UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

REINALDO YOSHIO MORITA

PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E DE BARREIRA DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) COM BENTONITA MODIFICADA VISANDO APLICAÇÃO EM FILMES PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

CURITIBA
2014

REINALDO YOSHIO MORITA

PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E DE BARREIRA DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) COM BENTONITA MODIFICADA VISANDO APLICAÇÃO EM FILMES PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Coorientadora: Profª. Drª. Juliana Regina Kloss Weber

CURITIBA
2014

M862p

Morita, Reinaldo Yoshio
Propriedades térmicas, mecânicas e de barreira de poli(etileno-co-acetato de vinila) com bentonita modificada visando aplicação em filmes para embalagens alimentícias/ Reinaldo Yoshio Morita. – Curitiba, 2014.
206 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Ronilson Vasconcelos Barbosa – Co-orientador: Juliana Regina Kloss Weber.
Bibliografia: p. 179-193.

1. Acetato de vinila. 2. Argilas. 3. Alimentos - Embalagens. I. Universidade Federal do Paraná. II.Barbosa, Ronilson Vasconcelos. III. Weber, Juliana Regina Kloss . IV. Título.

CDD: 549.6

TERMO DE APROVAÇÃO

PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E DE BARREIRA DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) COM BENTONITA MODIFICADA VISANDO APLICAÇÃO EM FILMES PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

por

REINALDO YOSHIO MORITA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Dep. de Engenharia de Materiais – UEPG

Profª Drª Larissa Nardini Carli
Campus Blumenau – UFSC

Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR

Profª Drª Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 19 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho a meu pai, Rubens, minha mãe, Sueli, pelo amor, carinho e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela orientação, ajuda e amizade.

À minha coorientadora, Profª. Drª. Juliana Regina Kloss Weber, pela orientação, ajuda e amizade.

Aos professores, Dr. Benjamin de Melo Carvalho, Drª Larissa Nardini Carli, Dr. Claudiney Soares Cordeiro e Drª Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, membros da banca examinadora, pela atenção e contribuição a este estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, representado pelo coordenador, vice-coordenador, membros do Colegiado e secretário.

À Empresa Ioto International, pela oportunidade e incentivo para desenvolver este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Aos Institutos Lactec, em especial ao departamento de Materiais pelas análises térmicas.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Paraná pela análise de fluorescência de raios X.

Ao Laboratório de Polímeros Avançados (LPA), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial à minha colega Eveline Bischoff, pelas contribuições e ajuda na microscopia eletrônica de transmissão.

À Profª. Drª. Raquel Santos Mauler da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela atenção e ajuda.

À Profª. Drª Sônia Faria Zawadzki da Universidade Federal do Paraná pelo auxílio e ajuda nas análises de calorimetria exploratória diferencial.

Ao amigo Thiago Alessandre, pela ajuda, apoio e contribuições ao trabalho.

Colegas do departamento que auxiliaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Ao meu pai Rubens e minha mãe Sueli pelo amor, dedicação e carinho incondicional. Ao meu irmão André e minha cunhada Lucinéia, meu sobrinho André e minha sobrinha Giovanna, pelo apoio e motivação. Aos meus tios Joel e Luiz e minhas tias Ana e Regina pela ajuda e apoio.

RESUMO

Uma das principais propriedades requeridas aos polímeros que são aplicados em embalagens alimentícias é a barreira física a gases e vapor d'água. Os polímeros com estas características ou modificados para este fim, geralmente, apresentam a inconveniência do alto custo e a necessidade de equipamentos de processamento mais complexos. Nesse contexto, o interesse no emprego e na produção de materiais com cargas orgânicas e inorgânicas com dimensões nanométricas têm-se tornado uma tendência. Em especial, as argilas organofílicas apresentam características favoráveis à formação de materiais poliméricos com boa propriedade de barreira, além de em alguns casos também conferir resistência mecânica e térmica. Diante do exposto, o presente trabalho consiste no estudo das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) com bentonita modificada visando aplicação em filmes para embalagens alimentícias. As bentonitas naturais foram caracterizadas, antes e após a modificação química com os surfactantes AMS-32^{TM} e brometo de cetiltrimetilamônio, por determinação da capacidade de troca iônica, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, capacidade de inchamento, espectrometria de fluorescência de raios X e termogravimetria. As argilas naturais e organofílicas foram adicionadas ao EVA através da técnica *melt blending*, em extrusora monorrosca ou dupla rosca e a caracterização foi através da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e/ou transmissão, comportamento térmico (calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria), ensaio mecânico de tração e permeação a vapor d'água. Em relação às argilas, o perfil estrutural e químico das duas bentonitas foram muito semelhantes, visto pelos resultados de difração de raios X, por espectroscopia na região do infravermelho e fluorescência de raios X. Ambas apresentaram boa capacidade de troca iônica e inchamento, tornando-as compatíveis com o processo de organofilização. Os resultados das composições obtidas pela extrusora monorrosca indicaram uniformidade nas condições de preparo, indiferente da origem e da quantidade de bentonita ou de argila organofílica adicionada. Com relação às composições obtidas na extrusora dupla rosca, estas também apresentaram uniformidade nas condições de preparo, mas algumas apontaram a tendência à intercalação do polímero à bentonita natural e as argilas organofílicas, possivelmente em função do teor destas argilas e do tipo do modificador. Este fato foi verificado principalmente pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Sendo assim, diante de todos os resultados apresentados, a proposta de preparar um material com finalidade a barreira a vapor d'água, visando aplicação em embalagens alimentícias foi atingido, a partir de um filme de poli(etileno-*co*-acetato de vinila) contendo uma argila organofílica isento de sal de amônio. Sendo, portanto, a composição EVA/Vulgel-AM 1,5d apresentou propriedades e características satisfatórias para justificar o êxito de um material, tornando-o uma alternativa relevante para a área de estudo.

Palavras-chave: poli(etileno-*co*-acetato de vinila); argilas organofílicas; embalagens alimentícias; barreira a vapor d'água.

ABSTRACT

One of the main properties required for polymers that are used in food packaging is a physical barrier to gases and water vapor. Polymers having these characteristics or modified for this purpose, generally have the inconvenience of high cost and the need for more complex processing equipment. In this context, the interest in employment and production of materials with organic and inorganic fillers with nanometric dimensions has become a trend. In particular, organoclays have favorable characteristics to the formation of polymeric materials with good barrier property, and in some cases also check mechanical and thermal resistance. Given the above, the present work is the study of thermal, mechanical and morphological of poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) (EVA) with modified bentonite order application in films for food packaging. The natural bentonite were characterized before and after chemical modification with AMS-32^{TM} cetyltrimethylammonium bromide surfactant by determination of ion exchange capacity, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, swelling capacity, X-ray fluorescence spectroscopy and thermogravimetric analysis. Natural and organoclays were added to the EVA by melt blending technique in single or twin screw extruder and the characterization was by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission, thermal behavior (differential scanning calorimetry and thermogravimetry), mechanical tests and the water vapor permeation. In relation to clays, both structural and chemical profiles were very similar as the results of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and X-ray fluorescence. Both offer a good capacity of ion exchange and swelling, making them compatible with organophilization process. The results of the compositions obtained by the single screw extruder indicated uniformity in the preparation conditions, regardless of the origin and quantity of bentonite or added organoclay. With respect to the compositions obtained in the twin screw extruder, these also showed uniformity in the preparation conditions, although some of them showed tendency to intercalation the polymer natural bentonite and organoclays, possibly due to the content of these clays and type of modifier. This fact was verified mainly by transmission electron microscopy images. So, the proposal to prepare a material with purpose barrier of water vapor, order application in food packaging was achieved from a poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) film containing a free organoclay ammonium salt. It is, therefore, the EVA/Vulgel AM-1,5d composition showed satisfactory characteristic properties to justify the success of a material, making it an important alternative for the study area.

Keywords: poly(ethylene-*co*-vinyl acetate); organoclays; food packaging; barrier water vapor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DA APLICAÇÃO DAS EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS..... 39

FIGURA 2 - ILUSTRAÇÃO DE UMA EMBALAGEM COM FILME MULTICAMADA PARA CARNES COM OS RESPECTIVOS CONSTITUINTES DA ESTRUTURA..... 40

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) A PARTIR DOS MONÔMEROS ETENO E ACETATO DE VINILA..... 41

FIGURA 4 - ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA)..... 43

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PARTE DA ESTRUTURA DE DUAS LAMELAS DA MONTMORILONITA 46

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO SURFACTANTE NA GALERIA DA MONTMORILONITA E A DEMONSTRAÇÃO DO AUMENTO DO ESPAÇAMENTO BASAL..... 48

FIGURA 7 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SURFACTANTES A BASE DE SAIS AMÔNIO QUATERNÁRIOS: (A) BROMETO DE ESTEARILDIMETIL AMÔNIO; (B) CLORETO DE CETILTRIMETIL AMÔNIO; (C) BROMETO DE TETRADECILDIMETILBENZIL AMÔNIO..... 49

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ARRANJOS ESTRUTURAIS DOS CÁTIONS SURFACTANTES NA GALERIA DA MONTMORILONITA. (A) E (B) MONOCAMADA LATERAL; (C) BICAMADA LATERAL; (D) MONOCAMADA DO TIPO PARAFINA; (E) ESTRUTURA BICAMADA DO TIPO PARAFINA COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO (α = 74º); (F) ESTRUTURA BICAMADA DO TIPO PARAFINA COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO (α = 34º)..... 50

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS

DE NANOCOMPÓSITOS E AS RESPECTIVAS MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)..... 52
FIGURA 10 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CLORETO DE 3,7-BIS(DIMETILAMINO)-FENOTIAZIN-5-IUM OU AZUL DE METILENO..... 62
FIGURA 11 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA VULGEL. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}..... 66
FIGURA 12 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS, VULGEL-AM E VULGEL-CT. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}..... 67
FIGURA 13 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA NATURAL CLOISITE. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}..... 69
FIGURA 14 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS, CLOISITE-AM E CLOISITE-CT. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}..... 70
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, VULGEL-CT E VULGEL-AM. INTERVALO DE VARREDURA DE 3 A 50º (2θ)..... 71
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, CLOISITE-CT E CLOISITE-AM. INTERVALO DE VARREDURA DE 3 A 50º (2θ)..... 73
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO SURFACTANTE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) NA REGIÃO INTERLAMELAR DA BENTONITA, COM DISTÂNCIA DE APROXIMADAMENTE 1,7 nm..... 74
FIGURA 18 - GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM ÁGUA DAS

BENTONITAS VULGEL E CLOISITE..... 75
FIGURA 19 - INCHAMENTO DE FOSTER EM ÁGUA DAS BENTONITAS VULGEL E CLOISITE E DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT EM CONDIÇÕES AMBIENTE. (a) IMAGEM GERAL; (b) IMAGEM APROXIMADA DA SUPERFÍCIE DO LÍQUIDO COM VULGEL-CT..... 76
FIGURA 20 - GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM TOLUENO DAS BENTONITAS VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS VULGEL-CT E VULGEL-AM..... 77
FIGURA 21 - GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM TOLUENO DAS BENTONITAS CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS CLOISITE-CT E CLOISITE-AM..... 78
FIGURA 22 - CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA DOS MODIFICADORES AMS-32^{TM} (AM) E BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CT). ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 81
FIGURA 23 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA BENTONITA VULGEL. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 83
FIGURA 24 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 84
FIGURA 25 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 85
FIGURA 26 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA BENTONITA CLOISITE. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA

DE ATÉ 800ºC..... 86
FIGURA 27 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 87
FIGURA 28 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 88
FIGURA 29 - DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA DE TESTE MECÂNICO DE TRAÇÃO..... 94
FIGURA 30 - FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA MONORROSCA..... 95
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO EVA E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO VULGEL, VULGEL-AM E VULGEL-CT. AUMENTOS DE 1000, 2500 E 5000 VEZES..... 96
FIGURA 32 - FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/ CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA MONORROSCA..... 97
FIGURA 33 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO EVA E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO CLOISITE, CLOISITE-AM E CLOISITE-CT. AUMENTOS DE 1000, 2500 E 5000 VEZES..... 98
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m)

DA BENTONITA VULGEL..... 99
FIGURA 35 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL..... 100
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE..... 101
FIGURA 37 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE..... 101
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM..... 102
FIGURA 39 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM..... 103
FIGURA 40 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA

CLOISITE-AM..... 103
FIGURA 41 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM..... 104
FIGURA 42 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT..... 105
FIGURA 43 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT..... 105
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT..... 106
FIGURA 45 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT..... 106
FIGURA 46 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL

CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 a 120ºC..... 109
FIGURA 47 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 111
FIGURA 48 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-AM.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 112
FIGURA 49 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 113
FIGURA 50 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 115
FIGURA 51 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-}

[1], DE -50 A 120ºC..... 116
FIGURA 52 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE NORRISH II NO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) DURANTE O PROCESSO TERMODEGRADATIVO..... 117
FIGURA 53 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 119
FIGURA 54 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 120
FIGURA 55 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 120
FIGURA 56 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 122
FIGURA 57 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 122

FIGURA 58 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 123
FIGURA 59 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) ATÉ A FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES RADICALARES..... 124
FIGURA 60 - IMAGEM DA EXTRUSORA DUPLA ROSCA, MARCA NZ PHILPOLYMER, INDICANDO TRÊS REGIÕES: (1) ZONA DE ALIMENTAÇÃO; (2) BANHEIRA DE ÁGUA; (3) GRANULADOR..... 132
FIGURA 61 - REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM DAS PLACAS DE AÇO INOX PARA O PREPARO DOS FILMES FINOS DAS COMPOSIÇÕES..... 134
FIGURA 62 - COPO DE PAYNE PARA A MEDIÇÃO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA, FORMADO POR: 1) COPO; 2) TAMPA; 3) ANÉIS DE BORRACHA; 4) ANEL DE ALUMÍNIO..... 135
FIGURA 63 - (a) FILMES; (b) DESSECADOR DE VIDRO CONTENDO CLORETO DE CÁLCIO ANIDRO NA PARTE INFERIOR E OS COPOS DE PAYNE COM O FILME E ÁGUA NO INTERIOR NA PARTE SUPERIOR..... 136
FIGURA 64 - FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA E INJETADOS..... 137
FIGURA 65 - FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA E INJETADOS..... 138
FIGURA 66 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E

DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL..... 140

FIGURA 67 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL..... 141

FIGURA 68 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 141

FIGURA 69 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE..... 142

FIGURA 70 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE..... 143

FIGURA 71 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM..... 144

FIGURA 72 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE

RAIOS X ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM..... 144

FIGURA 73 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 145

FIGURA 74 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM..... 146

FIGURA 75 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM..... 147

FIGURA 76 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-AM 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 147

FIGURA 77 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT..... 148

FIGURA 78 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 149
FIGURA 79 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT..... 150
FIGURA 80 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT..... 150
FIGURA 81 - REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT..... 151
FIGURA 82 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 151
FIGURA 83 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 154

FIGURA 84 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-CT. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 156
FIGURA 85 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-AM. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 157
FIGURA 86 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 157
FIGURA 87 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 159
FIGURA 88 - CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-AM. REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC..... 160
FIGURA 89 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) BENTONITA VULGEL

PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 162
FIGURA 90 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 163
FIGURA 91 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 164
FIGURA 92 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) BENTONITA CLOISITE PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 165
FIGURA 93 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 165
FIGURA 94 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA

ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC..... 167

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DADOS RELACIONADOS ÀS EMPRESAS FORNECEDORAS DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... 51

TABELA 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS BENTONITAS E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... 61

TABELA 3 - VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA A 25ºC..... 65

TABELA 4 - VALORES EM GRAUS EM 2θ DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DAS BENTONITAS VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS VULGEL-CT E VULGEL-AM E AS CORRESPONDENTES DISTÂNCIAS INTERPLANAR BASAL..... 72

