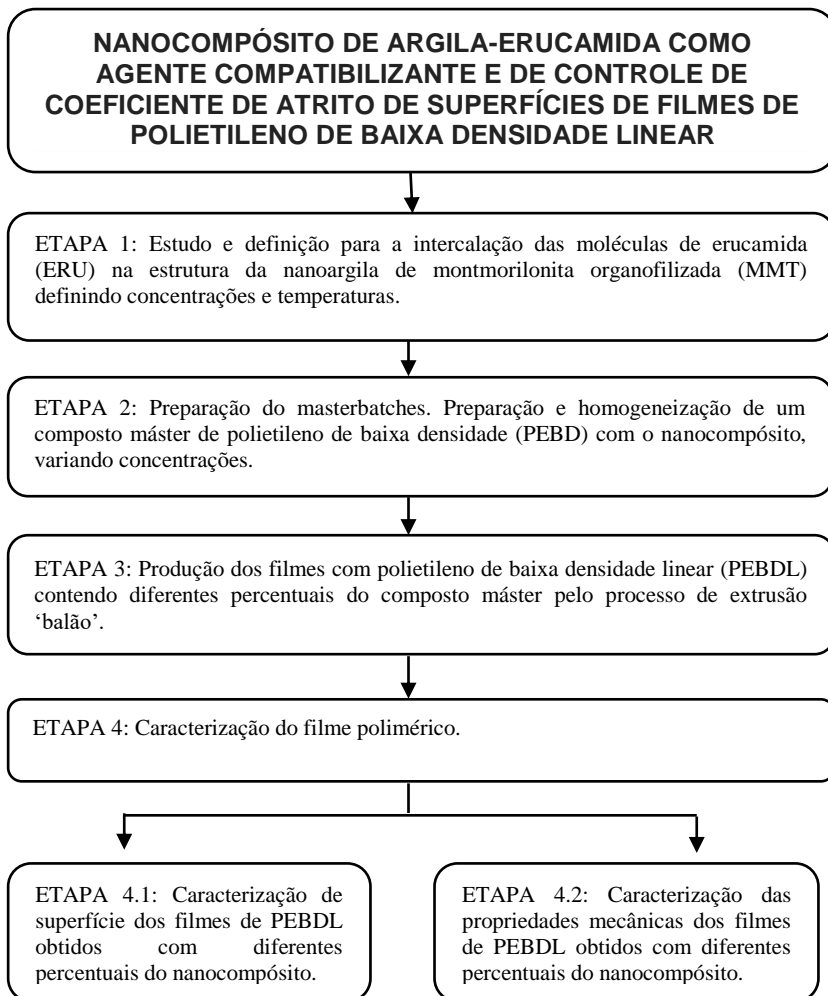
Para Tadmor e Gogos (2006), pode-se incrementar a dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades dos nanocompósitos através da adição de agentes compatibilizantes e co-intercalantes. Alves et al. (2013) utilizaram em seu trabalho erucamida como co-intercalante,

constatando que estas moléculas promovem o aumento significativo dos níveis de intercalação em relação aos compósitos preparados por métodos convencionais. Os autores destacaram ainda que, com baixos percentuais, as moléculas de erucamida permanecem “aprisionadas” no interior da argila, não migrando para a superfície do compósito. Esta constatação reforça a possibilidade de intercalar as moléculas de erucamidas nas lamelas das partículas de montmorilonita e controlar sua taxa de migração através das matrizes poliméricas. As nanoargilas modificadas com processos de intercalação são materiais que já são muito empregados na composição dos produtos poliméricos. Da mesma forma, as moléculas de erucamidas são muito empregadas para a definição dos coeficientes de fricção, embora sem o controle da cinética dos mecanismos de migração. Assim, a possibilidade de intercalação de moléculas de erucamidas em partículas de nanoargila é eminente e a aplicação destes nanocompósitos para a definição e controle dos valores de COF pode ser uma alternativa e oportunidade de se estabelecer um novo método de definição dos valores de COF com uniformidade ao longo das superfícies e ajustados com o fator tempo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi organizado em 4 etapas para seu desenvolvimento e conclusão, conforme ilustrado no fluxograma 1:

Fluxograma 1 – Detalhamento do trabalho



5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram Erucamida industrial com 99% de pureza (CRODA), Montmorilonita - Cloisite 20A (Bun Tech), Polietileno de Baixa densidade PEBD (Braskem) e Polietileno de Baixa densidade Linear PEBDL (Braskem).

5.2 ETAPA 1: PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE ERUCAMIDA (ERU) E NANOARGILA DE MONTMORILONITA (MMT).

Nesta etapa foram preparados os nanocompósitos através do método de intercalação no estado fundido das moléculas de erucamida com a nanoargila montmorilonita (20A) já organofilizada sem causar danos estruturais na molécula. As diferentes composições e temperaturas para as misturas foram estudadas e definidas seguindo um planejamento fatorial completo com triplicada no ponto central. Os procedimentos de intercalação foram realizados em um Becker de vidro com diferentes temperaturas e agitação mecânica controladas conforme indicado na Tabela 4. Foram definidas as temperaturas de 80°C como sendo a mínima temperatura por ser a mais próxima do ponto de fusão da erucamida, e as temperaturas de 90°C e 100°C foram definidas como as máximas a fim de não degradar a erucamida.

Tabela 4 Formulações e temperaturas com base no planejamento fatorial 2² com três pontos centrais.

Amostras	Quantidade Argila Cloisite 20A	Temperatura
1	5%	80°C
2	5%	100°C
3	10%	90°C (1)
4	10%	90°C (2)
5	10%	90°C (3)
6	15%	80°C
7	15%	100°C

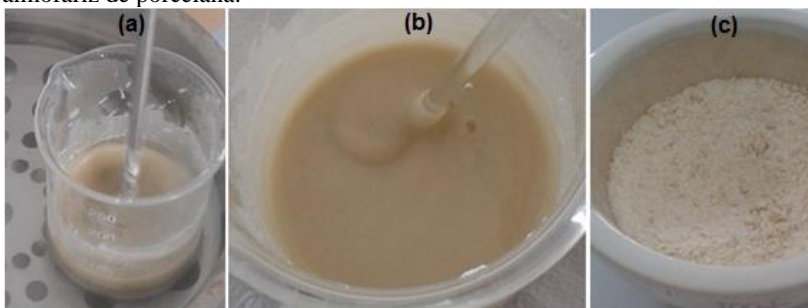
Fonte: a autora (2016).

Para cada amostra foram aquecidos 200 g (em peso) de erucamida em um Becker de vidro em um banho Maria entre as temperaturas de 79±°C para sua fusão completa. Após atingir a

temperatura de fusão a erucamida, já no seu estado fundido, permaneceu com seu aquecimento controlado em 80 °C para a amostra 1 e 6, 90 °C para as amostras 3, 4 e 5 e 100 °C para as amostras 2 e 7. Ao atingir as respectivas temperaturas desejadas foram mantidas constantes, e, com auxílio de um agitador mecânico foi adicionado 5% de nanoargila (20A) nas amostras 1 e 2, 10% (20A) nas amostras 3, 4 e 5 e 15% (20A) nas amostras 6 e 7. Em seguida, essas misturas permaneceram em agitação por 60 min em 50 rpm, visando uma melhor homogeneização conforme ilustra a figura 20 (a) e (b).

Após os 60 min de agitação, as amostras permaneceram em repouso até atingir temperatura ambiente (+/- 25 °C). Posteriormente, as amostras foram desaglomeradas em um almofariz de porcelana, como mostrado na Figura 29(c).

Figura 19 Imagens do nanocompósito erucamida / nanoargila, onde: (a) sistema em agitação mecânica; (b) solução no meio reacional após 60 min (c) nanocompósito após atingir temperatura ambiente e ser desaglomerado em almofariz de porcelana.



Fonte: a autora (2016).

Na próxima etapa, com às misturas já desaglomeradas foram caracterizadas por difração de raio X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para avaliar os aspectos morfológicos como: possível intercalação da nanoargila com erucamida, alteração na integridade estrutural da erucamida e do nanocompósito.

5.2.1 Difração de Raio X (DRX)

A fim de verificar a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas a difração de raio X foi utilizada para determinar a distância interplanar (d_{001}) ou espaçamento basal das camadas da nanoargila. Foi

utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com varredura 2θ no intervalo de valores de 2 a 10, com radiação $\text{CuK}\alpha$ $1,54^\circ \text{ \AA}$, potência no tubo de 40kV e corrente de 25mA. A distância interlamelar foi calculada a partir do pico máximo característico da nanoargila que foram detectados a baixo ângulo em 2θ de 2° a 10° , empregando a lei de Bragg (ALBERS,2002)

$$d = \frac{\lambda.n}{2.\text{sen}\theta} \quad (6)$$

onde d é a distância entre os planos de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo da difração e n é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

5.2.2 Calorimetria Diferencial De Varredura (DSC)

As partículas de erucamida-nanoargila, ou seja, os nanocompósitos (ERU-MMT) foram submetidas a análises térmicas com a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A partir dos termogramas foi possível determinar as temperaturas de fusão e de cristalização do PEBD e PEBDL e verificar o efeito dos aditivos de ERU-MMT adicionados.

O equipamento utilizado foi um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) marca Shimadzu DSC-60. Cada amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de $10^\circ \text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta faixa por 3 min para eliminar a história térmica da amostra, seguindo com um programa de aquecimento até 200°C e resfriamento até temperatura ambiente a uma taxa de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ (ASTM E793 E ASTM E794).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os aspectos morfológicos das nanopartículas (nanocompósitos) foram avaliados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (FEI TECNAI G² F20 HRTEM). Foi possível avaliar a dispersão e a distribuição da nanoargila no aditivo deslizante erucamida.

Vários estudos, incluindo o de ZAINUDDIN et al. (2009), reportam a utilização desta técnica como complementação à DRX, pois permite uma avaliação qualitativa da estrutura interna e da distribuição espacial de fases diferentes através de uma visualização direta da amostra. Baseia-se nos espalhamentos elásticos e inelásticos originados pelas interações entre o feixe de elétrons e a matéria. Estes espalhamentos ocorrem devido às diferentes densidades dentro da

amostra ou às diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. A diferença de número atômico entre os componentes das argilas (Si, O e Al) e dos polímeros (basicamente C e H) origina contraste na imagem, possibilitando a visualização da morfologia, até mesmo sem o auxílio de técnicas de tingimento para contraste.

5.3 ETAPA 2: PREPARAÇÃO DO MASTERBATCHES.

Nessa etapa, os nanocompósitos de erucamida- nanoargila foram incorporadas em polietileno de baixa densidade (PEBD) por extrusão monorosca para a sua dispersão.

O processamento das misturas foi realizado pela técnica de intercalação do estado fundido.

Utilizou-se uma extrusora monorosca com perfil de temperatura nas quatro zonas de aquecimento, 180 °C/ 170 °C / 160 °C / 145 °C respectivamente.

Foram preparados os compostos (masterbatch) de PEBD/MMT-EU aplicando as nanoargilas intercaladas com erucamidas (PEBD/MMT-EUs), ou seja, os nanocompósitos. Foram obtidos grãos (pellets) que constituíram uma mistura homogênea denominada por composto (masterbatch) de PEBD/MMT-EU, com concentração fixa de 1% de erucamida em todos os masterbatch variando somente a nanoargila.

O método de preparação do composto máster é muito comum nas indústrias, onde visa colocar a concentração máxima de erucamida desde que seja possível a boa dispersão e que não prejudique o processo no polímero veículo, que nesse caso é o PEBD. O percentual de 1% (em peso) foi utilizado na preparação dos másters e tomado como limite máximo, pois acima desse valor a erucamida com seu efeito deslizando prejudica o processo de extrusão, alterando muito a viscosidade do polímero, dificultando seu processamento.

5.4 ETAPA 3: PRODUÇÃO DOS FILMES.

Nesse processo o material é extrudado verticalmente através de uma matriz com forma de um anel, onde um jato de ar soprado constantemente expande o material formando um balão. Rolos localizados acima da matriz achatam o filme, que posteriormente é bobinado.

Os filmes de PEBDL foram produzidos com a aditivação do composto máster PEBD/MMT-EUs no processo de extrusão “balão”.

A extrusora utilizada foi uma tubular monorosca do tipo ‘balão’ da marca Oryzon com 7 zonas de aquecimento, sendo utilizadas as respectivas temperaturas 185/185/185/185/185/190/205 °C em uma rotação de 93 rpm (Figura 20).

Figura 20 - Sistema de extrusão do tipo ‘balão’ utilizado para a produção dos filmes de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Sistema cedido pelo Laboratório de Polímeros da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL).



Fonte: a autora (2016).

Para a produção dos filmes de polietileno de baixa densidade linear foi fixado um percentual de erucamida para a aditivação do filme polimérico. De acordo com a literatura foi possível estabelecer o valor médio de 2500 ppm (0,25% em peso) de erucamida que deve ser adicionado no filme para obter baixos valores de COF. Com base nesses valores, além dos filmes com 0,25%, foram produzidos filmes com 1250 ppm (0,125% em peso) e com 625 ppm (0,0625% em peso).

A tabela 5 mostra as quantidades adicionadas de máster no PEBDL, com a restrição de manter a mesma quantidade de erucamida no filme polimérico.

Tabela 5 - Filmes com diferentes concentrações dos nanocompósitos erucamida/nanoargila.

Amostras	PEBDL (g)	Master (PEBD/ERU/20A)	Erucamida (g)	Nanoargila 20A (g)
0	299,25	75 g ERU	75	0
1	299,25	80 g PEBD/ERU/20 A (5%)	75	5
2	299,25	80 g PEBD/ERU/20 A (5%)	75	5
3	299,25	85 g PEBD/ERU/20 A (10%)	75	10
4	299,25	85 g PEBD/ERU/20 A (10%)	75	10
5	299,25	85 g PEBD/ERU/20 A (10%)	75	10
6	299,25	90 g PEBD/ERU/20 A (15%)	75	15
7	299,25	90 g PEBD/ERU/20 A (15%)	75	15
8	299,25	75 g 20 ^a	0	75

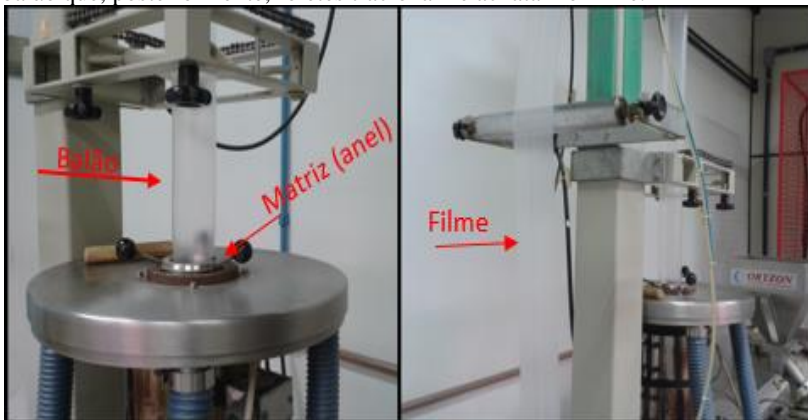
Fonte: a autora (2016).

Foram produzidos 300 g de cada concentração, podendo-se verificar que a amostra 0 contém 299,25 g de PEBDL e 75 g de erucamida pura. Já as amostras 1 e 2 apresentam 299,25 g de PEBDL e 80 g do máster (com 1% de nanocompósitos). As amostras 3, 4 e 5 contém a mesma quantidade de PEBDL com 85 g do máster. As amostras 6 e 7 apresentam 90 g de máster. Por fim, a amostra 8 contém 299,25g de PEBDL e 75g de nanoargila (20A).

Com o interesse em avaliar a influência da nanoargila na matriz polimérica, foi fixado o percentual de erucamida igual para todas amostras. Porém, foram usados como referência amostras de PEBDL virgem e PEBDL com erucamida e PEBDL com nanoargila para avaliar o impacto destes componentes nas propriedades finais dos filmes. A Figura 21 apresenta os detalhes do sistema de extrusão balão através de uma matriz com forma de um anel.

Os filmes foram submetidos à caracterização com a finalidade de avaliar o efeito da concentração de erucamida e nanoargila na capacidade de migração dos nanocompósitos (MMT-ERU) ou das moléculas de erucamidas para a superfície e em conjunto a compatibilização dos nanocompósitos com o PEBDL.

Figura 21 - Detalhe do sistema de extrusão através de uma matriz com forma de um anel, onde o ar soprado constantemente expande o material, formando um balão que, posteriormente, roletes tracionam e achatam o filme.



Fonte: a autora (2016)

5.5 ETAPA 4: CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO.

5.5.1 Coeficiente de Fricção

Essa análise indica se o filme utilizado na embalagem apresenta facilidade de deslizamento. Os Coeficientes de Fricção (COF) dos filmes foram determinados conforme ASTM D1894 - *Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting*.

Para efetuar o ensaio de determinação do coeficiente de atrito foram cortados três provetes (amostra do filme) para cada um dos lados do filme, exterior e interior. Para cada teste cortou-se o material para revestir o plano horizontal, com as dimensões de 130mm x 320 mm, bem como material para revestir o bloco, com dimensões de 110 mm x 170 mm . Os provetes foram cortados sempre no sentido da extrusão. O bloco foi colocado sobre o plano horizontal de modo que o fio fique completamente esticado, sem folga e paralelo ao deslocamento, tal qual se pode ver na figura 22.

Figura 22 - Ensaio de determinação do coeficiente de atrito. Equipamento cedido e utilizado na Empresa Canguru Embalagens.



Fonte: a autora (2016).

Para essa análise foi utilizado o medidor de COF de bancada, modelo COF03 do fabricante DSM, cedido pela Empresa Canguru Embalagens.

As análises de COF foram realizadas nas primeiras 2 h após a extrusão, os COF foram medidos num intervalo de 30 min. Após completar 2 h, as amostras passaram a ser avaliadas num intervalo de 2 h até completar o período de 24 h.

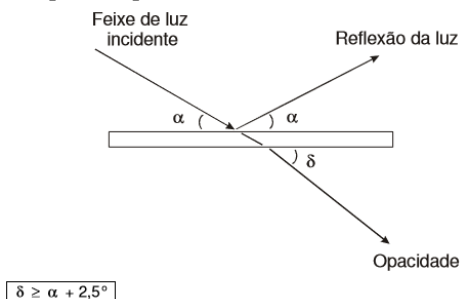
5.5.2 Brilho e Opacidade

Brilho e opacidade de um material polimérico não estão diretamente relacionados com a estrutura química ou massa molecular, mas são determinados pela morfologia do polímero. Opacidade está relacionada com as propriedades morfológicas, enquanto o brilho com as propriedades superficiais, que produzem a refletância especular e a refletância atenuada.

Brilho não tem unidade de medida específica. Expressa sua capacidade em refletir a luz incidente. Equipamentos medem o brilho especular, que é a porcentagem de luz incidente a um determinado ângulo e refletida em um mesmo ângulo (ângulo incidência = ângulo de reflexão), como mostra a figura 24. É utilizado UB como sendo a Unidade de Brilho. A análise de brilho pode ser realizada a 20° (para filmes de alto brilho), a 45° (para filmes de médio brilho) e a 60° (para filmes de baixo brilho). Normalmente para filmes plásticos é utilizada a análise de brilho a 45° e a norma utilizada é a ASTM D2457-2013.

Opacidade é definida como o valor de transmissão de luz obtido quando se mede apenas o feixe de luz transmitido, que sofre uma dispersão superior a $2,5^\circ$ em relação à direção do feixe de luz incidente, conforme figura 23.

Figura 23 - Representação esquemática dos efeitos que ocorrem com um feixe de luz ao incidir sobre a superfície plana.



Fonte: PEACOCK, A. J. (2000).

O ensaio de brilho foi realizado conforme ASTM D2457, onde o resultado é a média aritmética de 10 medidas de brilho 45° pelo brilhômetro Micro Gloss 45° da BYK-Gardner, mostrado na Figura 25. As amostras possuem dimensão de 30 x 10 cm e o resultado obtido é

apresentado em percentual relativo a um espelho perfeito, cujo valor é 100%.

O ensaio opacidade foi realizado conforme ASTM D1003, onde o resultado é a média aritmética de 10 medidas de opacidade pelo opacímetro Haze-Gard Plus da BYK-Gardner, e o resultado obtido é expresso em percentual.

5.5.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia dos filmes em função da migração e deposição das nanoargilas na superfície dos filmes.

A morfologia dos filmes foi avaliada por AFM utilizando um equipamento da marca Shimadzu SPM 9700. O modo utilizado para a análise das superfícies dos filmes foi o modo dinâmico. As imagens foram obtidas em uma área de varredura de 5 μm^2 .

5.5.4 Caracterização das Propriedades Mecânicas.

Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória, pois estão associadas com o desempenho mecânico desses materiais nos equipamentos de conversão, nas máquinas de acondicionamento e frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição. Em filmes flexíveis monocamadas, as propriedades mecânicas dependem da espessura, das características inerentes dos materiais e do processo de fabricação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As propriedades mecânicas avaliadas nos testes mecânicos de tensão/deformação são:

- força máxima de ruptura (F), que se refere a força máxima suportada pelo filme, sob as condições de ensaio que depende da velocidade de deformação aplicada.
- Alongamento na ruptura (ϵ), que informa sobre a capacidade de alongamento no filme.

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D882. Foram analisados três corpos de prova para cada direção (DT e DM). Os filmes foram presos, verticalmente, em duas extremidades, nas garras da máquina universal de ensaios mecânicos, como mostrado na Figura 24. Os corpos de prova foram tracionados a uma taxa constante de 500

mm/min e os resultados de alongamento e força máxima, foram obtidas para cada amostra.