TABELA 5 - VALORES EM GRAUS EM 2θ DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DAS BENTONITAS CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS CLOISITE-CT E CLOISITE-AM E AS CORRESPONDENTES DISTÂNCIAS INTERPLANAR BASAL..... 74

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EM PORCENTAGEM) DAS BENTONITAS NATURAIS E MODIFICADAS..... 79

TABELA 7 - VALORES DE TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO PARA A BENTONITA VULGEL E AS ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... 85

TABELA 8 - VALORES DE TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO PARA A BENTONITA CLOISITE E AS ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... 87

TABELA 9 - IDENTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO E ANALISADAS PELAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... 91

TABELA 10 - PORCENTAGENS DA REGIÃO AMORFA E O GRAU DE

	CRISTALINIDADE DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA MONORROSCA CALCULADA ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X NA FAIXA DE 10 A 30º EM 2θ.....	108
TABELA 11 -	PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM.....	110
TABELA 12 -	PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM.....	114
TABELA 13 -	VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM OBTIDOS PELA TERMOGRAVIMETRIA.....	118
TABELA 14 -	VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM OBTIDOS PELA TERMOGRAVIMETRIA.....	121
TABELA 15 -	PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM.....	125
TABELA 16 -	PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM...	127
TABELA 17 -	IDENTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS POR EXTRUSÃO EM DUPLA ROSCA E PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO E ANALISADAS PELAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..	133
TABELA 18 -	PORCENTAGENS DA REGIÃO AMORFA E O GRAU DE CRISTALINIDADE DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA CALCULADA ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X NA FAIXA DE 10 A 30º EM 2θ.....	152

TABELA 19 - PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS NA EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 155
TABELA 20 - PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS NA EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 158
TABELA 21 - VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA OBTIDO POR TERMOGRAVIMETRIA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 161
TABELA 22 - VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA OBTIDO POR TERMOGRAVIMETRIA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/CLOISITE, EVA/ CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 166
TABELA 23 - PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT e EVA/VULGEL-AM PROCESSADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 168
TABELA 24 - PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT e EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA..... 170
TABELA 25 - VALORES DOS PARÂMETROS DO ENSAIO DE PERMEAÇÃO..... 172

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Agente modificador de superfície orgânico, não iônico, constituído de cadeias contendo 18 átomos de carbono, livre de sal de amônio
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
AV	Acetato de vinila
BOPP	Polipropileno biorientado
CT	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EVA	Poli(etileno-*co*-acetato de vinila)
EVOH	Poli(etileno-*co*-álcool vinílico)
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMT	Montmorilonita
P	Coeficiente de permeabilidade
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
PF	Perda ao fogo
PVDC	Poli(cloreto de vinilideno)
PS	Poliestireno
TG	Termogravimetria
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor d’água

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de elasticidade
σ	Tensão na ruptura
T_{endset}	Temperatura final (*endset*)
T_{onset}	Temperatura de início (*onset*)
$T_{max}^{1°}$	Temperatura de perda máxima de massa do primeiro estágio
$T_{max}^{2°}$	Temperatura de perda máxima de massa do segundo estágio
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
χ_C	Grau de cristalinidade
ΔH_m	Entalpia de fusão cristalina
ΔH_m^0	Entalpia padrão de fusão cristalina

SUMÁRIO

RESUMO..... vii

ABSTRACT..... viii

LISTA DE FIGURAS..... ix

LISTA DE TABELAS..... xxiv

LISTA DE ABREVIATURAS..... xxvii

LISTA DE SÍMBOLOS..... xxviii

1 INTRODUÇÃO..... 35

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 38

2.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS..... 38

2.2 POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) – EVA..... 41

2.3 ADITIVOS POLIMÉRICOS..... 44

2.3.1 Argilas e argilominerais..... 44

2.3.2 Bentonita e montmorilonita..... 45

2.3.3 Argilas organofílicas..... 47

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA ORGANOFÍLICA..... 51

2.4.1 Nanocompósitos de EVA/argila organofílica..... 54

3 OBJETIVOS..... 57

3.1 OBJETIVO GERAL..... 57

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... 57

CAPÍTULO 1 – BENTONITAS E ARGILAS ORGANOFÍLICAS

4 MATERIAIS E MÉTODOS..... 59

4.1 MATERIAIS..... 59

4.2 MÉTODOS..... 60

4.2.1 Síntese das argilas organofílicas..... 60

4.2.1.1 Síntese da argila organofílica pela intercalação do AMS-32^{TM}..... 60

4.2.1.2 Síntese da argila organofílica pela intercalação do sal de amônio.... 61

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS NATURAIS E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... 62

4.3.1 Determinação da capacidade de troca catiônica – CTC..... 62

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR..... 63

4.3.3 Difração de raios X – DRX..... 63

4.3.4 Capacidade de inchamento..... 63

4.3.5 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX..... 64

4.3.6 Termogravimetria – TG..... 64

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 65

4.4.1 Determinação da capacidade de troca catiônica – CTC..... 65

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR..... 66

4.4.3 Difração de raios X – DRX..... 71

4.4.4 Capacidade de inchamento..... 75

4.4.5 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX..... 79

4.4.6 Termogravimetria – TG..... 81

4.5 CONCLUSÃO PARCIAL..... 89

CAPÍTULO 2 – COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA – EXTRUSORA MONORROSCA

5.1 MÉTODO DE PREPARO DAS COMPOSIÇÕES..... 90

5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA..... 92

5.2.1 Aspecto visual dos corpos de prova e microscopia eletrônica de varredura – MEV..... 92

5.2.2 Difração de raios X – DRX..... 92

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC..... 93

5.2.4 Termogravimetria – TG..... 94

5.2.6 Ensaio mecânico de tração..... 94

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 95

5.3.1 Aspecto visual dos corpos de prova e microscopia eletrônica de varredura – MEV..... 95

5.3.2 Difração de raios X – DRX..... 99

5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC..... 109

5.3.4 Termogravimetria – TG..... 117

5.3.5 Ensaio mecânico de tração..... 125

5.4 CONCLUSÃO PARCIAL..... 130

CAPÍTULO 3 – COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA – EXTRUSORA DUPLA ROSCA

6.1 MÉTODO DE PREPARO DAS COMPOSIÇÕES..... 132

6.2 MÉTODO DE PREPARO DE FILMES DAS COMPOSIÇÕES..... 134

6.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA..... 134

6.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão – MET..... 134

6.3.2 Permeação a vapor d'água..... 135

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 137

6.4.1 Aspecto visual dos corpos de prova..... 137

6.4.2 Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão – DRX e MET..... 140

6.4.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC..... 154

6.4.4 Termogravimetria – TG..... 161

6.4.5 Ensaio mecânico de tração..... 168

6.4.6 Permeação a vapor d'água..... 172

6.5 CONCLUSÃO PARCIAL..... 174

6.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE MONORROSCA E DUPLA ROSCA..... 176

7 CONCLUSÃO DO TRABALHO..... 178

REFERÊNCIAS..... 179

APÊNDICES..... 194

1 INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas flexíveis são produzidas com filmes plásticos finos e devem ter propriedades físicas e mecânicas adequadas para embalar e selar os produtos (SOUSA *et al.*, 2012). Estas embalagens podem ser monocamada, em que só há um tipo de material plástico ou multicamadas quando há dois ou mais tipos de plásticos, aproveitando as propriedades dos diferentes materiais em uma única embalagem.

O poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) é um copolímero aplicado no setor de embalagens, cujas propriedades dependem do teor de acetato de vinila (AV) distribuído na cadeia polimérica. A boa resistência ao impacto está em função do aumento no teor de AV, porém torna-o menos cristalino e algumas propriedades inviabilizam sua utilização, como a redução da resistência a ruptura, barreira a gases, vapor d'água e gorduras (ZHANG *et al*., 2008). A aplicação deste polímero também é restrita em embalagens flexíveis porque apresenta alta tendência ao atrito.

Uma opção de polímero para melhorar a propriedade de barreira a gases das embalagens é o emprego do poli(etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH). Os copolímeros de EVOH apresentam propriedades de barreira a gases e resistência química, contudo, estas podem ser reduzidas devido ao difícil processamento e a presença dos grupos OH, que confere ao material afinidade pelas moléculas de água. Em geral, o EVOH é incorporado na estrutura da embalagem multicamada como uma camada intermediária a outros polímeros, pois desta forma, confere melhor propriedades de barreira a vapor de água, mas seu custo é alto comparado os demais componentes da estrutura, em torno de US$7,00/kg (MOKWENA e TANG, 2012). Outro questionamento sobre a utilização destes tipos de embalagens é a necessidade da utilização de aditivos e adesivos, o que complica a regulamentação nas agências normativas e também na disposição final destes materiais pós-uso (DUNCAN, 2011).

Procurando alternativas para o EVOH e seguindo a tendência das misturas de polímeros com cargas, inorgânicas e orgânicas com dimensões na escala nanométrica, o setor de embalagens alimentícias começou a focar na possibilidade de utilização das argilas organofílicas, pois estas apresentam disponibilidade, baixo

custo e processabilidade relativamente simples. A principal vantagem da utilização das argilas organofílicas é a possibilidade de aumentar a propriedade de barreira a gás e a água no material polimérico (ADAME e BEALL, 2009; JOHANSSON e CLEGG, 2015), além de outras vantagens, como: a redução do consumo de matérias primas, haja vista que a propriedade mecânica é melhorada; a eliminação de processos secundários, tais como, a laminação das embalagens para conferir barreira e a redução no custo total de processo (AZEREDO, 2009; SILVESTRE, DURACCIO e CIMMINO, 2011). As pesquisas sobre o desenvolvimento de embalagens de alimentos contendo essas argilas começaram no final da década de 1990 (RAY *et al*., 2006), mesma época em que na indústria automobilística as aplicações dos nanocompósitos com as argilas organofílicas já estavam consolidadas com a primeira patente da Toyota referente ao desenvolvimento de nanocompósitos com a poliamida 6 (OKADA *et al.*, 1988), que visa o aumento da resistência mecânica e térmica.

A nanotecnologia tem sido uma potente ferramenta interdisciplinar que explora os materiais com pelo menos uma das dimensões na ordem de até 100 nm. Esse potencial está alinhado com o grande interesse em melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos (RAY e OKAMOTO, 2003; WORK *et al*., 2004; PAUL e ROBESON, 2008).

Desta maneira, muitas outras misturas de polímeros com cargas inorgânicas e orgânicas, de diferentes geometrias (fibras, esferas, particulados, lâminas) são utilizadas, em especial, as com dimensões na escala nanométrica, pois apresentam razão de aspecto relativamente alta e melhora diversas propriedades (CIPIRIANO *et al.*, 2007; LEAL *et al*., 2014; MOHAMADI, GARMABI e KESHAVARZI, 2014). As argilas organofílicas enquadram nestas características e podem formar nanocompósitos de polímero-argila com uma vasta gama de aplicações, pois confere aos materiais resistência a solventes e radiação (KALAMBUR e RIZVI, 2004; ZHANG e FANG, 2005; NAMBIAR e YEOW, 2012; RUBAN, MON e ROY, 2014), propriedade de barreira a gases e líquidos (THOMAS *et al.*, 2011; WILSON *et al.*, 2012), resistência a chama (SZÉP *et al.*, 2006; WANG, HE e WILKIE, 2010), propriedade mecânica (TJONG e MENG, 2003a; PEETERBROECK *et al.*, 2005; GRANADO E EGUIAZÁBAL, 2014; BABAIENEJAD e BAGHERI, 2015), entre outras.

Este trabalhado está estruturado em três capítulos e apresenta resultados obtidos na incorporação da bentonita pura e de argilas organofílicas, de diferentes

origens e com diferentes modificadores, no copolímero de poli(etileno-*co*-acetato de vinila), utilizando a extrusão monorrosca ou dupla rosca, visando aplicação em filmes para embalagens alimentícias com propriedade de barreira a vapor d´água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

Basicamente, a principal função das embalagens é proteger os alimentos contra a deterioração sob a ação química, física ou microbiológica. Na prática, deve-se assegurar a integridade do alimento acondicionado até o consumo final (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2004).

Com base na história, a embalagem foi um fator para o desenvolvimento do comércio e para o crescimento das cidades, pois até certo momento tinham como função a proteção, contenção e viabilizar o transporte dos produtos. Com o desenvolvimento das atividades econômicas, as embalagens começaram a incorporar novas funções além destas, como uma forma de expor o produto ao consumidor com visual atraente (MESTRINER, 2002).

Desta forma, as embalagens devem apresentar outras qualidades, sendo estas alinhadas com a aparência final apresentada ao público consumidor, como coloração e transparência, logo, são consideradas como o maior veículo de venda e de construção da marca e da identidade de um produto (DELLA-LUCIA *et al.*, 2007; GONÇALVES, PASSOS e BIEDRZYCKI, 2008).

O avanço da tecnologia permitiu o setor de embalagens a se atualizar conferindo o *design* mais atrativo, além da variedade de cores, formatos, tipos e funcionalidades (AZEREDO, FARIA e AZEREDO, 2000). A preocupação em uma embalagem para alimentos não se trata apenas do aspecto estético, mas sim a “vida de prateleira” de um alimento, que é o período em que os alimentos se conservam em boas condições. E, para isto, o teor de umidade e a presença de ar em que o alimento está exposto são fatores limitantes do tempo de conservação.

No Brasil, a importância do setor de embalagens foi verificada com base no consumo das matérias primas utilizadas em função do faturamento em bilhões de reais, no período de 2004 e 2009, e percebeu-se um crescimento do mercado brasileiro mesmo com a crise financeira mundial e, ainda, liderada pela indústria de embalagens plásticas (Associação Brasileira de Embalagem, 2010 *apud* SANTOS, 2011).

A utilização das embalagens plásticas atende principalmente aos setores de higiene e limpeza, cosméticos, farmacêutico e alimentício. Em 2011, aproximadamente 30% do total de embalagens plásticas foram utilizadas pelo setor alimentício, em artefatos flexíveis ou rígidos e fibras para sacos (SANTOS, 2011). Em especial, utilizam-se filmes multicamadas para a conversão em embalagens pelo processo de termoformação. Este processo consiste na produção de uma embalagem através da montagem do fundo feito de um filme termoplástico, normalmente aquecido por um determinado tempo em um molde perfurado, e sob a ação de vácuo adquire o formato ajustado para receber o produto. Em seguida, o filme termoformado com o produto é selado com um filme de tampa plano e retirado o ar da embalagem.

O setor alimentício utiliza essas embalagens nos mais diversificados produtos e uma ampla combinação de materiais e estruturas. São embalagens rígidas ou flexíveis, transparentes ou opacas, com maior ou menor desempenho dependendo da finalidade (FIGURA 1).

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DA APLICAÇÃO DAS EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS
FONTE: Embalagem sustentável (2012); Blog da Pack (2013); Blog do Plástico (2013); Plástico (2013)

O principal fator requerido para a obtenção destas embalagens é a utilização de polímeros com boas propriedades de barreira (LAGARON, CATALÁ e GAVARA, 2004). Normalmente, filmes de poliamida conferem boa barreira a oxigênio, além de alta resistência mecânica, porém o custo é relativamente alto, além da inconveniência de absorver umidade (SÁNCHEZ-VALDES, 1998; HU *et al.*, 2005). Os copolímeros de EVOH apresentam propriedades de barreira a gases e resistência química, contudo, estas propriedades podem ser reduzidas devido à difícil termoformabilidade e pela presença dos grupos hidroxila (GIMÉNEZ *et al.*, 2004; FRANCO-URQUIZA *et al.*, 2013). O EVOH é usualmente incorporado na estrutura da embalagem como uma camada intermediária a outros polímeros, pois desta forma, confere melhor propriedades de barreira a vapor de água (LÓPEZ-RUBIO, 2011). O poli(tereftalato de etileno) (PET), um poliéster muito utilizado em garrafas de água e bebidas carbonatadas, também apresenta boa propriedade de barreira, principalmente, aos gases oxigênio e dióxido de carbono, e resistência ao calor, óleos minerais, solventes e ácidos (MARSH e BUGUSU, 2007).