Figura 24 - Máquina universal de ensaios mecânicos - EMIC



Fonte: a autora (2016).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

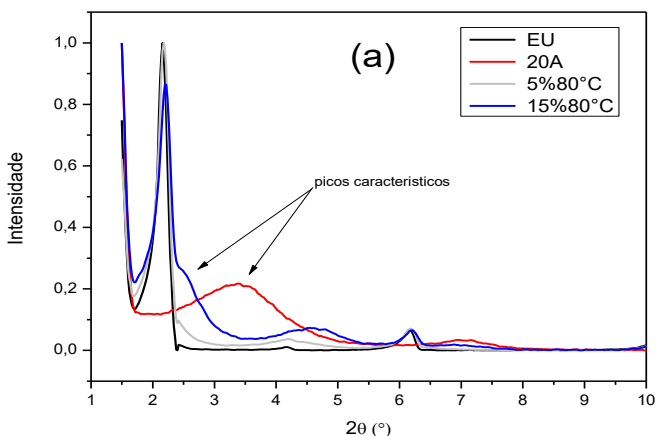
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

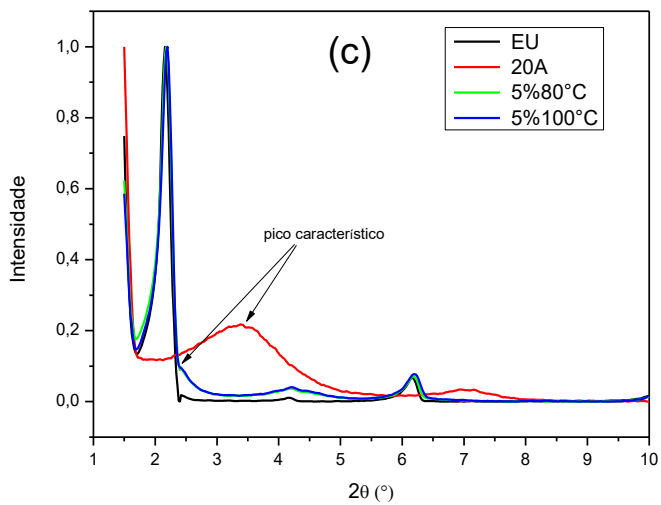
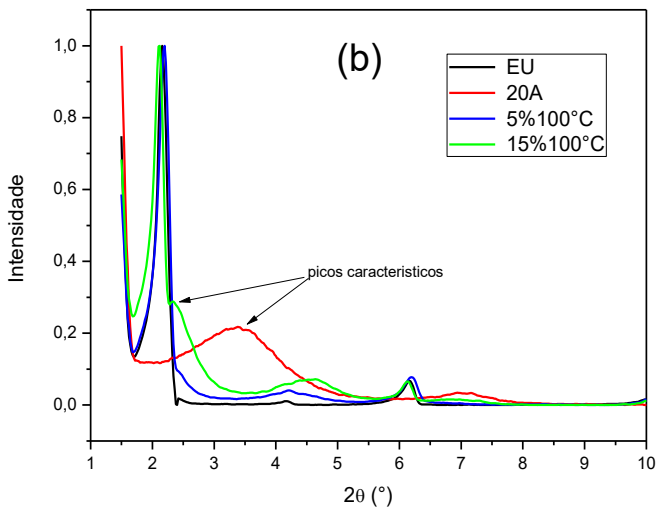
6.1.1 Difração de Raios X (DRX)

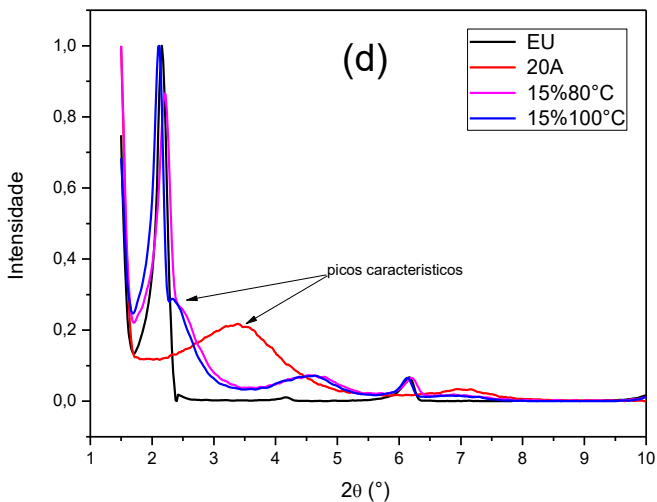
A ocorrência de intercalação ou de esfoliação em nanoargilas é estudada com a técnica de difração de raios-x. Havendo a intercalação de moléculas de erucamida nas nanoargilas, as lamelas das nanopartículas poderão ser afastadas e o seu espaçamento lamelar aumentar. As variações, bem como o tamanho lamelar, poderão ser avaliadas a partir dos difratogramas característicos da nanoargila, com a avaliação do pico característico da argila (d_{001}) (ALVES et al., 2013 e NUNES et al., 2016)

A Figura 25 apresenta os difratogramas obtidos para a nanoargila pura, para a erucamida e para as misturas de erucamida e nanoargila obtidas com diferentes temperaturas e diferentes percentuais de nanoargila.

Figura 25 - Difratogramas para os nanocompósitos obtidos com o processo de intercalação entre a erucamida e a nanoargila com diferentes condições de temperatura e de percentuais de nanoargila: (a) efeito do percentual para a temperatura de 80 °C, (b) Efeito do percentual para a temperatura de 100°C; (c) efeito da temperatura para o percentual de nanoargila de 5%; e (d) efeito da temperatura para o percentual de nanoargila de 15%.







Fonte: a autora (2016).

A nanoargila montmorilonita apresenta um pico de difração característico em 2θ em $3,3^\circ$, que está associado com a difração ocorrida no seu espaçamento basal (distância interplanar das camadas da argila). A partir da aplicação da lei de Bragg, foi determinado o valor de 2.61 nm para este espaçamento.

A Figura 25 (a) mostra o efeito da variação do percentual de nanoargila para os processos de intercalação realizados a 80°C . É notório que após o processo de mistura ocorre o deslocamento do pico característico da nanoargila para ângulos menores, o que indica o aumento do espaçamento basal da nanoargila e comprova a sua intercalação com as moléculas de erucamidas. O aumento do percentual de nanoargila de 5% para 15% apenas torna mais evidente a magnitude do pico característico da nanoargila, pois a quantidade de nanoargila intercalada no nanocompósito é maior. Observação similar pode ser realizada quando o processo é realizado com temperaturas de 100°C e com diferentes percentuais de nanoargila (Figura 25(b)). Os difratogramas apresentados nas Figuras 25 (c) e 25 (d) comprovam que o efeito da temperatura no processo de intercalação não teve efeito significativo, mesmo apresentando um aumento no espaçamento basal com o aumento da temperatura.

Os difratogramas de raios-x comprovam a intercalação da nanoargila com moléculas de erucamidas. O pico característico da nanoargila apresentou um deslocamento significativo e para ângulos menores, o que indica que ocorreu um afastamento dos planos basais da nanoargila e sugere a formação do nanocompósito erucamida-nanoargila. Estes resultados estão de acordo com trabalhos realizados por Alexandre e Dubois (2000) e Kim e White (2006) que obtiveram a intercalação de nanoargilas com erucamida durante o processamento do composto. As análises de DRX mostram também que após o processo de intercalação, a integridade das estruturas da nanoargila e da erucamida são mantidas, pois os picos de difração obtidos para o nanocompósito são bem definidos e característicos dos seus elementos constituintes (erucamida e nanoargila).

A tabela 6 apresenta os valores dos ângulos dos difratogramas calculados a partir da Lei de Bragg para os picos de difração característicos e as distâncias interplanares determinadas para o nanocompósito após os processos de misturas.

Tabela 6 - Distâncias basais da Argila 20A quando submetidas as misturas com Erucamida

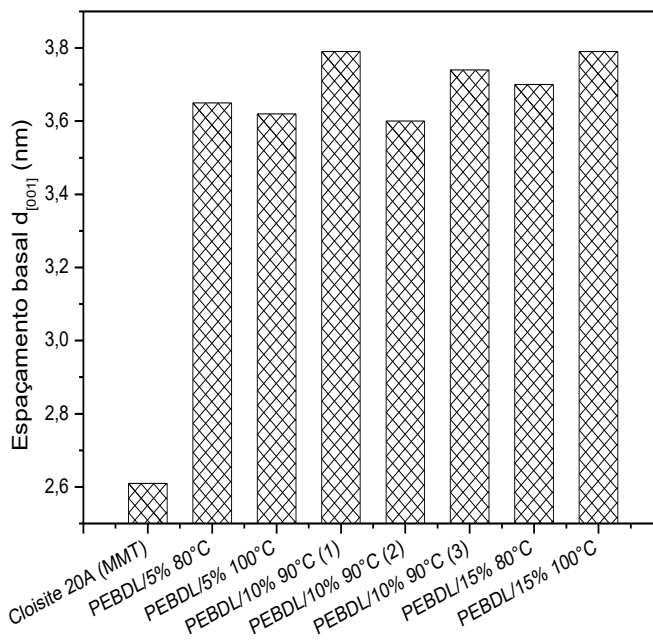
<i>Amostras</i>	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(nm)^*$
MMT (20A)	3,38	2,61
5% 80°C	2,42	3,65
15% 80°C	2,44	3,62
10% 90°C (1)	2,33	3,79
10% 90°C (2)	2,45	3,60
10% 90°C (3)	2,36	3,74
5% 100°C	2,39	3,70
15% 100°C	2,33	3,79

Fonte: a autora (2016).

É evidente que o pico característico da nanoargila pura sofre um deslocamento considerável no ângulo de difração de $3,38^{\circ}$ para um valor

médio de 2,42, uma redução de 29 %, e o aumento da distância média dos planos basais de 2,61 nm para 3,65 nm, um aumento de 41 % (Figura 26). O deslocamento para valores menores, associado com aumento do espaçamento basal, são informações importantes que constata a eficiência do processo de intercalação da erucamida na nanoargila.

Figura 26 - Relação entre os espaçamentos basais em função da composição



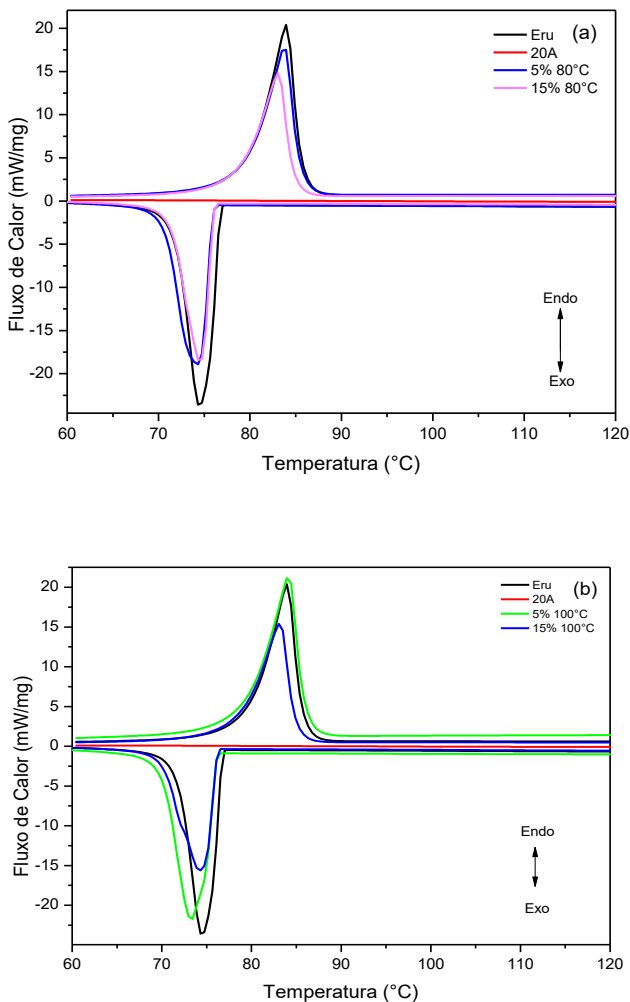
Fonte: a autora (2016).

6.1.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A partir da técnica de DSC foi analisado o efeito do percentual de nanoargila e da temperatura de processamento na temperatura de fusão e de cristalização e na entalpia de fusão e de cristalização do nanocompósito erucamida-nanoargila. Na Figura 27 são apresentados os termogramas obtidos para a erucamida e para a

nanoargila pura e para as misturas com 5% e 15% de nanoargila processadas com temperatura de 80 °C e com 100 °C respectivamente.

Figura 27 Termogramas de DSC obtidos para a erucamida e nanoargila puras e para as misturas com 5% e 15% de nanoargila processadas com temperatura (a) 80°C e (b) 100°C.



Fonte: a autora (2016).

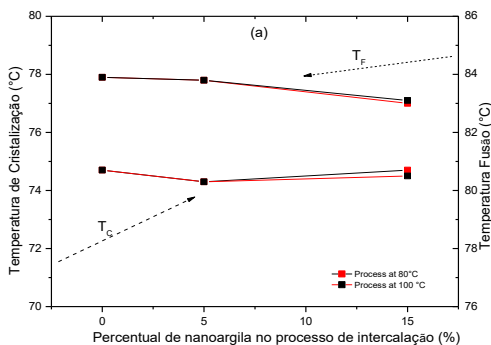
Os termogramas indicam que no intervalo de temperatura adotado para o processo de intercalação, a nanoargila não sofre degradações e nem transformações de primeira ordem, ou seja, não sofre transições de fusão e de cristalização e também sua integridade estrutural é mantida.

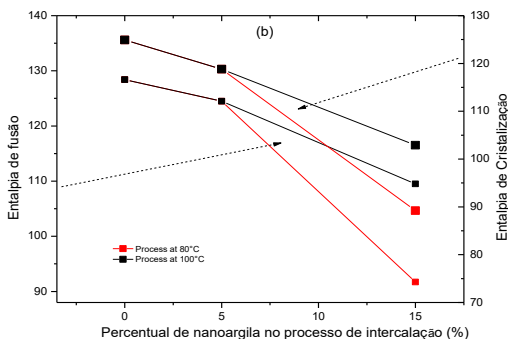
A erucamida pura é cristalina e tem a temperatura média de fusão de 83,8 °C e a temperatura média de cristalização de 74,5 °C. No intervalo de temperaturas adotado para o processo de intercalação também mantém sua integridade estrutural.

Os resultados de DSC revelam mudanças na temperatura de fusão e na temperatura de cristalização da mistura, bem como nos valores de entalpia da fusão e na entalpia de cristalização. Estas mudanças são indicadores de que houve alteração na estrutura cristalina do composto.

A Figura 28(a) apresenta os valores de temperaturas de cristalização e de fusão obtidas a partir dos termogramas de DSC. A diferença entre as temperaturas de fusão e de cristalização podem indicar a diferença estrutural dos cristais ou a presença de defeitos cristalinos ou ainda o aumento da espessura lamelar da nanoargila (CHENG et al. 2012).

Figura 28 (a) valores de temperatura de cristalização e de fusão e (b) valores de entalpia de cristalização e de fusão em função do percentual de nanoargila no nanocompósito MMT-ERU e da temperatura de processo de intercalação.





Fonte: a autora (2016).

Os resultados indicam que há pequenas mudanças nos valores de temperatura de fusão e de cristalização da erucamida. A temperatura de fusão tem um pequeno decréscimo de 84 °C para 83 °C e é independente das condições de tratamento. Esta variação na temperatura de fusão pode estar associada com mudanças da estrutura das fases cristalinas das moléculas de erucamida. Cristais com diferentes cristalitos de erucamida podem estar sendo formados em função da presença das nanopartículas de argila.

A redução da temperatura de fusão está diretamente associada com a energia necessária para a desorganização dos cristalitos (BAUMER, LEITE e BECKER, 2014). É um forte indicativo de que os cristais de erucamida formados com a presença de nanoargila podem ter espaçamentos intermoleculares maiores e menores valores de energia de ligação intermolecular. Este efeito pode ser interpretado como um efeito negativo na cristalização da erucamida pela nanoargila.

Os valores de entalpia de cristalização e de fusão são alterados, conforme pode-se verificar na Figura 28(b). Com o aumento do percentual de nanoargila as entalpias são reduzidas, sugerindo menor organização e orientação molecular diminuindo, portanto o grau de cristalinidade.

Estas características indicam interação física entre a erucamida e as partículas de nanoargila. As mudanças das temperaturas de fusão e de cristalização da erucamida, bem como as mudanças nos valores da entalpia, são fortes indicadores de que as nanopartículas de argila estão interagindo com as moléculas de erucamida e mudando as suas características de cristalização.

As análises de DSC contribuem para a tese de que o nanocompósito MMT-ERU é constituído de regiões contendo apenas moléculas de erucamidas e contendo moléculas de erucamida intercaladas nas nanopartículas de argila. Ou seja, esse nanocompósito está reduzindo a quantidade de fase cristalina de erucamida pura. Na sequência, foi analisada a incorporação do nanocompósito no comportamento do PEBDL, onde observou-se que o nanocompósito é compatível com o polímero, favorecendo a compatibilização das duas fases de erucamida com a do polietileno de baixa densidade linear. A presença do nanocompósito está reduzindo as fases cristalinas de erucamida pura e do PEBDL e, ao mesmo tempo, a nanoargila está compatibilizando com uma melhor eficiência essas duas fases dos materiais puros quando comparados com a erucamida pura.

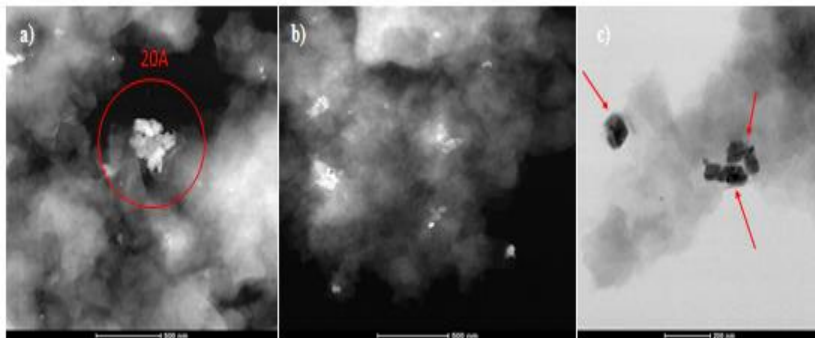
Os resultados de DRX associados com os resultados de DSC são indicadores de que as moléculas de erucamida intercalam nos espaçamentos interlamelares da nanoargila. Mostram que este processo é independente da temperatura do processo de intercalação e do percentual de nanoargila acrescentado no processo.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Conforme já apresentado, os resultados de raios x mostraram que ocorreu intercalação das nanoargilas por partículas de erucamida (SILVANO et al.2017).

As micrografias obtidas pela análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os nanocompósitos ERU-MMT 15% estão apresentadas na Figura 29, e permitiram a observação das diferentes fases. As imagens como apresentada na Fig. 29(a) mostram que a estrutura apresenta partículas de nanoargila dispersas na erucamida na forma de aglomerados. Também foram observados uma distribuição da nanoargila ao longo da erucamida Fig. 29 (b), houve um encapsulamento de nanopartículas de montmorilonita pela erucamida. Foram observadas algumas regiões mais escuras, como as destacadas na Figura 29 (c), indicando a presença dos aglomerados de nanoargila. De acordo com Wilson et al. (2011) e Passador et al. (2013) quanto maior o teor da carga inorgânica utilizada, mais visíveis e maiores os aglomerados observados na matriz polimérica.

Figura 29 - Micrografias obtidas por MET: Amostra-nanocompósito ERU-MMT15%.



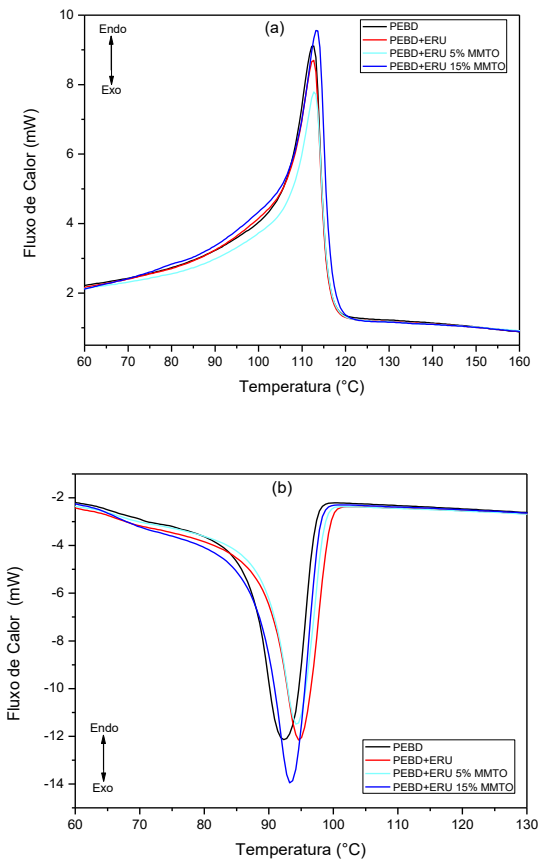
Fonte: a autora (2017).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO MASTERBATCH

As curvas dos ciclos de aquecimento e resfriamento de calorimetria diferencial de varredura obtidas para o composto masterbatch estão apresentadas na Figura 30. Compostos masterbatch são concentrados de polietileno de baixa densidade com adição de 1 % erucamida, valor esse fixado para todas as amostras, com objeto de variar somente a quantidade de nanoargila na matriz polimérica.