Atualmente, a estrutura de um filme multicamada aplicado no setor alimentício é composta por uma camada externa que possibilite a impressão e proteção, uma camada intermediária com propriedade de barreira a gás, tal como, o EVOH, o poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), e uma camada interna de polietileno (PE) que garante a selagem hermética (FIGURA 2).

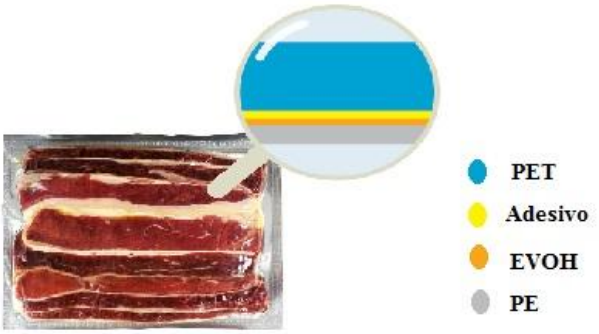


FIGURA 2 – ILUSTRAÇÃO DE UMA EMBALAGEM COM FILME MULTICAMADA PARA CARNES COM OS RESPECTIVOS CONSTITUINTES DA ESTRUTURA
FONTE: Evertis. Modificado pelo autor (2014)

2.2 POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) – EVA

O poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) é um polímero da família das poliolefinas, constituído de uma cadeia hidrocarbônica e de grupos acetatos distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica.

O EVA é obtido por polimerização via radical na presença de oxigênio e/ou peróxidos orgânicos, em temperatura e pressão elevadas, com adição do monômero AV durante o processo (FIGURA 3). A síntese do polímero pode ser em solução ou em emulsão, e o controle no teor de AV permite uma variedade de produtos, pois à medida que aumenta a quantidade confere maior grau de polaridade aos materiais, aumento na elasticidade, resistência ao impacto e de adesão. No entanto, pode ocorrer a diminuição do grau de cristalinidade e, em consequência, a perda de propriedade mecânica e de barreira. Em geral, dependendo da aplicação a qual se destina, o teor de acetato de vinila pode variar de 5 a 60% (m/m), permitindo a aplicação do EVA na forma de borrachas, termoplásticos elastoméricos e plásticos e, desse modo, normalmente são chamados de copolímeros de EVA.

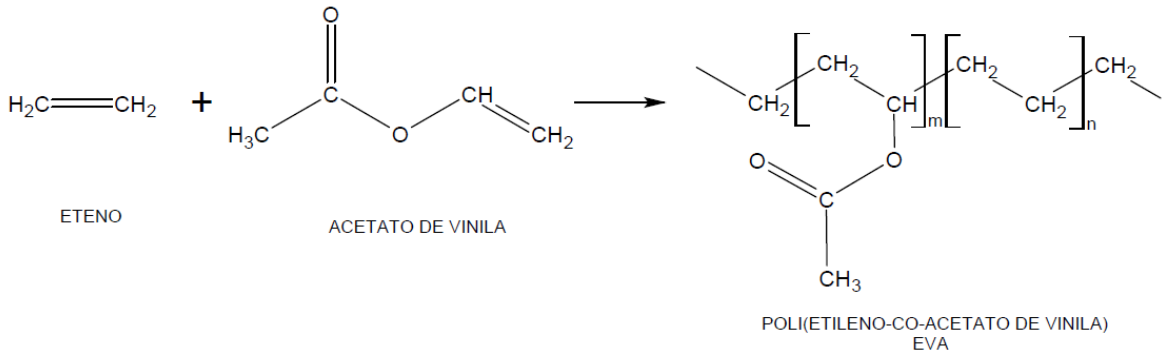


FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) A PARTIR DOS MONÔMEROS ETENO E ACETATO DE VINILA
FONTE: O autor (2014)

Os copolímeros EVA podem ser divididos em dois grupos: os de baixa concentração de acetato de vinila (até 18% (m/m)) e os de alta concentração (teores

acima de 18% (m/m)). Quando comparado com o homopolímero PE e o poli(acetato de vinila) (PVAc), o EVA geralmente apresenta propriedades intermediárias devido sua complexa morfologia, composta por uma fase cristalina (unidades metilênicas), uma região interfacial (contendo segmentos metilênicos e segmentos de acetato) e uma fase amorfa também contendo segmentos metilênicos e segmentos de acetato (YAMAKI, PRADO e ATVARS, 2002).

De modo geral, a quantidade de acetato de vinila tem dois principais efeitos nas propriedades dos copolímeros de EVA: o primeiro é o efeito de perturbar as regiões cristalinas formadas pelos segmentos metilênicos no copolímero, pois esta porção cristalina é progressivamente reduzida pelo aumento de acetato de vinila, até que, entre 40 e 50% em massa de acetato, o material torna-se completamente amorfo. O segundo efeito resulta da natureza polar da cadeia lateral do grupo acetato ao longo do polímero, neste caso, o aumento no teor deste grupo, aumenta a polaridade do copolímero.

A aparência física de copolímeros de EVA na forma de filmes termoplásticos, de seções relativamente finas, varia de um material transparente e macio, semelhante aos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), neste caso contendo cerca de 5% em massa de AV, até um material pouco opaco quando com seções mais espessas e/ou ainda, tornando borrachoso com altos teores de AV. A dureza da superfície está associada tanto à massa molecular quanto ao grau de cristalinidade. Como previsto, a redução da dureza está ligada com o aumento no teor de AV, diminuindo a cristalinidade e logo, aumentando o índice de fluidez.

Os copolímeros de EVA com teores de acetato de vinila entre 18-28% em massa são os mais utilizados e aplicados na indústria de calçados para a confecção de placas expandidas, isto é, com estrutura celular, para estampagem de palmilhas, entressolas, confecção de solados, e/ou em artigos diversos como viseiras, brinquedos, material didático, cabos elétricos, etc. (ALLEN *et al.*, 2005) (FIGURA 4).

FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA)
FONTE: EVA film (2011); Sefapi (2013); Lanxess (2015)

Outro importante setor de aplicação é o de embalagens, em que os copolímeros de EVA na concentração de 3 a 18% de AV apresentam flexibilidade semelhante ao poli(cloreto de vinila) (PVC) plastificado, e dureza. Desta forma, estes copolímeros são aplicados em embalagens para alimentos, seja em contato direto ou indireto, utilizando o processo de coextrusão[1] para a manufatura de laminados com poli(tereftalato de etileno) (PET) ou polipropileno biorientado[2] (BOPP) (SHAFIEE e RAMAZANI, 2008; ROBERTSON, 2013).

Contudo, o EVA aplicado no setor de embalagens apresenta algumas propriedades que inviabiliza sua utilização, como a baixa resistência a ruptura, estabilidade térmica e de barreira a gases, vapor de água e gorduras (ZHANG *et al.*, 2008). Dentre as inúmeras alternativas a fim de melhorar estas propriedades, destaca-se a obtenção de nanocompósitos de EVA/argila (SHI *et al.*, 2009; UGEL, GIULIANO e MODESTI, 2011; QUEIROZ *et al*., 2014; COLONNA, CUTTICA e FRACHE, 2014).

[1] Coextrusão é um processo em que mais de um tipo de polímero é extrudado ao mesmo tempo para produzir um produto laminado.
[2] BOPP são filmes de polipropileno (PP) biorientados. A orientação de filmes trata-se de um processo físico de orientação das cadeias moleculares do polímero, promovendo aumento na resistência à tração e rigidez do material.

2.3 ADITIVOS POLIMÉRICOS

2.3.1 Argilas e argilominerais

A utilização dos termos argila e argilomineral ainda confundem especialistas da área. A fim de resolver este impasse, o JNC (*Joint Nomenclature Comittees*), formado pelos comitês de nomenclatura AIPEA (*Association Internationale pour l'Etude dês Argiles*) e o CMS (*Clay Minerals Society*), propôs a normatização de nomenclatura dos termos argila e argilomineral (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

O JNC refere-se ao termo argila como um material de ocorrência natural composto principalmente por minerais finamente granulados, que é geralmente plástico em contato com certas quantidades de água e se torna rígido ou duro após a secagem ou queima (GUGGENHEIM e MARTIN, 1995). O fato de a procedência ser natural exclui as argilas produzidas sinteticamente, sendo, portanto, materiais essencialmente inorgânicos, eliminando lama, alguns tipos de solos, entre outros, que contém grande quantidade de matéria orgânica. O caráter designado de plasticidade, que se refere à capacidade de um material ser moldado em uma superfície, não precisa ser medido ou quantificado para a utilização do termo argila. Da mesma forma, o tamanho das partículas também mostra uma propriedade com aspecto difícil de medir, e não é uma propriedade universalmente aceita em todas as áreas da ciência. No entanto, considera-se atualmente que são partículas menores que 4 micrômetros.

No caso dos argilominerais, JCN define como minerais filossilicatos e minerais que promovem plasticidade à argila e dureza após a secagem ou queima. Diferentemente das argilas, os argilominerais podem ter origem sintética e qualquer tamanho de filossilicato pode ser considerado argilomineral, pois o tamanho de partícula não é um critério para a definição (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

2.3.2 Bentonita e montmorilonita

Knight[3] (1898 *apud* GRIM e GUVEN, 1978) denominou de bentonita, em 1898, como um material similar à argila com propriedades saponáceas encontrado na região de *Fort Benton* em *Wyoming* nos Estados Unidos. O termo bentonita é dado à argila que tem como o principal argilomineral a montmorilonita (MMT) (55 a 70%) e ainda, outros argilominerais como a saponita, hectorita, beidelita e nontronita, pertencentes ao grupo das esmectitas.

As bentonitas apresentam uma granulação muito fina, sendo comum a presença também de quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, corita, caulinita, mica e ilita. Tem a propriedade de inchamento quando imersa em água, podendo chegar até 20 vezes o volume seco. Quimicamente apresentam quantidades de metais alcalinos e alcalinos terrosos. As bentonitas com elevado teor de íons sódio, chamadas de bentonitas sódicas, apresentam um maior número de aplicações frente aos demais tipos (SANTOS, 1989).

A MMT é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas e possui partículas de tamanhos que variam de 2,0 a 0,1 μm de diâmetro, com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm, na forma de placas ou lâminas. Desta maneira, também pertence ao grupo dos filossilicatos ou silicatos lamelares, pois são constituídos do empilhamento de unidades conhecidas como lamelas, as quais estão ligadas umas às outras através de interações eletrostáticas. De acordo com a distribuição das cargas elétricas na estrutura lamelar, estes compostos podem ser divididos em três classes: argilas catiônicas, compostos neutros (grafites) e as argilas aniônicas (SANTOS, 1989; PERGER, CORNA e FORNES, 1999). Têm-se como exemplo de argilas aniônicas os hidróxidos duplos lamelares, ou pela sigla HDL, que apresentam espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas (CUNHA *et al*., 2010).

A MMT apresenta um arranjo estrutural bem definido formado por lamelas sucessivas do tipo 2:1, ou seja, formado pela combinação de duas folhas tetraédricas, constituídas por ligações silício-oxigênio (sílica) e uma folha central octaédrica de alumina formado pelas ligações de átomos de alumínio ligados aos

[3] KNIGHT, W. C. **Bentonite.** Eng. Min. J., v. 66, p. 491, 1898.

átomos de oxigênio presente nas folhas tetraédricas da sílica. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e, geralmente, tem orientação paralela aos planos (001) dos cristais, conferindo a estrutura lamelar (FIGURA 5) (SANTOS, 1989; PERGER, CORNA e FORNES, 1999).

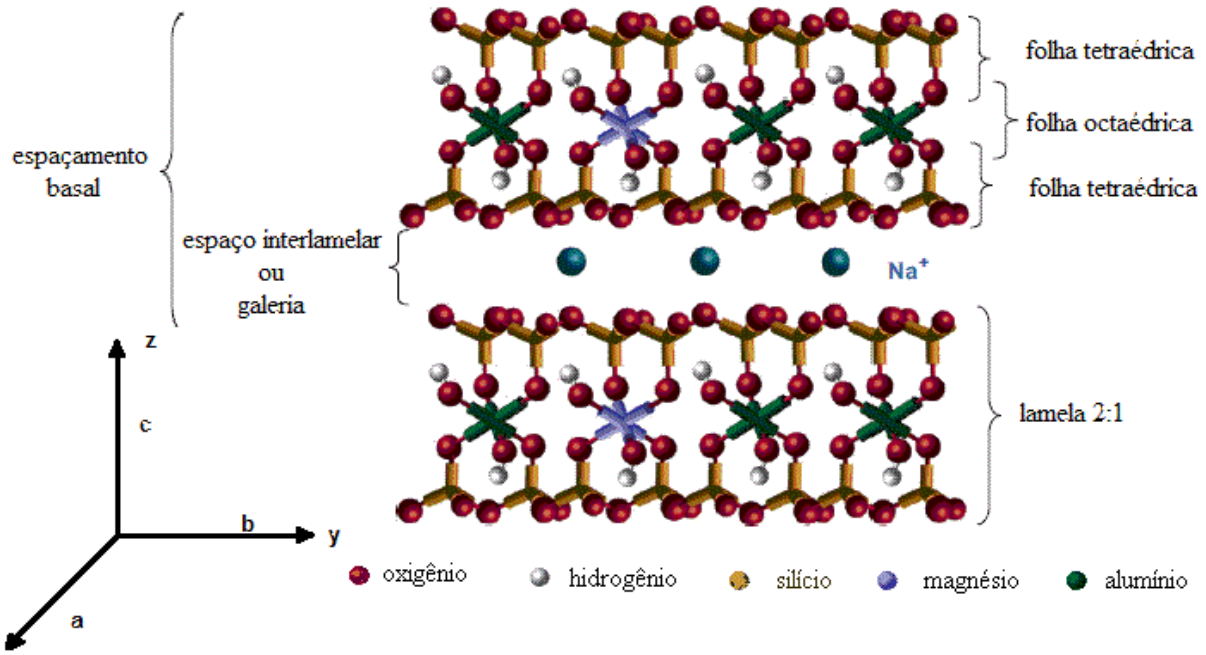


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PARTE DA ESTRUTURA DE DUAS LAMELAS DA MONTMORILONITA
FONTE: Paul e Robeson, 2008. Modificado pelo autor (2014)

Denomina-se a razão de aspecto de um argilomineral a relação entre o comprimento e a espessura das lamelas. Sendo assim, quanto maior este valor da relação menor é a espessura e mais diferenciadas serão as propriedades exercidas pelo material. As lamelas da montmorilonita são extremamente finas, quando em contato com a água apresentam boa capacidade de delaminação, contudo, durante o processo de secagem tem tendência de agregação. A espessura lamelar é de, aproximadamente, 1 nm, a largura da placa em torno de 100 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a alguns micrômetros, determinando uma elevada razão de aspecto, chegando a um valor próximo de 1000 e uma área específica de até 800 $m^2.g^{-1}$ de argila (SANTOS, 1989; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

A distância entre um plano de átomos em uma lamela e um plano equivalente em outra lamela é chamada de espaçamento basal ou interplanar basal e esta, pode variar e apresentar, por exemplo, 15 Å. Na região entre as lamelas existem lacunas

que são denominadas de galerias ou espaços interlamelares (RAY e OKAMOTO, 2003).