As curvas de DSC referente ao composto masterbatch indicaram que, no intervalo de temperatura adotado para o processo de preparação, as amostras não sofreram degradações e nem transformações de primeira ordem, ou seja, sua integridade estrutural foi mantida. Na Fig. 30(a) as curvas de DSC no aquecimento, apresentaram valores de temperatura de fusão para o PEBD puro, de $\pm 112,5^{\circ}\text{C}$ e para as amostras contendo os nanocompósitos os valores médios foram de $\pm 113,04^{\circ}\text{C}$, valores que permaneceram praticamente inalterados quando adicionados os nanocompósitos. A Fig. 30(b) apresenta as curvas de resfriamento (cristalização), que demonstram uma pequena redução no valor da temperatura de cristalização quando adicionado o nanocompósito ao PEBD.

Figura 30 - Termogramas de DSC obtidos para os másters de PEBD puro, PEBD com erucamida, PEBD com os nanocompósitos com 5% e 15% de nanoargila.



Fonte: a autora (2016).

A tendência de redução na cristalização observado nos resultados da análise pode estar relacionado ao efeito de super-resfriamento, que diminui com adição de nanocompósito, gerando um ganho no processo por redução na variabilidade do grau de cristalinidade. Informação de acordo com o processo observado na fabricação dos filmes, onde verificou-se a estabilização do balão na extrusora, ou seja, os polímeros com adição do nanocompósito

apresentaram maior facilidade de ajuste do balão, melhorando o escoamento e contribuindo para o fluxo do processo de extrusão.

De acordo os resultados apresentados na Tabela 2 os valores de entalpia de fusão para PEBD puro é de 91,00(J/g) e quando adicionado erucamida o valor diminui para 85,08(J/g), pois a erucamida pura dificulta a orientação das moléculas de PEBD. A erucamida pura provavelmente se localiza entre as moléculas de PEBD e aumenta o espaçamento médio intermolecular e reduz o grau de cristalinidade. Quando se adiciona 5% do nanoargila é possível observar que a entalpia de fusão aumenta para 87,56 (J/g), indicando maior compatibilidade entre o nanocompósito e o PEBD em relação a erucamida pura. A interação favorável faz com que aumente novamente capacidade de organização do PEBD e, conseqüentemente, o grau de cristalinidade. Na amostra com 15% de nanoargila, é possível observar que o valor de entalpia de fusão é de $\Delta H_f = 92,67$ (J/g), ou seja, maior que o PEBD puro, com $\Delta H_f = 91,00$ (J/g).

Tabela 7 – Dados de Temperatura de fusão e cristalização obtidos pelas curvas de aquecimento e resfriamento da análise por DSC.

Amostras Master	PEBD g	ERU+MMT g	ERU g	MMT g	Tf °C	Tc °C	ΔH_f J/g	ΔH_c J/g
PEBD	99,00	--	--	--	112,54	92,30	91,00	90,47
PEBD + ERU	99,00	--	1,0	--	112,70	94,67	85,08	80,43
PEBD+ ERU/5% MMT	99,00	1,05	1,0	0,052	113,06	94,14	87,56	90,32
PEBD+ ERU/10% MMT	99,00	1,14	1,0	0,114	112,85	93,83	90,30	98,75
PEBD+ ERU/15% MMT	99,00	1,20	1,0	0,180	113,21	93,76	92,67	100,62

Fonte: a autora (2016).

Avaliando a entalpia de cristalização para o PEBD puro o valor indicado é de 90,47 (J/g), quando adicionado erucamida esse valor reduz para 80,43. Porém com a adição de nanocompósito os valores de entalpia de cristalização voltam a aumentar, apresentando valores de 90,32 (J/g) para amostras com 5% de nanoargila, 98,75 e 100,62 (J/g) para as amostras com 10 e 15% de nanoargila respectivamente. Com esses dados fica evidente que com o aumento de nanocompósito ocorre o aumento do grau de cristalinidade.

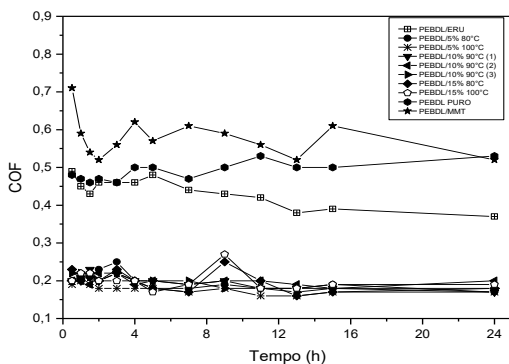
Portanto, a incorporação do nanocompósito na matriz de PEBD auxilia a compatibilização das fases de erucamida pura e de PEBD e proporciona maior grau de cristalinidade do composto polimérico.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO

6.3.1 Coeficiente de Fricção (COF)

Na Figura 31 são apresentados os valores de COF em função do tempo para filmes de PEBDL produzidos com a massa de erucamida de 2500 ppm (0,25%). De acordo com PIVA (2014) para aplicações como embalagens flexíveis para arroz, massas, fraldas, absorventes, etc, são exigidos níveis de COF baixos, geralmente entre 0,10 e 0,30.

Figura 31 - Coeficiente de Fricção (COF) para todas as composições com 2500ppm de erucamida.



Fonte: a autora (2016).

Observa-se na Figura 31 que no polímero puro o valor inicial do COF foi de 0,48 e após 24 h aumentou para 0,53. Esta mudança ocorre devido ao relaxamento da estrutura cristalina do PEBDL que proporciona maior coeficiente de fricção na superfície do filme (CANEVAROLO, 2006). Com a incorporação apenas da erucamida no PEBDL (PEBDL/ERU) o valor do COF inicial é de 0,45 e reduziu com o aumento do tempo para valores próximos a 0,37. Conforme esperado devido ao efeito deslizante da erucamida (HAR-EVEN, BROWN, e MELETIS, (2015). A difusão da erucamida para a superfície é dependente do tempo, logo o COF na superfície do filme é alterado consideravelmente com o tempo, atingindo valores menores após 24 h.

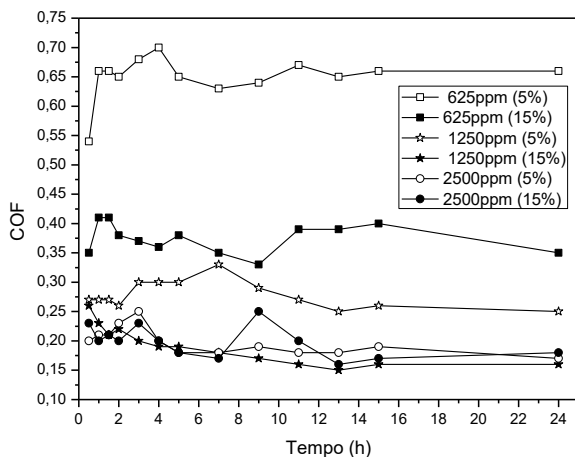
SHULER, JANORKAR e HIRT (2004) e HAR-EVEN, BROWN e MELETIS, (2015) indicaram que após 24 horas ocorre a estabilização do COF devido a erucamida entrar em equilíbrio, já que fatores como: cristalinidade, tipo, teor do agente deslizante, e presença de outros aditivos interferem na estabilização do COF. Para Piva (2014), a estabilização do COF ocorreu após 12 horas do processamento, segundo seus estudos essas variações se devem a formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, servindo de barreira física para a migração dos compostos, dificultando sua chegada à superfície do filme, sendo necessário mais tempo para que ocorra a redução do coeficiente de fricção.

Avaliando a amostra de PEBDL apenas com nanoargila é possível verificar que o COF inicial é de 0,7, após 2 horas apresenta redução para valores próximos de 0,5, e se mantém com poucas variações até as 24 horas.

Com a incorporação da nanoargila intercalada com erucamida no PEBDL os filmes apresentaram valores muito inferiores de COF durante todo o período de 24 horas. Com a adição do nanocompósito de 2500 ppm de nanocompósito (MMT-ERU) o valor do COF reduziu para valores próximos a 0,20. Ainda, é possível observar que o valor baixo de COF permaneceu durante as 24 horas com pequenas variações.

A figura 32 apresenta os resultados com quantidades menores de nanocompósitos no filme polimérico, formulações com 625 ppm, 1250 ppm, além da quantidade 2500 ppm.

Figura 32 - Coeficiente de Fricção para concentrações com 625ppm,1250ppm e 2500ppm de nanocompósito nos filmes poliméricos.



Fonte: a autora (2017).

Os resultados indicam que é possível ajustar o coeficiente de atrito com a concentração de nanocompósito e com o percentual de nanoargila usado para a produção do nanocompósito.

Quando adicionado ao polímero 625 ppm de nanocompósito, o coeficiente de fricção passa a ter valores variando de 0,65 para as amostras com nanocompósito de 5% nanoargila e COF na faixa de 0,40 para nanocompósitos com 15% de nanoargila.

Para as amostras com 1250 ppm o coeficiente de fricção apresentou valores aproximados de 0,25 cujo nanocompósito apresenta 15% de nanoargila, porém para as formulações com 5% de nanoargila o COF foi de 0,30.

Quando adicionado 2500 ppm o coeficiente de fricção como comentado anteriormente apresentou valores próximos de 0,20 tanto para as amostras com 5% de nanoargila quanto para as amostras com 15% de nanoargila, ou seja, não apresentou diferença com adição de mais nanoargila ao filme polimérico, porém proporcionou redução e estabilização do COF.

Os resultados mostraram que quando adicionado 1250 ppm com 15% de nanoargila apresentaram COF equivalente as amostras com 2500 ppm. Portanto é possível obter uma formulação ótima, ou seja, o

nanocompósito com 15% de nanoargila pode ser adicionado na quantidade de 1250 ppm ao polímero para obter o valor de COF mínimo, próximo a 0,2.

O COF depende da organização das estruturas moleculares na superfície dos filmes poliméricos e pequenas variações nos seus valores estão associados com pequenas variações de rugosidade ou de distribuições moleculares na superfície. Em tese, é possível afirmar que o nanocompósito MMT-ERU está influenciando na regularidade da superfície dos filmes de PEBDL, tornando-as mais regulares, menos rugosas, e, por isso, reduzindo os valores de COF. Essa redução deve-se, possivelmente, a alguns fatores: i) a presença de um percentual de MMT-ERU na formulação total de erucamida proporciona tamanhos menores de cristalitos das fases puras de erucamida devido a compatibilização com as fases de PEBDL. Com isso, o grau de cristalinidade associado as fases de erucamida é menor na superfície. Sendo menores estes cristalitos maior serão os contornos de interação com a matriz de PEBDL e gerará superfícies mais regulares; ii) sendo menores os tamanhos de cristalitos a homogeneização na superfície de PEBDL será favorecida; logo, a rugosidade será menor e melhor distribuída; iii) as nanoargilas intercaladas serão apolares e, por isso, compatíveis com a matriz de PEBDL, favorecendo a boa distribuição do composto e tornando estável a propriedade, uma vez que o MMT-ERU não será forçado a se transportar pela matriz polimérica devido a diferença de polaridade.

6.3.2 Brilho e Opacidade

Os valores do índice de brilho da superfície dos filmes de PEBDL com diferentes percentuais do nanocompósito MMT-ERU foram determinados após 24 h. Os índices de brilho são bons indicadores de regularidade da superfície, considerando que superfícies mais brilhantes são devido a regularidade da superfície. Superfícies irregulares tendem a refletirem a luz de forma difusa e com isso torná-las menos brilhantes. Os resultados dos índices de brilho para os filmes obtidos com diferentes percentuais de nanoargila estão apresentados na Figura 33.

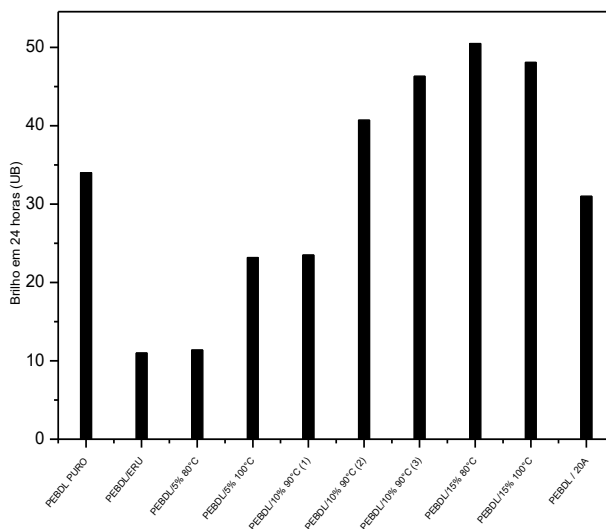
Os resultados mostram que o filme de PEBDL puro tem índice de brilho de 34 unidade de brilho (ub) e o filme de PEBDL aditivado com nanoargila pura um valor de 31 ub. Por sua vez, o filme de PEBDL aditivado com erucamida pura apresenta o valor de 11 ub para a superfície.

Erucamida pura tende a formar fases cristalinas imiscíveis com a matriz de PEBDL. A erucamida tem grupos muito polares que não têm afinidade química com as moléculas de PEBDL. Ao solidificar a mistura de PEBDL e de erucamida ocorre a formação de fases cristalinas de erucamida com grandes aglomerados e as fases cristalinas da matriz de PEBDL. A superfície do filme constituído por esta mistura tem elevado grau de cristalinidade e é constituído por fases cristalinas incompatíveis. Estas características proporcionam irregularidades superficiais que tornam a reflexão da luz difusa, reduzindo assim o índice de brilho da superfície.

A nanoargila é apolar e quando incorporada na matriz de PEBDL é uniformemente distribuída na superfície. Por ser apolar acaba por ser compatível com as moléculas de PEBD e não formam fases cristalinas, porém prejudicam sensivelmente a organização das moléculas de PEBDL por se posicionarem entre as mesmas. Assim, reduzem sensivelmente a regularidade da superfície do filme e acabam por prejudicar sensivelmente o índice de brilho. Porém, vale ressaltar, que este efeito é muito pequeno.

A incorporação de 10% ou mais de nanoargila intercalada com erucamida promoveu o aumento do índice de brilho do filme de PEBDL. É perceptível que com estes percentuais é compensado o efeito negativo da erucamida pura e ainda há um efeito positivo no índice de brilho.

Figura 33 - Brilhos do PEBDL e dos nanocompósitos em 24 horas



Fonte: a autora (2016).

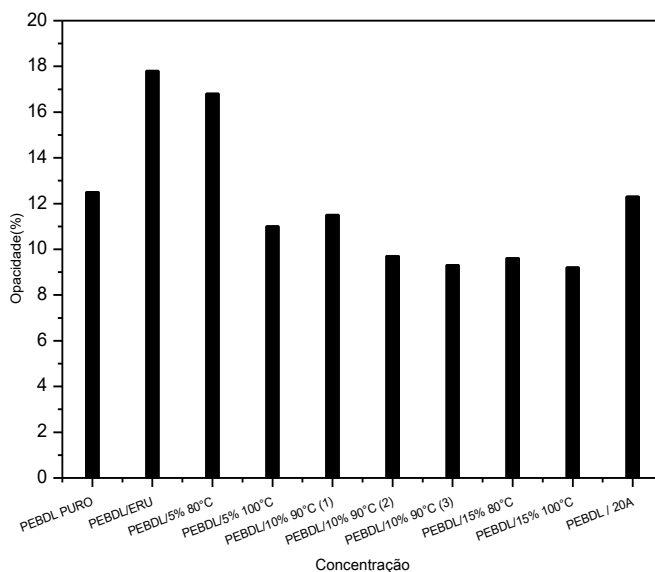
As misturas com 10% de nanoargila intercalada com erucamida apresentam valores de índice de brilho entre 40 e 46 UB, indicando uma superfície menos rugosa. Esses resultados estão de acordo com os obtidos no DSC e de COF, que indicam a redução do COF nestas composições.

Os resultados de DRX confirmam que a nanoargila é intercalada com a erucamida e as análises térmicas indicam que ocorre mudança do grau de cristalinidade da erucamida pura quando é incorporado ao nanocompósito. Estes resultados associados com os resultados de brilho indicam uma superfície contendo fases de PEBDL e fases de erucamida pura com partículas do nanocompósito MMT-ERU dispersas homogeneamente. Os nanocompósitos de MMT-ERU reduzem a cristalinidade das fases de erucamida e ao mesmo tempo das fases de PEBDL e agem como agentes compatibilizantes. A compatibilização faz com que aumente a compatibilidade entre estas fases e reduza o número de defeitos de interface, favorecendo assim uma superfície com maior regularidade e, conseqüentemente, mais especular para a luz visível. Ocorre o aumento do índice de brilho para a superfície.

À medida que ocorre o aumento da concentração do nanocompósito este efeito é mais perceptível e a especularidade aumenta, promovendo maior índice de brilho para as composições contendo 15 % de MMT-EU, com valores entre 49 e 50 ub.

Na figura 34 são apresentados resultados comparativos da opacidade para os filmes produzidos com as diferentes composições. A opacidade é uma propriedade interessante e importante para os filmes, por estar relacionada com o arranjo molecular de volume dos filmes. Esta propriedade está intimamente relacionada com a capacidade de transmissão de luz visível através do volume do filme, sendo que mudanças de cristalinidade ou presença de defeitos do volume podem promover mudanças significativas no seu índice.

Figura 34 - Opacidade do PEBDL e dos nanocompósitos em 24 horas



Fonte: a autora (2016).

A opacidade determinada para o filme de PEBDL puro e dos filmes produzidos com PEBDL contendo nanoargila é de 12,5% e de 12,3 %, respectivamente. Para os filmes produzidos com erucamida pura o índice de opacidade é de 17,8 %.

A diferença entre os índices de opacidade dos filmes de PEBDL e dos filmes de PEBDL e nanoargila pura é desprezível. A opacidade é um efeito de volume e é dependente das características da estrutura do material, como do grau de cristalinidade (FEKETE et al., 2014). O fato dos índices de opacidade serem semelhantes é um forte indicador de que o grau de cristalinidade da matriz de PEBDL não é afetada pela presença das nanoargilas puras. Este resultado já era esperado, pois as nanoargilas puras são apolares e compatíveis com a matriz de PEBDL, por isso, não afetam significativamente as características estruturais da matriz polimérica em estado sólido.

Por sua vez, ao incluir a erucamida na matriz de PEBDL, é observado um aumento significativo na opacidade dos filmes de PEBDL. Conforme esperado, as moléculas de erucamida formam fases cristalinas incompatíveis com as fases de PEBDL, por isso proporcionam regiões com muitos defeitos estruturais no volume do material, em especial nos contornos entre os cristalitos incompatíveis. Estas regiões dificultam a transmissão de luz e tornam o filme mais opaco.

A incorporação de 10 % ou de 15 % do nanocompósito MMT-EU nos filmes de PEBDL contendo erucamida reduzem o grau de cristalinidade das fases de erucamida pura e das fases de PEBDL puras e também servem de agentes de compatibilização entre estas. Assim, dois efeitos são importantes devido a presença do nanocompósito que favorece a transmissão de luz através do filme: i) a redução do grau de cristalinidade aumenta o volume de fases amorfas que favorece a transmissão de luz devido ao espaçamento médio intermolecular ser maior que o comprimento de luz visível (WAKABAYASHI et al., 2006); e ii) redução na quantidade de defeitos na interface entre as fases cristalinas do PEBDL puro e da erucamida pura, reduzindo as regiões de espalhamento de luz e aumentando a intensidade de luz transmitida. Ambos efeitos favorecem a transmissão de luz através do filme e o torna mais transparente.

O Efeito do percentual de nanoargila é negativo para o brilho, isto implica em afirmar que com o aumento de nanoargila no processo de intercalação ocorre o decréscimo da opacidade. Ou seja, se assumido que um maior número de moléculas de erucamida intercaladas estarão disponíveis devido ao aumento da concentração de nanoargila, maior será o efeito na cristalização das fases de erucamida pura e do polietileno no interior do filme. Logo, o grau de cristalinidade diminui e o filme ficará mais transparente.

Os resultados mostraram que quando avaliamos brilho e opacidade é possível confirmar a influência da concentração de nanoargila nos nanocompósitos frente as variáveis de brilho e opacidade pois o brilho aumenta com os nanocompósitos intercalados e a opacidade diminui com a redução dos números de defeitos e redução do grau de cristalinidade.

A tabela 8 apresenta todos os valores de coeficiente de fricção (COF), brilho e opacidade determinados para filmes de PEBDL contendo diferentes percentuais de nanoargila. Indicando que a quantidade de erucamida foi mantida constante nas formulações, variando apenas o percentual de nanoargila de 5,10 e 15% nos nanocompósitos.

Tabela 8 - Variação da massa de nanoargila para cada composição de filme polimérico contendo 2500 ppm fixa de erucamida no tempo de 24 horas após produção do filme polimérico.