A composição química e a fórmula geral da cela unitária da MMT é dada por:

$$(M_y^+ . nH_2O)\left(Al_{2-y}^{3+} Mg_y^{2+}\right) Si_4^{4+} O_{10}(OH)_2 \quad (1)$$

onde M^+ representa um cátion monovalente ou divalente, chamado de cátion trocável, existente nas galerias (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006).

A composição química da MMT pode variar, pois na estrutura cristalina podem ocorrer substituições isomórficas, ou seja, substituição de certos íons como o Al^{3+} por Mg^{2+}, tornando-a com carga elétrica negativa e o balanceamento elétrico feito pela presença do cátion trocável M^+, podendo este ser íons sódio, potássio ou cálcio, que ocupam o espaço interlamelar na forma anidra ou hidratada. A natureza destes cátions e a quantidade de água modifica a distância entre as lamelas (SANTOS, 1989; COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

Na MMT cerca de 80% dos cátions trocáveis estão nas galerias e o restante encontra-se nas superfícies laterais. Uma propriedade importante, dada pela soma destes cátions, é capacidade de troca de cátions (CTC), expressa em meq/100 g de argila, sendo que para MMT varia de 80 a 150 meq/100 g de argila (SANTOS, 1989).

Portanto, os argilominerais podem ser modificados por processos de adsorção, troca iônica com cátions inorgânicos ou orgânicos, reação com ácidos, pilarização com diferentes tipos de cátions, desidroxilação e calcinação a fim de, obter as argilas organofílicas (BERGAYA e LAGALY, 2001; COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).

2.3.3 Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são obtidas preferencialmente pela troca iônica com espécies orgânicas do tipo surfactantes. A intercalação destas espécies químicas confere uma expansão do plano (001) do argilomineral, usualmente investigado por difração de raios X (DRX) (FERREIRA *et al.*, 2006).

Segundo Paiva, Morales e Díaz (2008), as pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas dentro das galerias dos argilominerais iniciaram nos anos de

1920, após a introdução da técnica de DRX em 1913. Os resultados promissores de Gieseking (1939) pela troca iônica com azul de metileno permitiu a proposta de usar os íons de amônio como NH_3R^+, NH_2R^{2+}, NHR^{3+} e NR^{4+} (sendo R = radical alquila ou arila) como modificadores.

Os sais de amônio quaternário utilizados na modificação possuem, geralmente, um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados normalmente de ácidos graxos) ligados diretamente ao átomo de nitrogênio onde fica a parte catiônica da molécula. Estes sais quando adicionados às suspensões aquosas das bentonitas, substituem os cátions sódio que são mais facilmente trocáveis, sendo assim, os cátions de amônio, com as longas cadeias hidrocarbônicas livres se acomodam entre as camadas do argilomineral, tornando-as organofílicas (SILVA e FERREIRA, 2008) (FIGURA 6). Os principais tipos de sais de amônio quaternário estão na forma de cloreto ou brometo, com a cadeia hidrocarbônica de 10 a 18 átomos de carbonos, como por exemplo, os haletos de diasterildimetil amônio, haletos de dialquildimetil amônio, haletos de alquilbenzildimetil amônio, haletos de alquildimetilhidroxietil amônio, haletos de alquiltrimetil amônio e os haletos de cetiltrimetil amônio (FIGURA 7) (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008).

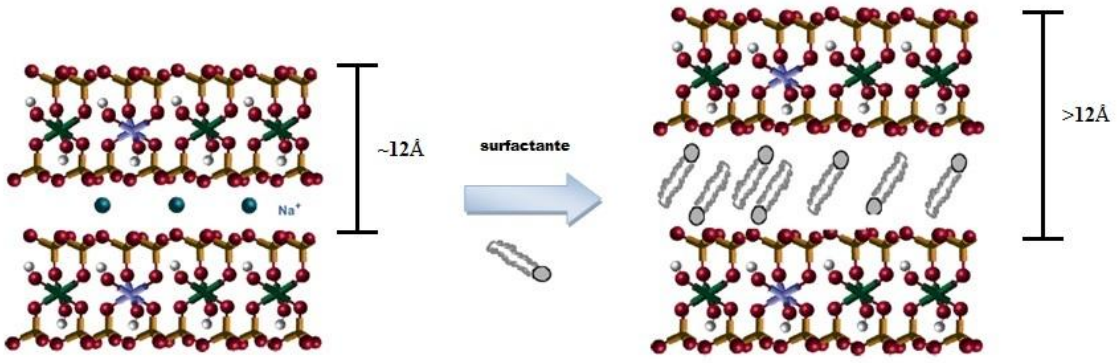


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO SURFACTANTE NA GALERIA DA MONTMORILONITA E A DEMONSTRAÇÃO DO AUMENTO DO ESPAÇAMENTO BASAL
FONTE: Paul e Robeson, 2008. Modificado pelo autor (2014)

Além do aumento no espaçamento basal promovido pelo modificador, ocorre a conversão do caráter hidrofílico para hidrofóbico da argila, sendo um fator interessante em diversas aplicações tecnológicas, por exemplo, como matéria prima para diversos produtos (tintas, vernizes, graxas, resinas e cosméticos) (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009) e na preparação de nanocompósitos poliméricos (FLOODY *et al*., 2009).

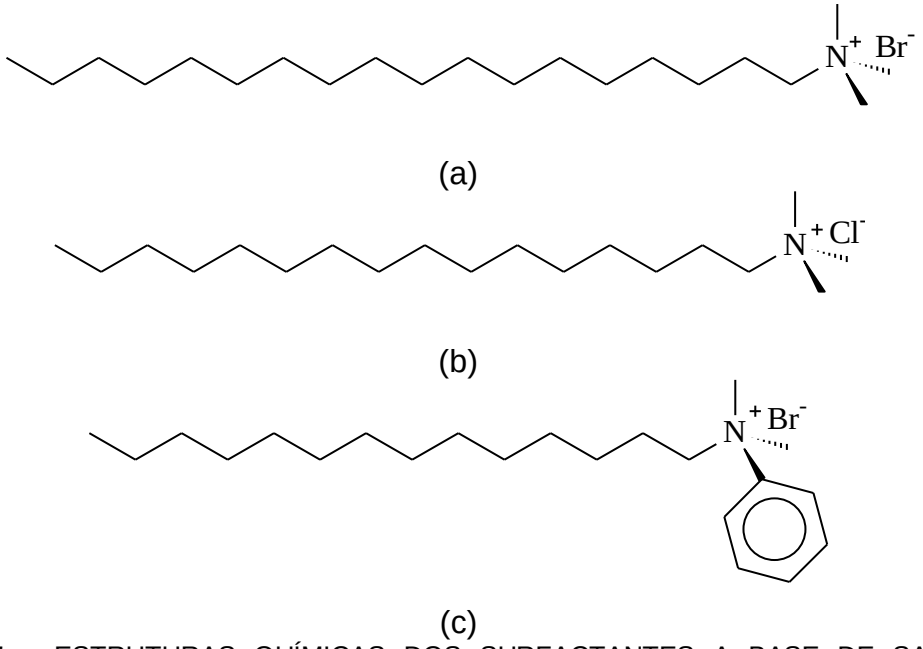


FIGURA 7 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SURFACTANTES A BASE DE SAIS AMÔNIO QUATERNÁRIOS: (A) BROMETO DE ESTEARILDIMETIL AMÔNIO; (B) CLORETO DE CETILTRIMETIL AMÔNIO; (C) BROMETO DE TETRADECILDIMETILBENZIL AMÔNIO.
FONTE: O autor (2014)

A modificação das argilas com os surfactantes, às vezes chamada de organofilização, apresenta variada descrição na literatura, geralmente envolvendo a preparação de suspensões aquosas de bentonitas com concentrações entre 3 a 10% em massa e a posterior adição do surfactante à suspensão (PEREIRA, RODRIGUES e DIAZ, 2007; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Dependente do número de átomos de carbono ou da quantidade de cadeias hidrocarbônicas e da espécie catiônica do surfactante, estes podem adquirir arranjos na região interlamelar, conforme proposto por Lagaly (1986), do tipo monocamada lateral, bicamada lateral, camada pseudotrimolecular ou monocamada do tipo parafina (YILMAZ e YAPAR, 2004; CALDERON *et al.*, 2008, DUCHET-RUMEAU *et al.*, 2010) (FIGURA 8).

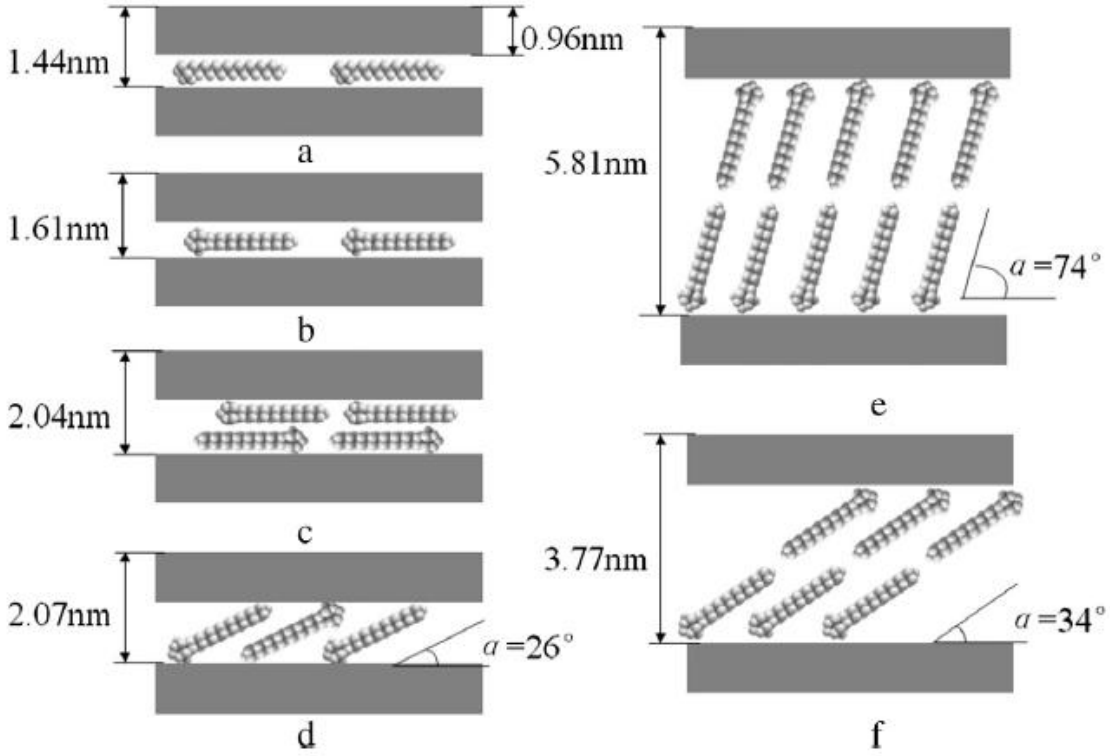


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS ARRANJOS ESTRUTURAIS DOS CÁTIONS SURFACTANTES NA GALERIA DA MONTMORILONITA. (A) E (B) MONOCAMADA LATERAL; (C) BICAMADA LATERAL; (D) MONOCAMADA DO TIPO PARAFINA; (E) ESTRUTURA BICAMADA DO TIPO PARAFINA COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO (α = 74º); (F) ESTRUTURA BICAMADA DO TIPO PARAFINA COM ÂNGULO DE INCLINAÇÃO (α = 34º)
FONTE: HU *et al*. (2013)

Atualmente, uma importante aplicação das argilas organofílicas é a preparação de nanocompósitos poliméricos. Contudo, na prática, a utilização das argilas organofílicas modificadas pelos surfactantes de amônio quaternário apresentam limitações. Geralmente, a preparação destes nanocompósitos se dá pela técnica *melt blending*, em que, o polímero no estado fundido é misturado com a argila organofílica. Porém, a temperatura de decomposição dos sais de amônio é muito próxima da temperatura atingido durante a mistura, isso leva à decomposição do sal e consequentemente, confere uma coloração, odor e gosto indesejável, além da degradação do polímero (CUI *et al*., 2008; SARIER, ONDER e ERSOY, 2010). Grande parte das argilas organofílicas, comercialmente disponíveis, contém o íon amônio como modificador (TABELA 1).

TABELA 1 – DADOS RELACIONADOS ÀS EMPRESAS FORNECEDORAS DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

EMPRESA/ FORNECEDOR	BYK ADDITIVES	NANOCOR	SÜD-CHEMIE	LAVIOSA CHEMIA MINERARIA
ORIGEM	Estados Unidos	Estados Unidos	Alemanha	Itália
NOME COMERCIAL	Cloisite®	Nanomer®	Nanofil®	Dellite®

FONTE: O autor (2014)

Os cátions de surfactantes de sais primário, secundário, terciário e quaternário de fosfônio também são utilizados na modificação (AVALOS *et al.*, 2009; SEYIDOGLU e YILMAZER , 2013). Estes apresentam frente aos cátions de surfactantes de amônio maior estabilidade térmica, visto que em muitos estudos têm-se a proposta de utilizar esta espécie na preparação de nanocompósitos (XIE *et al*., 2002; HEDLEY *et al*., 2007; PATEL *et al*., 2007; AVALOS *et al*., 2009; SUIN *et al*., 2014; PRAHSARN *et al.*, 2014).

De fato, tanto os surfactantes de sais de amônio quanto de fosfônio apresentam limitações. Embora as argilas organofílicas com íons de surfactantes de amônio ofereçam menor estabilidade térmica comparada às contendo os íons de fosfônio (CALDERON, LENNOX e KAMAL, 2008), a dissolução dos sais de fosfônio em água é muito baixa, de modo que a intercalação na argila em água e a remoção do excesso deste sal presente após o tratamento de modificação é dificultada (AVALOS *et al*., 2009). Um cenário promissor é a utilização das argilas organofílicas na formação de nanocompósitos poliméricos.

2.4 NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO/ARGILA ORGANOFÍLICA

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros é comumente empregada para obtenção de materiais mecanicamente mais resistentes, atuando como agente de reforço (WAN *et al*., 2003) e/ou, promovendo o aumento na estabilidade térmica (ZARAGOZA *et al*., 2006; LESZCZYNSKA *et al*., 2007). Em determinados casos também foi estudado as propriedades ópticas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000), magnéticas (BAKER, SHAH e HASANAIN, 2004) ou elétricas (SANDLER *et al*., 1999) do produto final.

A utilização das argilas organofílicas nas diversas matrizes poliméricas tornou-se uma grande alternativa no meio acadêmico e industrial, pois as propriedades do material são significativamente melhoradas quando comparadas ao polímero virgem ou com cargas convencionais, como por exemplo, a sílica, ou ainda, em vista de materiais micro- ou macrocompósitos (RAY e OKAMOTO, 2003). Contudo, muitos pesquisadores atribuem as propriedades finais destes materiais com a técnica e/ou procedimento utilizado durante a etapa de preparação.

As estruturas dos nanocompósitos podem apresentar, dependendo da técnica de preparo, de três formas:

- microcompósito, onde é observado duas fases distintas, pois as lamelas das argilas organofílicas estão adsorvidas nas cadeias do polímero (FIGURA 9 a);

- intercalado, onde ocorre uma melhor interação entre as fases, nas quais as cadeias do polímero estão intercaladas nas lamelas das argilas organofílicas, afastando-as, sendo, verificada pela micrografia (FIGURA 9 b);

- esfoliado, onde é observado o desordenamento das lamelas das argilas organofílicas devido à quebra das interações entre elas, sendo disperso na matriz polimérica (FIGURA 9 c).