Amostras	PEBDL (g)	Master (g)	Erucamida (g)	MMT (g)	COF	Brilho (UB)	Opacidade (%)
PEBDL	299,25	---	---	---	0,53	34,0	12,5
PEBDL/ERU	299,25	75	0,75	---	0,37	11,0	17,8
PEBDL/5% 80°C	299,25	79	0,75	0,039	0,17	20,4	16,8
PEBDL/5% 100°C	299,25	79	0,75	0,039	0,17	23,2	11
PEBDL/10% 90°C (1)	299,25	83	0,75	0,083	0,17	23,5	11,5
PEBDL/10% 90°C (2)	299,25	83	0,75	0,083	0,20	40,7	9,7
PEBDL/10% 90°C (3)	299,25	83	0,75	0,083	0,18	46,3	9,3
PEBDL/15% 80°C	299,25	89	0,75	0,139	0,18	50,5	9,6
PEBDL/15% 100°C	299,25	89	0,75	0,139	0,19	48,1	9,2
PEBDL/MMT	299,25	75	---	0,75	0,52	31,0	12,3

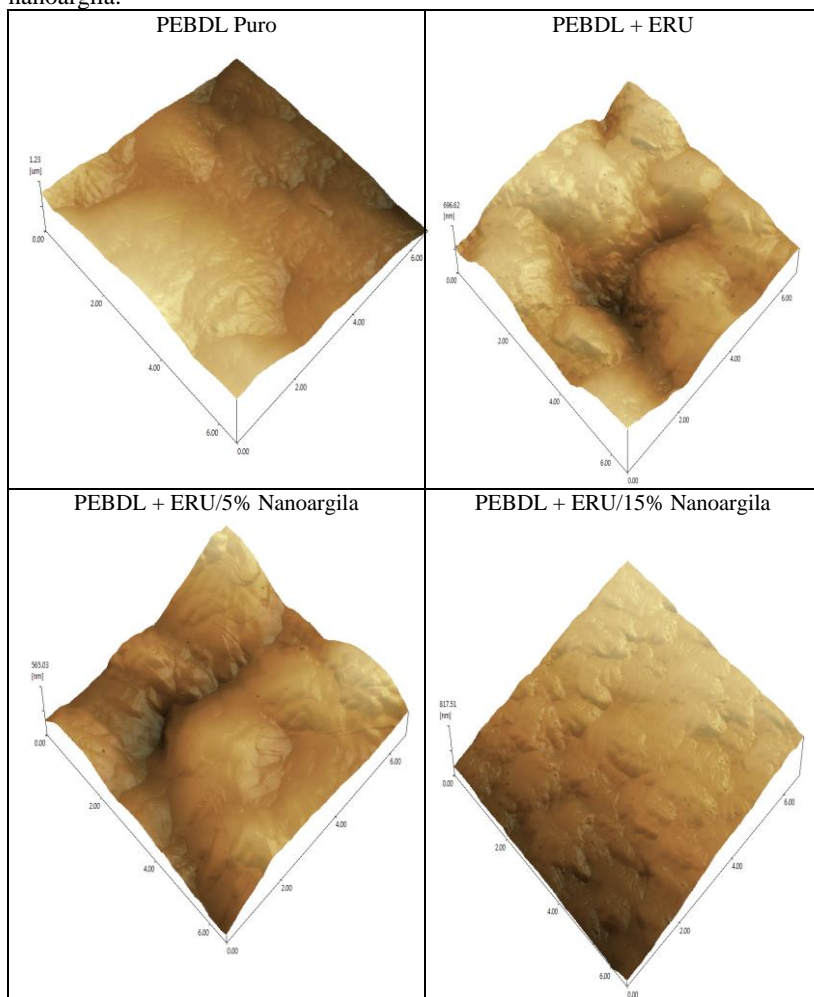
Fonte: a autora (2016).

6.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas 24 h após o processamento do filme. Dessa forma, buscou-se observar mudanças morfológicas dos filmes após a estabilização do aditivo deslizante.

A figura 35 mostra as imagens obtidas por microscopia de força atômica das amostras de PEBDL puro, com apenas erucamida e com os nanocompósitos de 5 e 15% de nanoargila.

Figura 35 - Microscopia de força atômica para as amostras de PEBDL puro, com erucamida e amostras contendo os nanocompósitos com 5 e 15% de nanoargila.



Fonte: a autora (2017).

O PEBDL puro apresentou um nível de rugosidade superficial de 1226,63nm, quando adicionado erucamida, ocorre uma redução para 696,62nm. Com a incorporação de nanoargila foi possível reduzir o nível de rugosidade superficial para 565,03nm para amostras com 5% de nanoargila. Para a amostra com 15% de nanoargila a rugosidade

superficial apresentou valor de 817,51 nm, com diminuição dos vales, ou seja, as amostras apresentaram vales menos profundos como observado na figura 35. Avaliando os resultados apresentados observou-se a redução de rugosidade superficial dos filmes obtidos com os nanocompósitos. Conforme Peacock (2000), opacidade e brilho são funções da rugosidade superficial dos filmes, dessa forma espera-se que a opacidade dos filmes obtidos com os nanocompósitos seja menor e que o brilho dos filmes seja maior que o filme de PEBDL, resultado esse obtido, as amostras com o nanocompósito apresentaram opacidade menor e brilho maior quando comparado ao PEBDL puro.

6.3.4 Propriedades Mecânicas

A tabela 9 apresenta o comportamento mecânico: força máxima e alongamento dos filmes poliméricos contendo 2500ppm de erucamida.

O PEBDL apresentou 808% de alongamento e 6,8 kgf de força máxima, quando adicionado apenas erucamida esse valor diminui para 702 % de alongamento e 5,3 kgf de força máxima. Para as amostras com o nanocompósito o percentual de alongamento diminuiu obtendo valores de 685% para amostras com 5% de nanoargila e 450% para amostras com 15% de nanoargila, o que pode ser devido à aglomeração da nanoargila, conforme observado nos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Tabela 9 – Propriedades Mecânicas dos Filmes Poliméricos com adição de 2500ppm de erucamida

Amostras	Alongamento (%)	Força máxima (Kgf)
PEBDL	808 ±0,8	6,8 ±0,5
PEBDL/ERU	702 ±0,7	5,3 ±0,4
PEBDL/5% 80°C	685 ±0,6	4,2 ±0,5
PEBDL/5% 100°C	668 ±0,6	4,0 ±0,5
PEBDL/10% 90°C (1)	701 ±0,7	4,5 ±0,4
PEBDL/10% 90°C (2)	629 ±0,8	4,9 ±0,5
PEBDL/10% 90°C (3)	637 ±0,8	5,3 ±0,5
PEBDL/15% 80°C	539 ±0,8	3,1 ±0,6
PEBDL/15% 100°C	450 ±0,8	2,8 ±0,7
PEBDL/MMT (20A)	706 ±0,8	4,8 ±0,5

Fonte: a autora (2017).

A incorporação da nanoargila promoveu uma redução no alongamento e na força máxima. Alves et al., (2013) estudaram a influência da erucamida nas propriedades mecânicas, e encontraram propriedades inferiores.

É possível verificar a redução do % alongamento conforme se adiciona nanoargila. Resultados semelhantes foram encontrados por Alves et al. que obtiveram redução nas propriedades.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos foi possível verificar a eficiência do processo de intercalação da erucamida em nanoargila. A análise de difração de raios X mostrou que a quantidade intercalada estava diretamente relacionada com o percentual de nanoargila adicionada, fato esse observado também pela análise térmica (DSC), onde nos proporcionou fortes indicativos de que o nanocompósitos MMT-ERU são constituídos por regiões com moléculas de erucamida pura e regiões com moléculas de erucamida intercaladas com nanopartículas de argila.

Identificou-se a redução do grau de cristalinidade da fase pura da erucamida sugerindo uma menor organização e orientação molecular de acordo com as análises de DSC.

A presença dos nanocompósitos nos filmes poliméricos influenciou a redução do COF devido a compatibilização entre as fases de erucamida pura e as fases de PEBDL puras. Entretanto se a quantidade de defeitos na interface for menor entre as fases de PEBDL puro e erucamida pura, logo menor será a regularidade. Além de estarem distribuídos uniformemente.

Esta compatibilização das fases pode ser observada também através do brilho da superfície, favorecendo a formação de uma superfície com menores quantidades de defeitos de interface entre as fases cristalinas (maior especularidade para a luz). Além disso, outro indicador que demonstra a redução no número de defeitos é a opacidade onde verificou-se que o material obteve a tendência em se torna mais transparente.

As imagens de AFM mostraram a redução de rugosidade superficial dos filmes obtidos com os nanocompósitos corroborando com os resultados de brilho e opacidade.

Já o alongamento diminuiu com o aumento da concentração de nanoargila nos nanocompósitos, mostrando que a incorporação de nanoargila em PEBDL tornou o material mais frágil o que pode ser atribuído a presença de uma fase parcialmente dispersa e descontínua na estrutura promovendo uma ruptura prematura do corpo de prova.

8 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, citam-se:

Avaliar o comportamento mecânicos das outras formulações, utilizando a análise estatística;

Variar as velocidades dos ensaios mecânicos a fim de verificar a influência sobre os parâmetros e sobre a cinética de difusão da erucamida;

Avaliar qual a interferência quanto a adição de ERU-MMT na posterior deposição de adesivos/tintas nos filmes de PEBDL;

9 BIBLIOGRAFIA

ALBERS, A.P. F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A.O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. *Cerâmica* 48. São Paulo, 2002.

ALBUQUERQUE, J. A. C.; Tudo o que você precisa saber sobre plástico. Planeta Plástico Editora Sagra Luzzatto, Porto Alegre, 2001.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. *Físico-Química*. 8ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos & Científicos, 2006.

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

ALVES, T. S. et al. Efeito do Co-Intercalante CIS-13-Docosenamida na Morfologia e Propriedades Mecânicas de Compósitos. *Polímeros*, v. 23, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1894-14: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. Estados Unidos: Copyright © ASTM International, 2014.

BAUMER, M.; LEITE, J; BECKER, D, Influence of calcium carbonate and slip agent addition on linear medium density polyethylene processed by rotational molding. *Materials Research*, , Vol.17(1), pp.130-137, Feb 2014.

BLASS, A. *Processamento de Polímeros*. 2. ed. Florianópolis: UFSC, 1988.

BRETAS, Rosário Elida Suman, *Reologia de Polímeros fundidos*, São Carlos. Ed. UFSCAR, p. 196, 2000.

BRYDSON, J.A. *Plastics Materials*. 7 ed. Oxford, UK, 1999.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering: Na Introduction*. Salt Lake, John Wiley, 2007.

CANEVAROLO Jr., S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Carlos: Artliber, 2006.

CASTEL, D. C. Estudo sobre compatibilizantes em Nanocompósitos de Polipropileno-Montmorilonita. 2008. 78f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CHENG, H.; SAHOO, N.; LU, X.; LI, L. Thermal kinetics of montmorillonite nanoclay/maleic anhydride-modified polypropylene nanocomposites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.109, p.17-25, 2012.

COELHO, Pedro M. B. S. Desenvolvimento de formulações de liberação modificada de Rantidina. 2007. 264 f. Tese (Doutorado em farmácia) – Faculdade de Farmácia. Universidade do Porto, Porto, 2007

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003

DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS. Catálogo técnico de Produto. São Paulo. http://www.datiquim.com.br/site_novo/pdfs/ERUCAMIDA.pdf acesso em 27/07/2016.

DONHOWE, G.; FENNEMA, O.; The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. Journal of Food Processing Preservation. v.17, p.247-257, 1993.