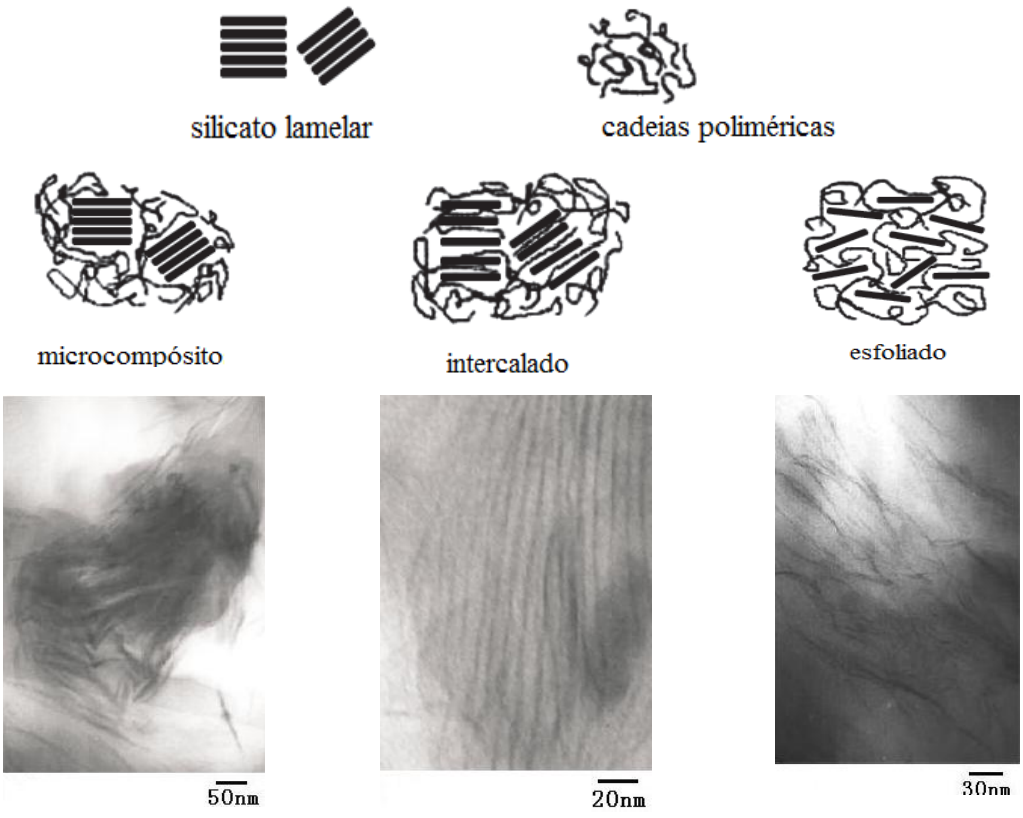


FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DE NANOCOMPÓSITOS E AS RESPECTIVAS MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)
FONTE: ZHANG *et al*. (2003)

A produção de nanocompósitos de polímero/argila organofílica pode ser realizada basicamente de três formas: por meio de polimerização *in situ*, em solução e preparação no estado fundido (*melt blending*).

A polimerização *in situ* consiste no intumescimento do material lamelar dentro de uma solução contendo um monômero, de modo que o monômero se insere entre as lamelas. Posteriormente, é feita a polimerização de forma que o polímero seja gerado na região interlamelar. A técnica em solução consiste na presença de um solvente que solubiliza a matriz polimérica e promove o inchamento dos silicatos, com posterior evaporação do solvente para formar um filme polimérico. A técnica de processamento do polímero no estado fundido (*melt blending*) consiste na mistura do material lamelar com o polímero em seu estado fundido. A processabilidade por cisalhamento e as possíveis interações químicas da mistura promovem a intercalação e/ou esfoliação das lamelas individuais do silicato entre as cadeias do polímero. Nesse caso, deve-se esperar que a superfície das lamelas seja suficientemente compatível com o polímero.

A técnica *melt blending* tem-se tornado cada vez mais popular na preparação de nanocompósitos polímero/argila organofílica, pois envolve termoplásticos *commodities* não polares, como o poliestireno (PS), a classe das poliolefinas, os pouco polares, como o PET, os fortemente polares como a classe das poliamidas e os polímeros de engenharia.

Nesta técnica, os polímeros podem ser processados por métodos convencionais, tais como moldagem por injeção e extrusão, termoformagem, sopro, entre outros. Uma das justificativas é a vantagem ambiental devido à ausência de solventes orgânicos, além de minimizar custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos já utilizados pela indústria da área (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2008).

A intercalação do polímero depende criticamente da modificação das bentonitas, para a obtenção das argilas organofílicas, através da funcionalização com surfactantes orgânicos (HASEGAWA *et al.*, 2003). Além disso, fatores envolvendo o processamento como a temperatura, a pressão, o tipo e velocidade de rotação das roscas nas máquinas, contribuem para a formação dos nanocompósitos com as variações possíveis de estruturas.

2.4.1 Nanocompósitos de EVA/argila organofílica

Os estudos de nanocompósitos dos copolímeros de EVA contemplam diversas finalidades e propriedades. A maioria dos estudos envolve a dispersão de argilominerais, principalmente a montmorilonita, modificada organicamente ou não, com o interesse de aproveitar a elevada razão de aspecto para melhorar as propriedades térmicas (PRAMANIK *et al.*, 2003), mecânicas (ZHANG e SUNDARARAJ, 2004; PEETERBROECK *et al.*, 2005) e de barreira a gases (TIAN *et al.*, 2004; SHAFIEE e RAMAZANI, 2008; URRESTI *et al.*, 2011).

A maioria das publicações científicas utiliza a técnica de *melt blending* para produzir e estudar os nanocompósitos de EVA, geralmente, utilizando equipamentos como um misturador intensivo, uma extrusora mono ou dupla rosca (GIANELLI *et al.*, 2004; ZHANG e SUNDARARAJ, 2004). O misturador intensivo tem uma boa capacidade de misturar o material sólido (pó) aos *pellets* de polímero através da tensão de cisalhamento, pois favorece as condições para que o polímero passe para o estado fundido. No caso das extrusoras, a dupla rosca tem maior capacidade de homogeneização comparada a monorrosca devido à presença dos dois parafusos ou “roscas sem fim” que, além de fundir o polímero por cisalhamento e também com o auxílio da temperatura, tem a competência de misturar os materiais (DE PAOLI, 2008). Assim como verificado por Gianelli e colaboradores (2004), as variações estruturais dos nanocompósitos de EVA estão relacionadas com os métodos de processamento.

A caracterização estrutural destes sistemas é comumente atribuída a duas técnicas, a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Pelo monitoramento do difratograma quanto à forma, a posição e intensidade dos picos de difração do argilomineral referente ao plano 001 na matriz polimérica, pode-se propor se a estrutura está evoluindo de intercalada para esfoliada, além de poder avaliar quantitativamente o aumento no espaçamento basal. Pelas imagens de MET, Zanetti *et al.* (2001b) observaram a formação de micro e nanocompósitos de EVA através da presença de lamelas únicas esfoliadas, tactóides formados por variados números de lamelas e agregados de tactóides. Em outro estudo também utiliza a correlação destas técnicas para avaliar o grau de dispersão do material com

a polaridade da matriz polimérica, sendo neste caso, os autores propuseram a modificação da MMT com diferentes surfactantes (CHAUDHARY *et al*., 2005).

O uso das técnicas microscópicas com as diferentes capacidades de magnificação é fundamental na atuação da caracterização da morfologia dos nanocompósitos poliméricos. O papel destas técnicas é de não apenas informar sobre a estrutura da carga ou agente de reforço, mas também sobre a distribuição deste no polímero, ou ainda, a adesão carga-polímero. A baixa afinidade entre a matriz e a carga é uma das principais causas da formação de aglomerados com dimensões críticas, que levam à perda de propriedade mecânica e ocasionam falha prematura nos materiais compósitos (ADHIKARI e MICHLER, 2009).

As técnicas termoanalíticas também são frequentemente utilizadas na caracterização dos nanocompósitos polímero-carga. O uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite elucidar alguns efeitos de interação carga-polímero através dos efeitos de primeira e segunda ordem, como, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c). Alguns estudos de nanocompósitos de EVA verificam o comportamento cristalino do polímero em função da variação do teor das cargas, assim como, a relação da estrutura do nanocompósito e o efeito na T_m associado a pouca mobilidade molecular das cadeias do polímero (URRESTI *et al.*, 2011; WILSON *et al.*, 2012). Lembrando que, nas técnicas de processamento que utilizam o cisalhamento e a temperatura para misturar o polímero e a carga, há a preocupação de que as cargas no polímero não favoreçam ou catalisem o processo degradativo das cadeias poliméricas, mas sim, se possível, inibir e/ou ainda promover o aumento na estabilidade térmica. Pela termogravimetria (TG), Joseph e Focke (2011) observaram que o aumento na incorporação de 1, 3, 5 e 10% em massa da argila organofílica em EVA, aumentou as temperaturas de degradação referentes aos dois principais estágios de degradação do polímero. Segundo os autores, a argila organofílica atuou como um estabilizador termoxidativo, muito provavelmente, devido às interações interfacial entre carga-polímero (JOSEPH e FOCKE, 2011).

Os parâmetros mecânicos associados ao ensaio de tração de corpos de prova dos nanocompósitos de EVA são determinantes e indicativos, quando ligados aos resultados das outras técnicas, a cerca da estrutura formada. Inúmeros trabalhos reportam a propriedade mecânica dos nanocompósitos em termos de

tensão na ruptura (σ), alongamento ou deformação na ruptura e módulo elástico ou de Young (*E*) em função da quantidade de carga. Peeterbroeck, Alexandre e Dubois (2005) associaram o aumento menos significativo do módulo elástico em nanocompósitos de EVA ao menor grau de esfoliação da argila organofílica. Os autores, ainda observaram que o comportamento de fratura é independente da origem da argila, mas sim, relacionados com a natureza do modificador da argila e também, do estado de dispersão delas no polímero.

Diante do embasamento em vários estudos referente à aplicação e caracterização mecânica, térmica e morfológica do poli(etileno-*co*-acetato de vinila) contendo argilas organofílicas e a potencialidade de aplicação em filmes destinados para embalagens alimentícios, o presente trabalho almeja contribuir com informações e concepções relevantes aos estudos da área.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da adição da bentonita natural e tratada quimicamente com sal de amônio ou modificador isento de sal de amônio, nas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a umidade do poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar as bentonitas naturais com o modificador isento de sal de amônio, AMS-32^{TM} (IOTO INTERNATIONAL, 2011) e com o brometo de cetiltrimetilamônio.
- Caracterizar as bentonitas naturais e as argilas organofílicas por meio das técnicas de determinação da capacidade de troca iônica, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, capacidade de inchamento e espectrometria de fluorescência de raios X.
- Preparar as misturas de EVA com a bentonita natural utilizando extrusora monorrosca ou dupla rosca, seguida de moldagem por injeção.
- Preparar as misturas de EVA com a argila organofílica isenta de sal de amônio, utilizando extrusora monorrosca ou dupla rosca, seguida de moldagem por injeção.
- Preparar as misturas de EVA com a argila organofílica contendo o brometo de cetiltrimetilamônio utilizando extrusora monorrosca ou dupla rosca, seguida de moldagem por injeção.
- Caracterizar as misturas de EVA/bentonitas naturais e EVA/argilas organofílicas por meio das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e/ou microscopia eletrônica de transmissão,

calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e ensaio mecânico de tração.

- Avaliar a permeabilidade das misturas de EVA/bentonita e EVA/argilas organofílicas a vapor d’água.
- Realizar as correlações entre as misturas processadas em monorrosca e dupla rosca, por meio de técnicas de análise mecânica, térmica e morfológica, entre o polímero e as misturas do polímero com as bentonitas naturais e as argilas organofílicas.

CAPÍTULO 1 – BENTONITAS E ARGILAS ORGANOFÍLICAS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

AMS-32^{TM}: agente modificador de superfície orgânico, não iônico, constituído de cadeias contendo 18 átomos de carbono, livre de sal de amônio (IOTO INTERNATIONAL, 2011), produzido e fornecido pela empresa Ioto International.

Azul de metileno: Fornecedor Dinâmica

Vulgel CN 45: bentonita sódica natural, fornecida pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA.

Brometo de cetiltrimetilamônio: sal de quaternário de amônio. Fornecedor Vetec.

Cloisite$^{®}$ *Na*$^{+}$: bentonita natural importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela Southern Clay Products, Inc..

EVA: poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (3019 PE) com teor de 18-19% (m/m) de acetato de vinila, comercializado pela Braskem S/A, Brasil, na forma de *pellets*. Índice de fluidez = 2,5 g.10 min^{-1} e densidade = 0,940 g.cm^{-3}.

Tolueno: Fornecedor Vetec.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese das argilas organofílicas

Previamente, as bentonitas naturais foram passadas em uma peneira nº 200 (0,074 mm) e mantidas em estufa a 60ºC, por 1 h. O tratamento foi realizado com dois modificadores diferentes, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o agente modificador de superfície orgânico, não iônico, constituído de cadeias contendo 18 átomos de carbono, livre de sal de amônio (AMS-32^{TM}), através da intercalação em dispersão aquosa. A suspensão aquosa de 4% (m/v) da bentonita foi preparada com o sólido adicionado lentamente à água, permanecendo em repouso por 24 h após o término da adição, em temperatura ambiente. Passado o período de repouso, a suspensão foi dispersa vigorosamente, por 20 minutos a 3000 rpm, utilizando um agitador mecânico com haste de modelo naval e novamente foi mantida em repouso por 24 h.

4.2.1.1 Síntese da argila organofílica pela intercalação do AMS-32^{TM}

Uma solução aquosa contendo 32 g do AMS-32^{TM} foi preparada em água a 60ºC (2,56 % (m/v)). Em seguida, esta solução foi adicionada à dispersão da bentonita sob agitação manual com o bastão de vidro e posteriormente, agitada mecanicamente por 20 minutos, a 3000 rpm. Após a mistura reacional permanecer novamente em repouso por 24 h, outra solução aquosa contendo 4,9 g do AMS-32^{TM} (6,5 % (m/v)) foi preparada e adicionada seguindo o mesmo procedimento de agitação da etapa anterior. Por fim, a mistura reacional foi lavada três vezes com água deionizada e filtrada em funil simples. O sólido foi mantido a 60ºC na estufa e triturado em um moinho de bolas e peneirado em peneira nº 200 (0,074 mm).

4.2.1.2 Síntese da argila organofílica pela intercalação do sal de amônio

A preparação das argilas organofílicas pela intercalação do sal de amônio foi fundamentada em procedimentos descritos na literatura científica (FERREIRA, FERREIRA e NEVES, 2006; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

A dispersão aquosa da bentonita foi aquecida a 80ºC e mantida sob agitação magnética. Em seguida, 15,3 g do CTAB foi adicionado à dispersão da bentonita sob agitação mecânica por 20 minutos e 3000 rpm. A suspensão permaneceu em repouso por 24 h, em seguida, o material foi lavado três vezes com água deionizada e filtrado em funil simples. O sólido foi mantido a 60ºC na estufa e triturado em um moinho de bolas e peneirado em peneira nº 200 (0,074 mm).

As bentonitas e as argilas organofílicas foram identificadas de acordo com a TABELA 2.

TABELA 2 – IDENTIFICAÇÃO DAS BENTONITAS E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

BENTONITA	MODIFICADOR	NOME
Vulgel CN 45	Isento	Vulgel
	CTAB	Vulgel-CT
	AMS-32™	Vulgel-AM
Cloisite® Na	Isento	Cloisite
	CTAB	Cloisite-CT
	AMS-32™	Cloisite-AM

FONTE: O autor (2014)

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS NATURAIS E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

4.3.1 Determinação da capacidade de troca catiônica – CTC

A determinação da CTC das bentonitas naturais foi realizada seguindo o princípio de adsorção do azul de metileno (FIGURA 10).

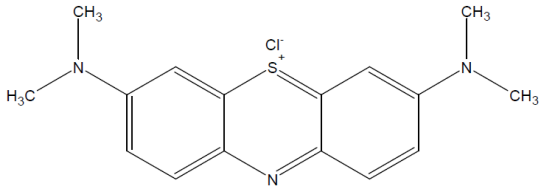


FIGURA 10 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CLORETO DE 3,7-BIS(DIMETILAMINO)-FENOTIAZIN-5-IUM OU AZUL DE METILENO
FONTE: O autor (2014)

A metodologia segue a norma ASTM C 837, que consiste em adicionar 0,5 g da bentonita previamente seca em 300 mL de água deionizada e mantê-la em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão contendo a argila foi agitada mecanicamente a 3000 rpm por 20 min. A dispersão foi titulada com adições de 2 mL de uma solução de azul de metileno 0,01 mol.L^{-1} e intervalos de 5 minutos a cada adição. A cada 5 minutos uma gota da dispersão foi pingada em um papel de filtro para a determinação do ponto final da titulação. O ponto final da titulação e determinação do volume gasto do titulante foi indicado pela formação de um halo de cor azul claro em torno da gota no papel filtro. Para cada amostra as medidas foram realizadas em triplicata.

O cálculo da CTC foi feito através da Equação 2:

$$CTC = \frac{V.M}{m}.100 \qquad (2)$$

sendo, V é o volume gasto do titulante (L), M é a concentração molar do titulante (mol.L^{-1}) e m é a massa da bentonita seca (g).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A caracterização dos materiais por FTIR foi realizada em um espectrofotômetro da marca Biorad Laboratories modelo Excalibur Series FTS 3500GX, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 32 $scans.min^{-1}$. A técnica utilizada foi através do preparo de pastilhas contendo brometo de potássio (KBr).

4.3.3 Difração de raios X – DRX

As análises por DRX foram realizadas em amostras na forma de pó utilizando o equipamento da marca Shimadzu modelo XRD 6000, com varredura de 3 a 50º (2θ), radiação de Cu Kα de comprimento de onda λ = 0,154 nm, velocidade de varredura de $1º.min^{-1}$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV.

O espaçamento basal foi calculado através da equação de Bragg (Equação 3):

$$n\,.\lambda = 2.d.sen\theta \qquad (3)$$

onde, n é um número inteiro, neste caso igual a 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

4.3.4 Capacidade de inchamento

As medidas da capacidade de inchamento das bentonitas naturais e organofílicas foram realizadas segundo o método de Foster (FOSTER, 1953).

O método consiste em adicionar, lentamente, 1 g do material em uma proveta contendo 50 mL do solvente, em seguida, manter em repouso por 24 h sem agitação a temperatura ambiente. Após este período é feita a medição do volume da massa

da argila inchada, em $mL.g^{-1}$. O sistema bentonita/solvente é agitado com auxílio de um bastão de vidro e novamente, após 24 h em repouso é feita a medição do volume da massa da argila inchada.

A avaliação da capacidade de inchamento foi realizada em água e tolueno.

4.3.5 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

As amostras para a análise de fluorescência de raios X foram preparadas na forma de pastilha fundida utilizando tetraborato de lítio como base. As pastilhas foram feitas com 9,0 g de tetraborato de lítio, 0,9 g das bentonitas (naturais e modificadas), 0,2 g de nitrato de amônio e 0,5 mL de solução de brometo de lítio 50%.

As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial, marca Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW.

O ensaio de perda ao fogo (PF) foi realizado para análise química quantitativa das bentonitas pelo somatório dos 10 principais óxidos, água, carbonato e matéria orgânica, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da PF com as concentrações obtidas por FRX devem ser próxima de 100%, nos casos em que outros elementos estão presentes apenas como traços. As amostras foram calcinadas a 1000ºC por 2 h e a variação de massa foi avaliada.

4.3.6 Análise termogravimétrica – TG

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando o equipamento Mettler-Toledo TGA/SDTA modelo 85, sob as condições analíticas de: rampa de aquecimento de 30-800ºC com taxa de $10ºC.min^{-1}$ em atmosfera oxidante e fluxo de O_2 de $50\ mL.min^{-1}$.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Determinação da capacidade de troca catiônica – CTC

Na Tabela 3 estão apresentados os dados obtidos para o cálculo da capacidade de troca catiônica das bentonitas naturais.

TABELA 3 – VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O CÁLCULO DA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA A 25ºC

BENTONITA NATURAL	MASSA DA BENTONITA (g)	VOLUME GASTO DO TITULANTE (mL)	CTC (meq/ 100 g de BENTONITA)
Vulgel	0,5	52	104
Cloisite	0,5	58	116

FONTE: O autor (2014)

Os valores encontrados da CTC pelo método de adsorção do azul de metileno estão dentro do intervalo citado na literatura para a montmorilonita (MMT), entre 80 a 150 meq/100 g de bentonita (SOUZA SANTOS, 1989).

A MMT tem a propriedade de aumentar a distância interplanar basal (d_{001}) quando dispersa em água devido à adsorção de moléculas de água. Este processo chamado de inchamento ocorre em razão do equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e a superfície das lamelas do argilomineral. Quando o azul de metileno, que é um corante catiônico, é adicionado à suspensão da bentonita, ocorre inicialmente uma adsorção na superfície do argilomineral, pois segundo Hang e Bridley (1970) existem duas fases no mecanismo de interação entre eles: a troca catiônica e a adsorção. A troca catiônica ocorre em uma relação preferencial que fixa o cátion de azul de metileno à superfície dos argilominerais, transformando as superfícies num estado não-molhável ou hidrofóbico. No caso da adsorção, esta é subdividida em dois tipos, a adsorção física que é fundamentada na força de atração de van der Waals e a adsorção química fundamentada na ligação de hidrogênio, sendo a primeira de menor nível de energia.

A quantidade do azul de metileno retido na MMT na troca iônica pode ser medida e oferece um resultado da capacidade de troca de cátions global do argilomineral. Desta forma, a variação na CTC das bentonitas está associada a origem.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Bentonita natural Vulgel e as modificadas

O espectro de FTIR da bentonita Vulgel (FIGURA 11) apresenta duas bandas, na região entre 4000 e 3000 cm^{-1} características de estiramento de grupo hidroxila (OH) em argilominerais. O valor em aproximadamente 3630 cm^{-1} é atribuído às hidroxilas existentes na estrutura da MMT e em 3440 cm^{-1} às vibrações da hidroxila das moléculas de água presentes na região interlamelar. A banda em 1630 cm^{-1} é característica de deformação de grupo hidroxila (OH) de moléculas de água adsorvida (MORTLAND e RAMAN, 1968).

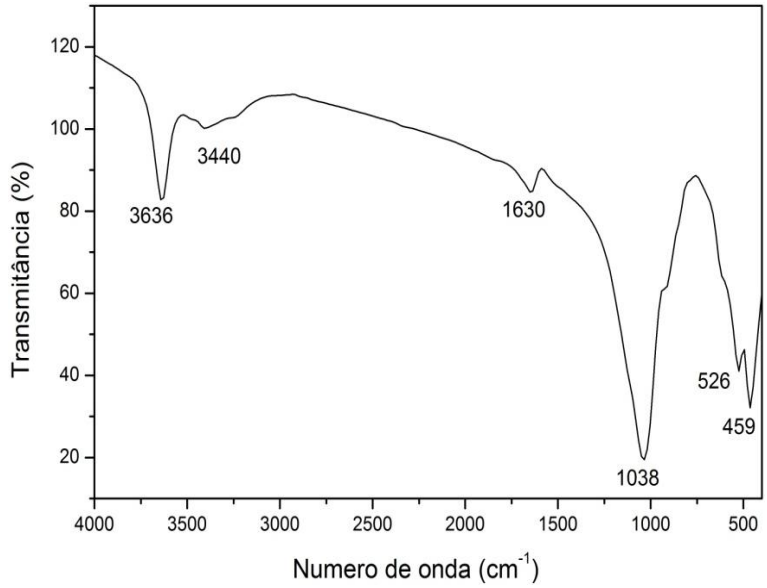


FIGURA 11 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA VULGEL. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}
FONTE: O autor (2013)

A presença marcante das bandas de hidroxilas deve-se à afinidade química da bentonita com a água. A hidratação deste argilomineral ocorre nas superfícies internas e externas das lamelas devido à presença dos cátions trocáveis (VAN OSS e GIESE, 1995; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

As bandas correspondentes às ligações da estrutura cristalina da bentonita são verificadas pelas vibrações em torno de 1040 cm^{-1} devido ao grupo Si-O e em torno de 520 e 460 cm^{-1} devido às vibrações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente.

Na FIGURA 12 são mostrados os espectros de FTIR da bentonita Vulgel e das argilas organofílicas, tratadas com os modificadores AM e CT. Observa-se a presença das bandas referentes ao estiramento da ligação do grupo hidroxila em 3630 cm^{-1} nas argilas Vulgel-CT e Vulgel-AM, indicando a permanência deste grupo funcional após o tratamento. E ainda, as bandas referentes às vibrações do grupo hidroxila de moléculas de água.

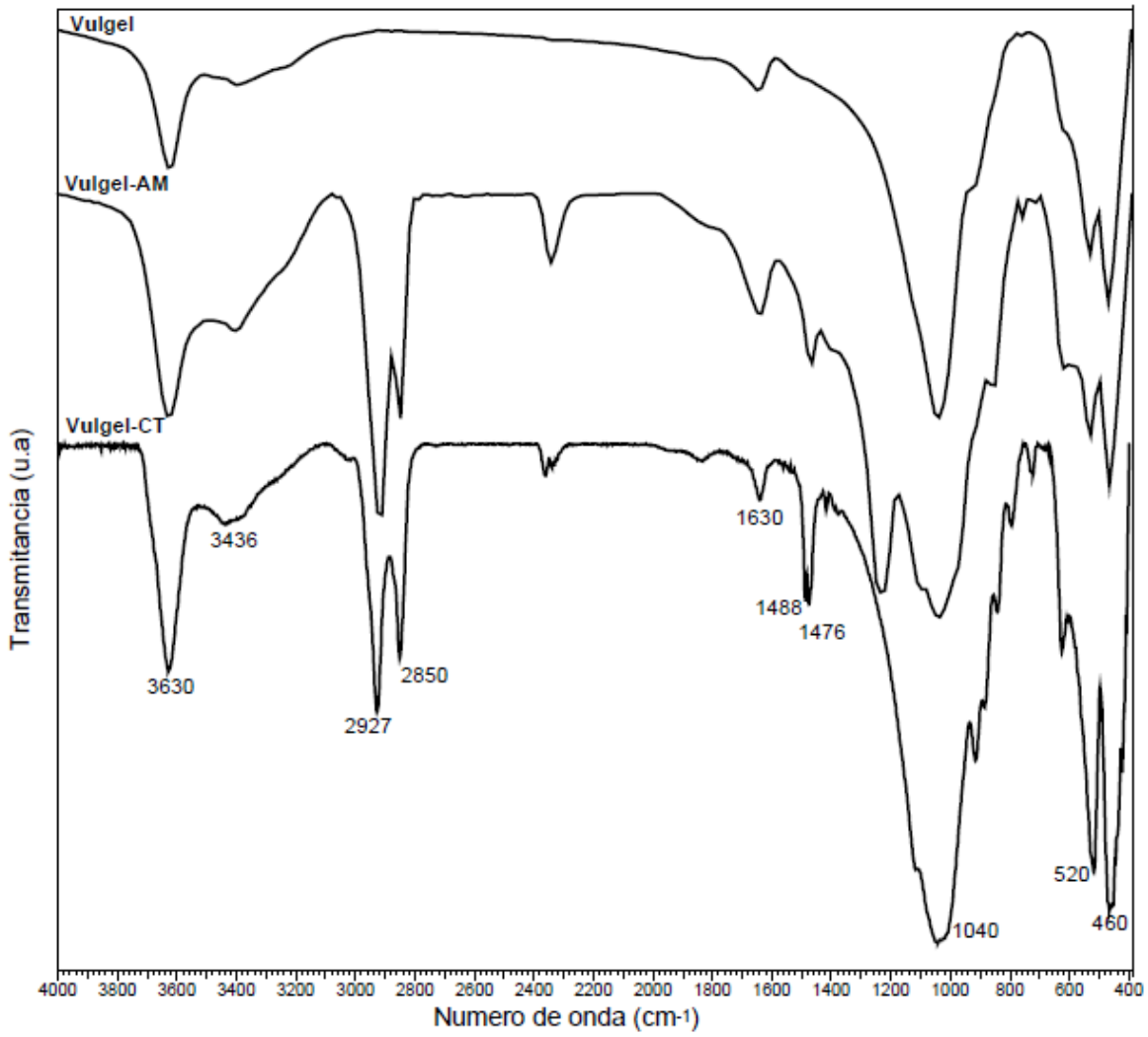


FIGURA 12 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS, VULGEL-AM E VULGEL-CT. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}

Nos espectros das argilas organofílicas Vulgel-AM e Vulgel-CT observa-se a presença das bandas em 2927 e 2850 cm^{-1}, correspondentes aos modos vibracionais assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo metileno (CH_2) e as vibrações de flexão das ligações do grupo metila (CH_3) na faixa 1470 cm^{-1}. O aparecimento destas bandas evidencia o processo de modificação da bentonita natural com o surfactante AM e CT, intercalados no espaço interlamelar. Pode-se confirmar também pelo aparecimento da banda em 720 cm^{-1} referente à vibração em balanço do CH_2 de hidrocarbonetos alifáticos lineares com sete ou mais átomos de carbono. As bandas referentes à estrutura cristalina da bentonita permanecem nos espectros após a modificação.

Bentonita natural Cloisite e as modificadas

No espectro da bentonita natural Cloisite (FIGURA 13) a presença das bandas de hidroxilas também pode ser confirmada pelos valores em 3630 cm^{-1}, atribuído às hidroxilas existentes na estrutura da bentonita e em 3446 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} referentes às vibrações e deformação, respectivamente, da hidroxila de moléculas de água. As bandas referentes às vibrações dos grupos funcionais presentes na estrutura cristalina da bentonita Cloisite são observados em 1060 cm^{-1}, do grupo Si-O e em 520 cm^{-1} do grupo Al-O-Si. Comparativamente, o espectro da bentonita Cloisite apresenta o mesmo perfil de bandas da bentonita Vulgel, característicos aos principais grupos funcionais da MMT (MORTLAND e RAMAN, 1968).

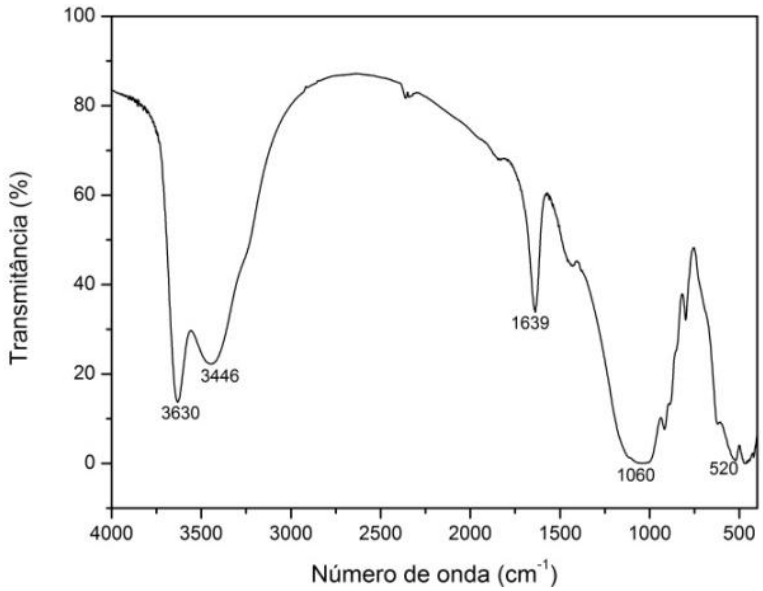


FIGURA 13 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA NATURAL CLOISITE. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 14 são mostrados os espectros de FTIR da bentonita Cloisite e das argilas organofílicas, tratadas com os modificadores AM e CT. Na região de 4000 a 3000 cm^{-1}, observa-se a banda referente ao estiramento da ligação do grupo hidroxila em 3630 cm^{-1} característico da estrutura química das bentonitas e a banda em 3446 cm^{-1} referente às vibrações da hidroxila de moléculas de água presente na região interlamelar. Além da presença das bandas em 520 e 462 cm^{-1} relacionadas às vibrações das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente.