ELIAS, H. G.. “Macromolecules: Structure and Properties”. New York: Plenum Press. Inc.2a Ed., (1994).

ENIKO FÖLDES. Mobility of additives in ethylene polymers. Polymer Bulletin.,34, 93-99. 1995.

FEKETE, Z RÓFUSZ T, ANGYAL V , SZABÓ-RÉVÉSZ P, AIGNER Z. Gas chromatographic–mass spectrometric analysis and subsequent quality improvement of plastic infusion packaging materials. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. V. 97 p. 111–115 2014.

FERREIRA, Flavio Cid Muniz. Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado, 2007, 137 f. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

GARCIA E. E. C., PADULA M., SARANTÓPOULOS C. I. G. L. Embalagens plásticas: propriedades de barreira. CETEA/ITAL. Campinas, 1989.

GARCIA, H. C. Efeito dos aditivos deslizantes nos polímeros olefinicos. 2009. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Tecnologia em Produção com Ênfase em Plásticos). Faculdade de Tecnologia da Zona Leste / FATEC-ZL, São Paulo.

GARRIDO, I. Q.; Rienda J.M; Frutos G. Diffusion of Erucamide (13-*cis*-Docosenamide) in Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, v. 29, p. 7164–76, 1996.

GARRIDO, I. Q.; RUIZ, M.; NAVENTE, J. M.; Miscibility studies of erucamide (13- *cis*-docosenamide/poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends. *Polymer*, vol.41, 2000

GIANNELI, W.; PELLEGGATTI, G.; ROSENTAL, J.; TROMBINI, R. C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, v. 46, p. 7037-7046, 2005.

GIROTTO, E.M.; De Paoli. M. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova* vol.22 n.3, p. 358-368 São Paulo Jun. 1999.

GORASSI, G. et al. Vapor barrier of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer*, v. 44, p. 2271-2279, 2003

HAR-EVEN, E. ; BROWN, A. ; MELETIS, E.I. Effect of friction on the microstructure of compacted solid additive blends for polymers. *Wear* Vol.328-329, pp.160-166, 2015.

HARIDOS, S.; PERLMAN M. M. “Chemical *Modification of Near-Surface Charge Trapping in Polymers*”. *Journal of Applied Physics*, (1984), 55(5), p. 1332-1338.

HUTCHINGS, Ian M. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. Cambridge: Butterworth Heinemann, 1992

I.A.P. Instituto Avançado do Plástico. Manual básico dos principais aditivos e cargas usados para reforçar e estabilizar plásticos. Coordenador: Engenheiro Gilmar Martins. São Bernardo do Campo, 2005.

INSTITUTO DE EMBALAGENS ENSINO E PESQUISA. Curso embalagens flexíveis. Engenheiro Claudio Marcondes. São Paulo, 2013.

JACOB, Ricardo F. Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural. 2006. 137 f. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

KNACK, E. R. Estudo da Migração de Deslizante em Filmes de Polietileno. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KIM, Y.; WHITE, J.L. Modeling of polymer/clay nanocompósito formation. Journal of Applied Polymer Science. v.101,p.1657-1663, 2006.

LÓPEZ, G.A, ESQUIU, V. TENA, M.T.N. Dermination of oleamide and erucamide in polyethylene films by pressurised fluid extraction and gas chromatography. Jornal of Chromatography A. 1124 p. 51-56, 2006.

LUCKHAM, P.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Advances in Colloid and Interface Science. v 82, p.43-92, 1999

MANSHA, M.; GAUTHIER C.; GERARDB, P.; SCHIRRER R. The effect of plasticization by fatty acid amides on the scratch resistance of PMMA. Journal Wear v. 271, p 671–679, 2011.

MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia.2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher 2000, p. 197.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos. 2º ed. São Paulo: Editora Artliber, p.485, 2013

MORIOKA, Y. TSUCHIYA Y. SHIOYA M. Influence of viscoelasticity on friction coefficient of abrasive wear for filler-dispersed polyamide 6. *Wear* 324-325 p.17–26 (2015).

MARKARIAN, Jennifer. Slip and antiblock additives surface medication for filme and sheet. *Plastic Additives & Compounding*, December 2007.

MARTINELLI, A. B. Controlled COF Films. VII International TAPPI/CETEA Conference on Flexible Packaging. 2010.

MATTOSO, M., C. W., TRAVASSOs G. H., BRAGANHOLO V., MURTA, L., OGASAWARA, E. OLIVEIRA D., MANUEL S., e Martinho W. 2010. “Towards Supporting the Life Cycle of Largescale Scientific Experiments”. *International Journal of Business Process Integration and Management* 5 (1): 79–92

NUNES M.A.B. GALVAO LUCIANA S. FERREIRA THIAGO P.M., LUIZ EMERSON J.F.T. BASTOS YURI L.M. SANTOS, AMELIA S.F. Reprocessability of high impact polystyrene/clay nanocomposites in extrusion. *Polymer Degradation and Stability* 125 p. 87e96, 2016.

PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros: Ciências Tecnologia*, v. 16, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L. B.; MORALES A. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, p.136-140, 2006.

PASSADOR, F.R. BACKES, E.H. TRAVAIN, D.R. FILHO, A.R. PESSAN, L.A. Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT – Parte I: Avaliação das Propriedades Termo-mecânicas e da Resistência ao Intemperismo. *Polímeros*, vol. 23, n. 4, p. 521-530, 2013

PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, S. D.A review on Polymer layered silicatena nocomposites. *Progress in Polymer Science*, v.33, p.1119-1198, 2008.

PIVA, A. C. Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno. 2014. 73 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do

Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

PLASTICTECHNOLOGY. Feature Article. Slip Agents: extended performance range for polyolefin films. Tarrytown, Nova York. <http://www.ptonline.com/articles/200604fa2.html> acesso em 27/07/2015.

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

PEACOCK, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene - Structures, Properties and Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.

POISSON C. HERVAIS, V. LACRAMPE M. F. KRAWCZAK, P FALHER T. GONDARD C. FERREIRO, V. Optimization of Polyethylene/Binder/Polyamide Extrusion Blow-Molded Films. III. Slippability Improvement with Fatty Acid Amides. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 2332–2345. 2010.

QUENTAL, A. C., FELISBERT, M. I. “Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno)”, In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2000, São Pedro – SP. Anais... p. 53901-53906.

RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*. São Carlos: Artliber, 2011.

RAMIREZ, M. X.; WALTERS, B.K.; HIRT, D.E. Relationship Between Erucamide Surface Concentration and Coefficient of Friction of LLDPE Film. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. p. 09-12, 2005.

RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. *Tecnologia do PVC (Braskem)*. 2. ed. São Paulo: ProEditores Associados, 2006.

SANTOS, K. S. *Avaliação das Propriedades finais dos nanocompósitos com diferentes argilas organofílicas*. 2007, 94f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L. et al.. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: Cebrap, p. 267 2002.

SILVANO, J.R., MELLO, J.M.M, RIELLA, H. G., FIORI, M. A. Erucamide-nanoclay systems obtained by intercalation process. Materials science fórum, v.899, p. 36-41,2017.

SCHWOPE, A.D. TILL, D.E. EHNTHOLT, D.J., SIDMAN, K.R., and WHELAN R.H., Migration Of Bht And Irganox 1010 From Low-Density Polyethylene (Ldpe) To Foods And Food-Simulating Liquids. Pergamon Journals. Vol 25, n 4 , p 317-326, 1987.

SILVA, A. L. N. – “Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno)”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil , 1999.

SILVA. C. M. Estudo da formação de ramificações de cadeia longa (LCB) em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

SILVANO, J.R. ; MELLO, J. M. M. ; SILVA, L. L. ; RIELLA, H. G. ; FIORI, M.A. . Erucamide-nanoclay systems obtained by intercalation process. MATERIALS SCIENCE FORUM **JCR**, v. 899, p. 36-41, 2017.

SCHOUTERDEN, P. ; GROENINCKX, G. ; HEIJDEN V. e JANSEN, F. – Polymer, 28, p.2099 (1987).

SAMA C&I Co., Ltda. Slip Agent Masterbatch. Disponível em: <<http://www.samacni.co.kr/pdf/Slip.pdf>>. Acesso em: 21 Outubro 2015.

SAVARGAONKAR, S.;McKINLEY, B. Slip agents: extended performance range for polyolefin films. Plastics Technology, 2006.

SHEHATA, H. A.; El-WAHAB, A. A. A.; HAFIZ, A.A.; AIAD, I.; HEGAZY, M.A.; Journal of Surfactants and Detergents v. 11, p. 139, 2008.

SHULER CHRISTOPHER A., JANORKAR AMOL V., e HIRT DOUGLAS E. Fate of Erucamide in Polyolefin Films at Elevated Temperature. *Polymer Engineering And Science*, Vol. 44, N^o. 12 December 2004.

SHULER, Christopher, A.; JANORKAR, Amol V.; HIRT, Douglas E. Effect of Erucamide and Silica Loadings on COF Behavior of POP Multilayer Films in Repetitive Testing. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n^o 1. 2004.

SOUTHERN CLAY PRODUCTOS. Disponível em:
<http://www.scprod.com/product_bulletins> Acesso em: 20 de março 2016

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de poli(cloreto devinila) (PVC)/argilas organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 257- 262, 2006.

SOUZA, Renata R.; MARTINS, Elâine A. J.; OTOMO, Juliana I.; FURUSAWA, Hélio A.; PIRES, Maria A. F. Determinação de plastificantes em água potável utilizando cromatográfica gasosa e espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1453-1458, 2012

TADMOR Z.; GOGOS, C. G. *Principles of Polymer Processing*. 2. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 2006.

TWEDE, D.; Goddard, R. *Materiais para Embalagens*, Tradução da 2^a edição Americana: Sebastian V. Canevarolo Jr. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

VERGNAUD, JEAN M. *Liquid Transport Processes in Polymeric Materials: Modeling and Industrial Application*. New Jersey, Prentive Hall Englewood Cliffs, 1991

WAKABAYASHI A, BARON-COHEN S, WHEELWRIGHT S, TOJO, Y. The Autism-Spectrum Quotient (AQ) in Japan: A cross-cultural comparison. *Journal of Autism and Developmental Disorders*. V. 36 p. 263–270. 2006

WILSON, R. PLIVELIC, T. S. APREM, A. S. RANGANATHAIAIGH, A.C. KUMAR, A. S. THOMAS, S. Preparation and Characterization of

EVA/Clay Nanocomposites with Improved Barrier Performance.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 123, 3806–3818, 2011.

ZAINUDDIN, Z., PAULINE, O., ARDIL, C. A neural network approach
in predicting blood glucose level for diabetic patients. *Inte. J. Comput.
Electri. Autom. Control Inf. Eng.* 2(3) , 2009.

ZISMAN W. A.. “Influence of Constitution on Adhesion”. *Industrial
and Engineering
Chemistry*, (1963), 55 (10) p.19.