Nos espectros das argilas organofílicas Cloisite-AM e Cloisite-CT observa-se a presença das bandas em 2927 e 2850 cm^{-1}, correspondentes aos modos vibracionais assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo metileno (CH_2). Além do aparecimento da banda em 720 cm^{-1} referente à vibração em balanço do CH_2 de hidrocarbonetos alifáticos lineares com sete ou mais átomos de carbono. Nestas amostras, também se confirma o processo de modificação da bentonita natural com os surfactantes AM e CT.

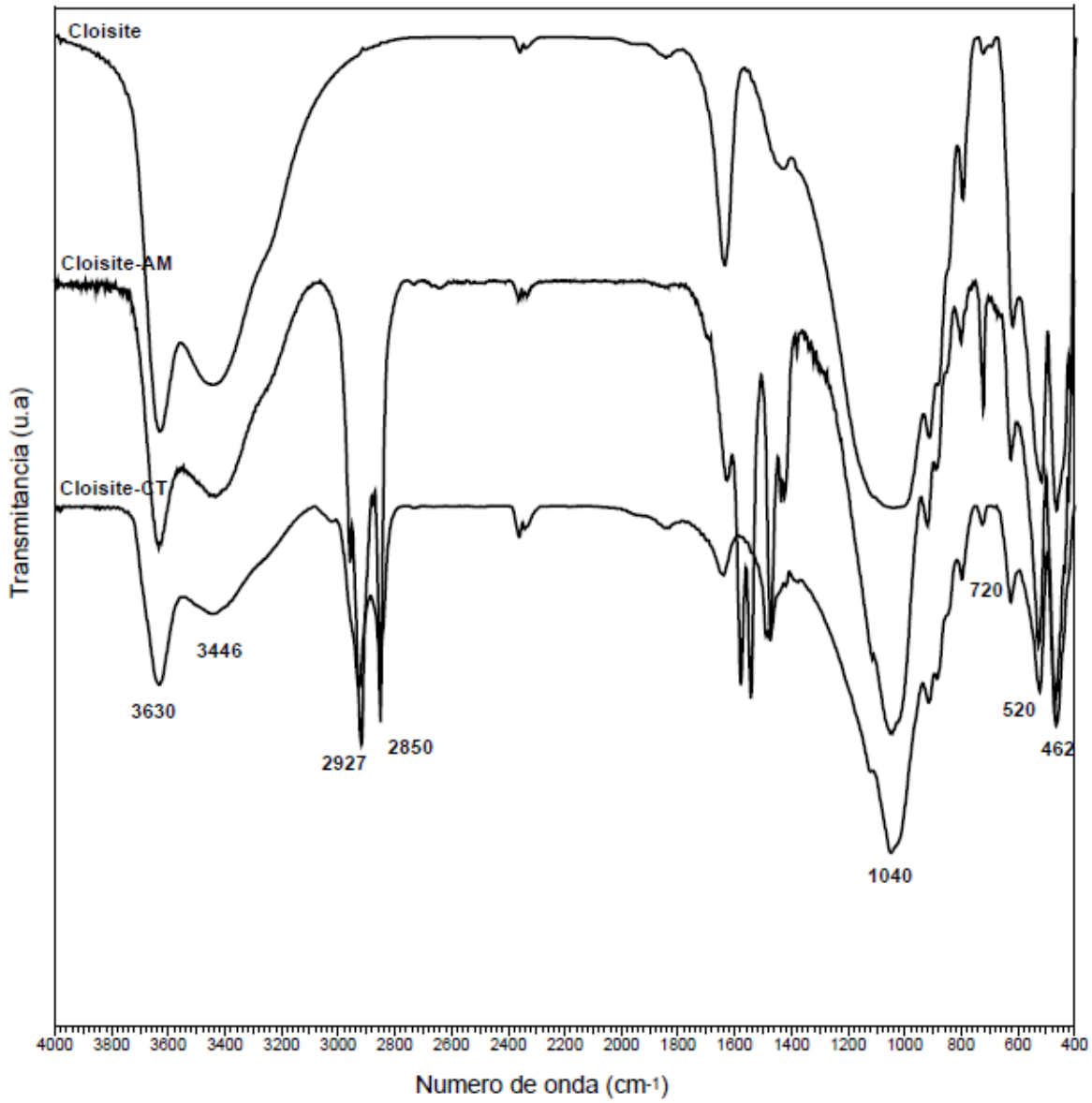


FIGURA 14 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DA BENTONITA CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS, CLOISITE-AM E CLOISITE-CT. REGIÃO DE 4000 A 400 cm^{-1}
FONTE: O autor (2014)

De maneira geral, as bentonitas Vulgel e Cloisite apresentaram um mesmo perfil de bandas referentes aos principais grupos funcionais, assim como, entre todas as argilas organofílicas, indiferente do surfactante.

4.4.3 Difração de raios X – DRX

Na FIGURA 15 estão apresentados os difratogramas da bentonita Vulgel e das argilas organofílicas Vulgel-CT e Vulgel-AM. O pico de difração evidenciado em 2θ = 7,1º presente na bentonita Vulgel refere-se ao plano cristalográfico (001) da MMT, conforme já relatado na literatura (WEAVER, 1989) e o formato de base alargada e intensa, mesmo em pequenas quantidades, é também típico (MOORE e REYNOLDS, 1997). O valor calculado para a distância interplanar basal (d_{001}) referente a este pico é de 12,5Å, confirmando a forma hidratada e sódica da bentonita. Geralmente, o valor médio para a forma anidra é de 10Å (SANTOS, 1989).

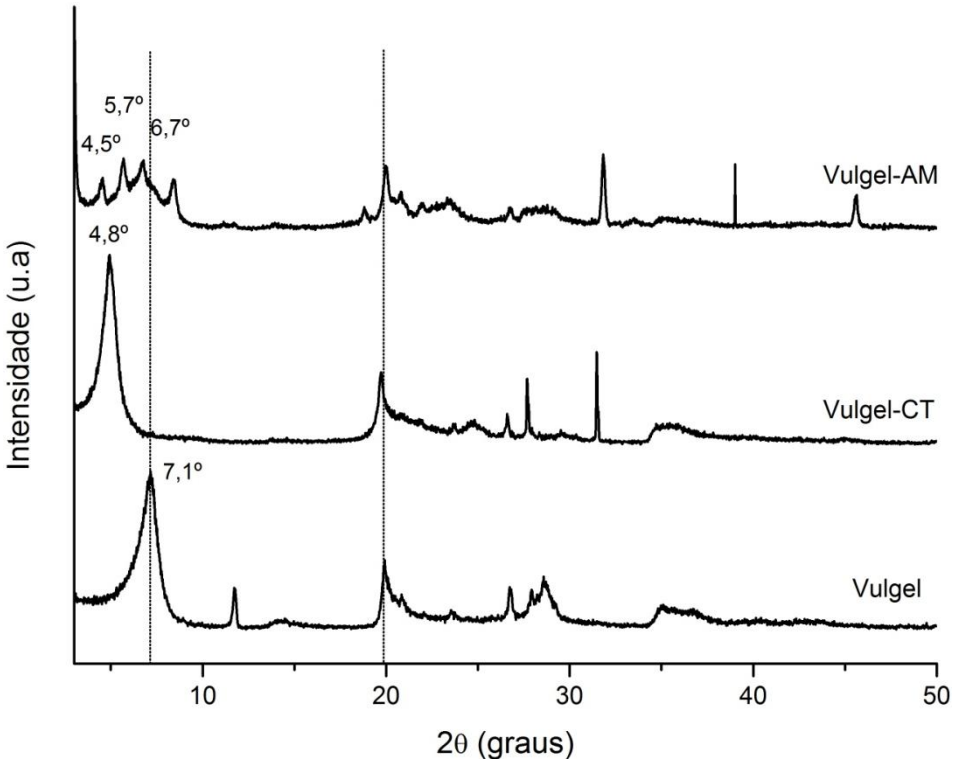


FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, VULGEL-CT E VULGEL-AM. INTERVALO DE VARREDURA DE 3 A 50º (2θ)
FONTE: O autor (2014)

A presença de picos na região entre 20 e 30° indica a presença de minerais acessórios como a mica, o quartzo e a caulinita, assim como observado também por Menezes e colaboradores (2008).

No difratograma da argila organofílica Vulgel-CT verifica-se que o pico característico ao plano cristalográfico (001) da MMT é deslocado para 4,8º em 2θ, fato que é, comumente, relacionado à expansão da região interlamelar da bentonita devido à presença do surfactante (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2011). Conforme alguns autores, a expansão desta região está associada ao tamanho, tipo e a posição do surfactante intercalado nas galerias da bentonita (TIWARI, KHILAR e NATARAJAN, 2008).

O difratograma da argila organofílica Vulgel-AM apresenta um comportamento diferenciado, isto é, com a presença de três picos na região até 7,0° (2θ), sendo dois deles em 4,5 e 5,7º em 2θ, o que demonstra para estes um aumento na distância interplanar basal (d_{001}) (TABELA 4).

TABELA 4 – VALORES EM GRAUS EM 2θ DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DAS BENTONITAS VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS VULGEL-CT E VULGEL-AM E AS CORRESPONDENTES DISTÂNCIAS INTERPLANAR BASAL

IDENTIFICAÇÃO	2θ (GRAUS)	DISTÂNCIA INTERPLANAR BASAL (Å)
Vulgel	7,1	12,5
Vulgel-CT	4,8	18,2
Vulgel-AM	4,5	19,6
	5,7	15,5
	6,7	13,2

FONTE: O autor (2014)

De acordo com alguns trabalhos, a presença de mais de um pico de difração nas argilas organofílicas, na região de até 7º em 2θ, pode ser devido a diferentes orientações do modificador, tais como os arranjos anteriormente citados (item 2.3.3, p. 50), monocamada lateral, bicamada lateral, entre outros (LAGALY, 1981; FERREIRA *et al*., 2006; ZHOU *et al*., 2007).

Na FIGURA 16 estão apresentados os difratogramas da bentonita Cloisite e das argilas organofílicas Cloisite-CT e Cloisite-AM. O pico de difração em 7,5º em 2θ refere-se ao plano cristalográfico (001) da MMT, conferindo uma distância

interplanar basal de 11,8Å típico de bentonitas hidratadas e na forma sódica (SANTOS, 1989). Na região de 20 a 30º em 2θ estão os picos que indicam a presença de minerais acessórios, como a mica, o quartzo e a caulinita (MENEZES *et al.*, 2008).

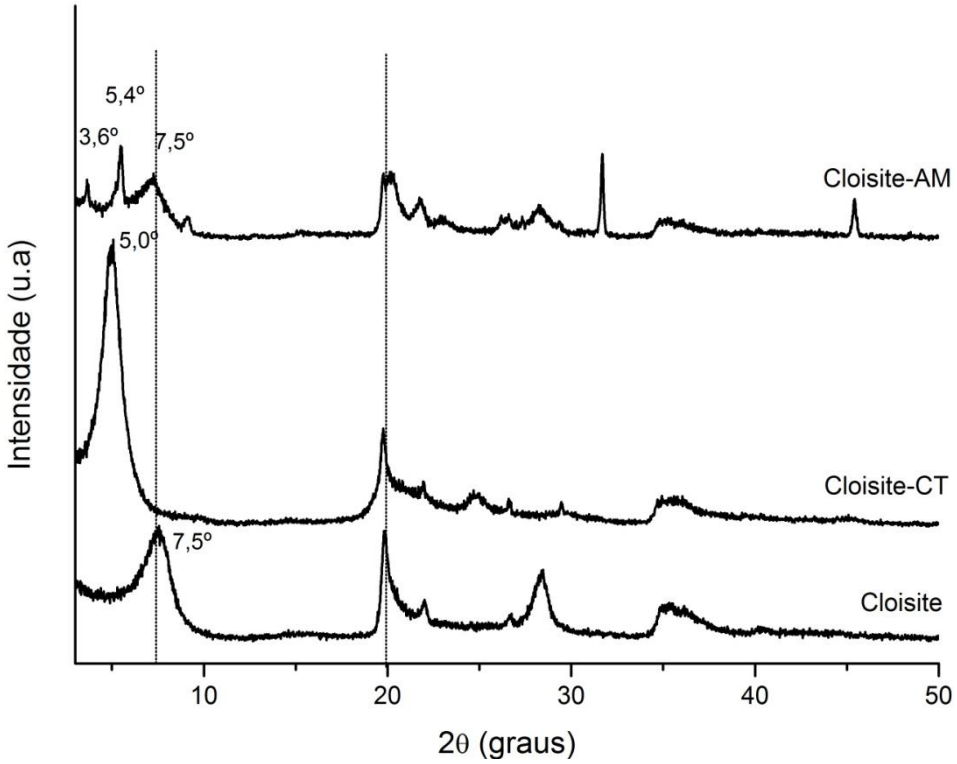


FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, CLOISITE-CT E CLOISITE-AM. INTERVALO DE VARREDURA DE 3 A 50º (2θ)
FONTE: O autor (2014)

No difratograma da argila organofílica Cloisite-CT verifica-se que o pico característico ao plano cristalográfico (001) da MMT é deslocado para 5,0º em 2θ, demonstrando um aumento na região interlamelar da bentonita devido à presença do surfactante. Conforme alguns modelos de arranjo de intercalação do surfactante na bentonita têm-se uma previsão do tipo camada dupla lateral, com uma distância interplanar em torno de 17Å (LAGALY, 1981; ZHU *et al*., 2003a,b; CHEN *et al*., 2005; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006) (FIGURA 17).

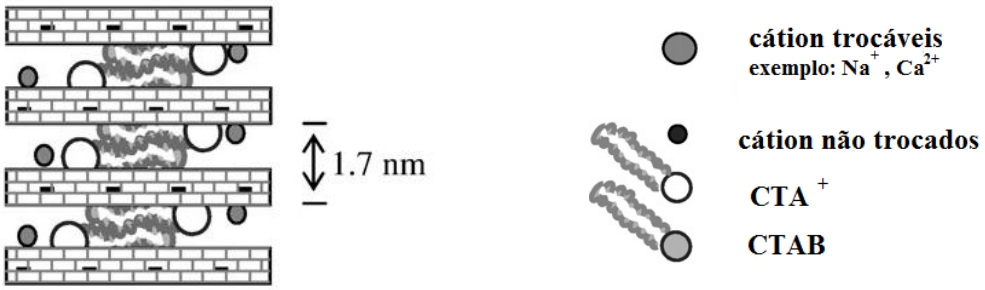


FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DO SURFACTANTE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) NA REGIÃO INTERLAMELAR DA BENTONITA, COM DISTÂNCIA DE APROXIMADAMENTE 1,7 nm
FONTE: ZHU *et al*., 2008. Modificado pelo autor (2014)

O difratograma da argila organofílica Cloisite-AM apresenta um comportamento semelhante a da Vulgel-AM. Observam-se dois picos em 3,6 e 5,4º em 2θ, sugerindo a presença de diferentes arranjos do surfactante entre as lamelas da bentonita, assim como observado em outros trabalhos (LAGALY, 1981; FERREIRA *et al*., 2006; ZHOU *et al*., 2007) (TABELA 5).

TABELA 5 – VALORES EM GRAUS EM 2θ DOS PICOS DE DIFRAÇÃO DAS BENTONITAS CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS CLOISITE-CT E CLOISITE-AM E AS CORRESPONDENTES DISTÂNCIAS INTERPLANAR BASAL

IDENTIFICAÇÃO	2θ (GRAUS)	DISTÂNCIA INTERPLANAR BASAL (Å)
Cloisite	7,5	11,8
Cloisite-CT	4,9	17,7
Cloisite-AM	3,6	24,2
	5,4	16,2
	7,5	11,8

FONTE: O autor (2014)

4.4.4 Capacidade de inchamento

A capacidade de inchamento das bentonitas Vulgel e Cloisite em água (FIGURA 18) demonstra um comportamento típico dos argilominerais naturais. Quando em meio aquoso, ocorre a adsorção de moléculas de água na superfície das lamelas e na região interlamelar do argilomineral, promovendo o aumento na distância interplanar basal e consequentemente, o inchamento.

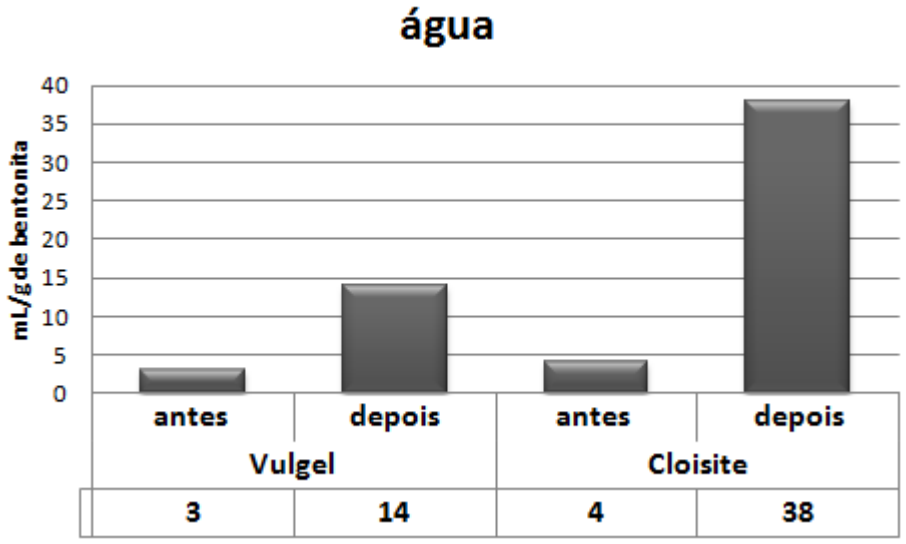


FIGURA 18 – GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM ÁGUA DAS BENTONITAS VULGEL E CLOISITE
FONTE: O autor (2014)

O maior inchamento da Cloisite após a agitação e 24 h de repouso deve-se à maior afinidade desta ao solvente, possivelmente devido ao maior teor de MMT, permitindo um maior afastamento das lamelas, que de certa forma auxilia nos processos de modificação química por troca iônica. Para a Vulgel, possivelmente o menor inchamento é pelo fato das moléculas de água não terem conseguido alcançar as superfícies mais internas da bentonita (CALVET e PROST (1971) *apud* CHAVARRIA *et al*., 2007).

A FIGURA 19a mostra o comportamento das bentonitas Vulgel e Cloisite comparada à argila organofílica Vulgel-CT. Visivelmente, observa-se a argila organofílica sobre a superfície do líquido, demonstrando que não houve uma afinidade química entre as duas espécies e, portanto, o inchamento não foi

verificado. Na FIGURA 19b está mostrada em destaque a argila organofílica sobre a superfície da água. A diferença entre o comportamento das bentonitas e da Vulgel-CT em água confirma a modificação desta com o surfactante CTAB.

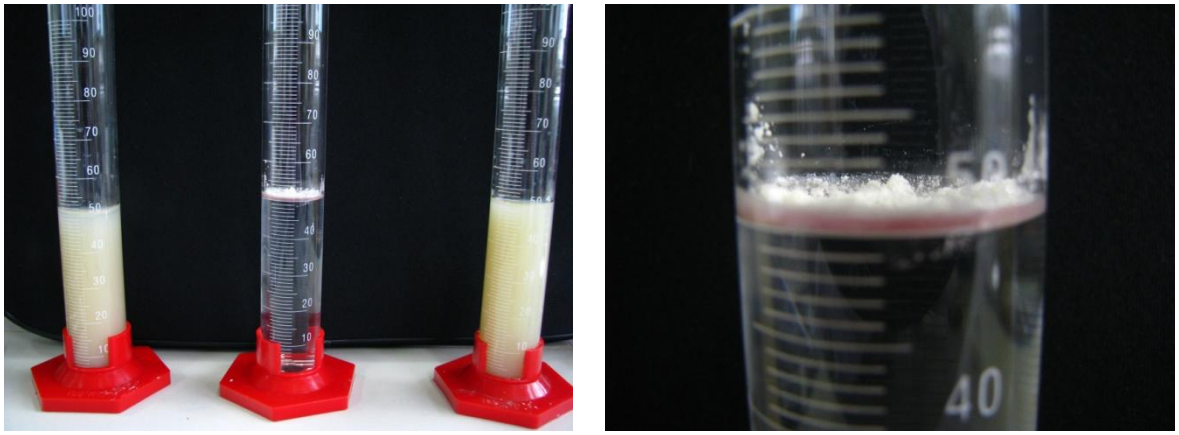


FIGURA 19 – INCHAMENTO DE FOSTER EM ÁGUA DAS BENTONITAS VULGEL E CLOISITE E DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT EM CONDIÇÕES AMBIENTE. (a) IMAGEM GERAL; (b) IMAGEM APROXIMADA DA SUPERFÍCIE DO LÍQUIDO COM VULGEL-CT
FONTE: O autor (2014)

No caso da argila organofílica Vulgel-AM observa-se o mesmo comportamento em água da Vulgel-CT, em que a argila não aparenta nenhuma afinidade ao solvente, sendo assim, permanecendo sobre a superfície do líquido.

Em relação ao inchamento em tolueno, observa-se valores desprezíveis e semelhantes entre a Vulgel-AM e a bentonita Vulgel (FIGURA 20). De acordo com os resultados do trabalho de Delbem e colaboradores (2010), os diferentes tipos de íons de amônio intercalados na bentonita podem representar graus de inchamento diferentes devido aos possíveis arranjos na região interlamelar. Em particular, os autores verificaram que o maior grau de inchamento pode ser associado ao íon de quaternário de amônio com duas cadeias hidrocarbônicas acima de 16 átomos de carbono. Contudo, Gonzaga e colaboradores (2005) observaram um comportamento similar em tolueno para uma bentonita modificada com o CTAB.

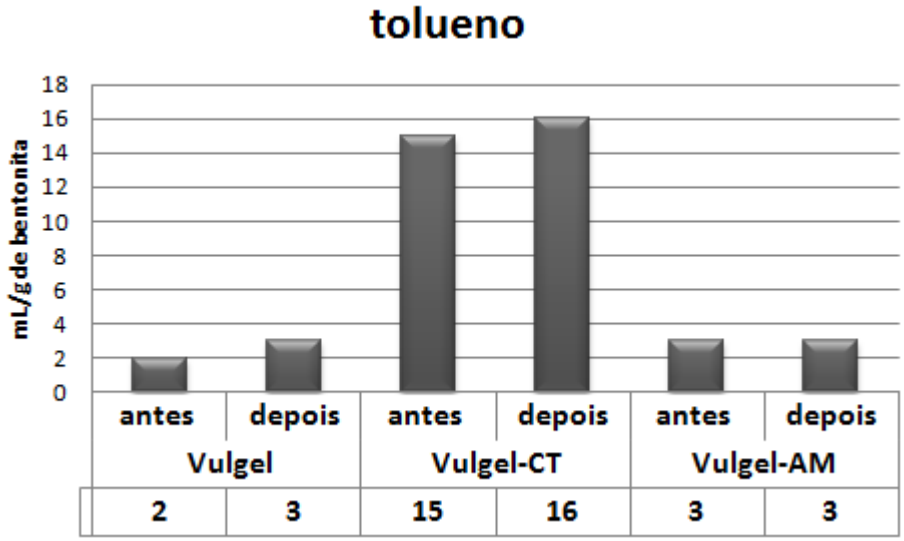


FIGURA 20 – GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM TOLUENO DAS BENTONITAS VULGEL E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS VULGEL-CT E VULGEL-AM
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 21 estão apresentados os resultados de inchamento em tolueno da bentonita Cloisite e das argilas organofílicas Cloisite-CT e Cloisite-AM. Observa-se um comportamento de inchamento semelhante entre a Cloisite e Cloisite-CT e para a Cloisite-AM não houve inchamento. A Cloisite-CT apresentou menor grau de inchamento em tolueno quando comparado com a Vulgel-CT. Este comportamento pode estar associado à menor expansão da região interlamelar após a modificação da bentonita Cloisite, como observado nos resultados de DRX, pois se sabe que o inchamento e, logo, a interação do solvente com a região interlamelar, se dá pela acessibilidade do solvente a esta região (VAIA, TEUKOLSKY e GIANNELIS, 1994; DELBEM *et al.*, 2010).

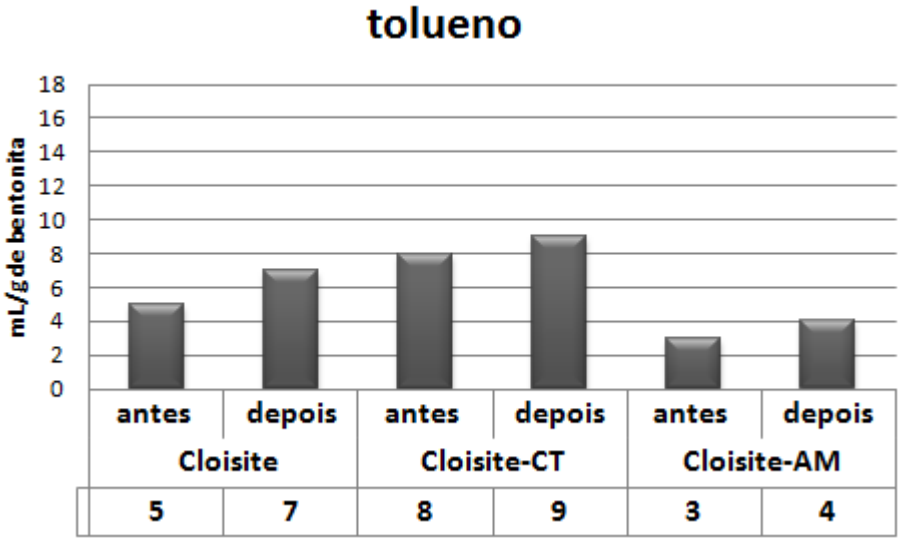


FIGURA 21 – GRÁFICOS DE BARRAS REPRESENTANDO OS RESULTADOS DE INCHAMENTO EM TOLUENO DAS BENTONITAS CLOISITE E DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS CLOISITE-CT E CLOISITE-AM
FONTE: O autor (2014)

No caso da Cloisite-AM e da Vulgel-AM, o menor grau de inchamento em tolueno pode também ser devido a dificuldade de acesso do solvente entre as lamelas da argila, mesmo apresentando regiões com distância interplanar basal em torno de 19 a 25Å. E, em água o resultado é similar a Vulgel-AM e Vulgel-CT, em que não houve aparentemente nenhuma afinidade ao solvente, pois as argilas organofílicas permaneceram sobre a superfície do líquido.

4.4.5 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A TABELA 6 apresenta a composição química quantitativa das bentonitas naturais e das argilas organofílicas. Verifica-se que as bentonitas sem tratamento apresentam teor de silício, significativamente maior que a quantidade de alumínio, característica predominante dos filossilicatos (PAIVA *et al*., 2008). O teor de sódio superior ao valor de cálcio confirma a forma naturalmente sódica das bentonitas Vulgel e Cloisite, fator importante, pois facilita o tratamento a fim de obter as argilas organofílicas (BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; PAIVA *et al*., 2008). A presença de íons sódio confere maior capacidade de inchamento da bentonita em água, comportamento compatível com os dados discutidos no item 4.4.4, pois comparado às bentonitas com maior teor de cálcio, apresenta maior número de sítios capaz de interagir com as moléculas de água (CLEM e DOEHLER, 1961). Comparando a composição química das bentonitas Vulgel e Cloisite, a Cloisite apresentou maior teor de sódio e menores de cálcio e magnésio, confirmando com a sua maior capacidade de inchamento em água.

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EM PORCENTAGEM) DAS BENTONITAS NATURAIS E MODIFICADAS

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	PF*	Total
Vulgel	57,16	18,51	4,78	1,16	2,82	0,23	2,41	0,53	0,00	0,10	12,31	100,01
Vulgel-CT	49,90	16,40	4,09	0,46	2,23	0,17	0,52	0,46	0,00	0,08	25,70	100,01
Vulgel-AM	33,65	10,85	3,00	5,86	1,89	0,13	2,51	0,31	0,00	0,06	41,77	100,03
Cloisite	58,82	20,43	4,52	0,48	2,13	0,00	3,27	0,18	0,00	0,02	10,21	100,06
Cloisite-CT	50,73	17,11	3,51	0,33	2,09	0,04	0,16	0,10	0,00	0,03	25,91	100,01
Cloisite-AM	34,71	12,04	2,42	2,61	1,58	0,05	5,14	0,07	0,00	0,02	41,36	100,00

* PF: perda ao fogo.
FONTE: O autor (2013)

A perda de massa ao fogo, em torno de 10% da massa total da bentonita Vulgel e Cloisite, está relacionada à perda de moléculas de água de adsorção e/ou de coordenação e também de matéria orgânica (GARCIA, 2003).

Nas argilas organofílicas Vulgel-CT e Cloisite-CT observam-se a redução no teor de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 e o aumento no teor de perda de massa. Este comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de a estrutura química do modificador ser eliminada junto com a matéria orgânica e moléculas de água,

promovendo proporcionalmente a diminuição no teor dos principais óxidos, isto é, a redução relativa nos teores de óxidos indica que a maioria dos cátions trocáveis é substituída pelo modificador (VELASCO *et al.*, 2005; LEITE, RAPOSO e SILVA, 2008). Observa-se o mesmo perfil de comportamento nas argilas organofílicas Vulgel-AM e Cloisite-AM, contudo, a relação da perda de massa ao fogo e o teor de SiO_2 é maior, possivelmente devido ao maior grau da substituição dos cátions trocáveis pelo modificador AM.

4.4.6 Termogravimetria – TG

Modificadores AMS-32^{TM} e brometo de cetiltrimetilamônio

Existe uma preocupação com a estabilidade térmica de modificadores das bentonitas, pois as argilas organofílicas podem ser usadas na preparação de nanocompósitos poliméricos, através do método de intercalação por fusão, onde se requer elevada temperatura (FORNES, YOON e PAUL, 2003). Se a temperatura de processamento for maior que a estabilidade térmica do modificador orgânico, fatalmente a decomposição irá ocorrer, alterando a interface entre a argila organofílica e o polímero (XIE *et al.*, 2001). Como consequência tem-se a perda de propriedade mecânica do nanocompósito, além da degradação do polímero.

O resultado da estabilidade térmica dos modificadores AM e CT estão mostrados na FIGURA 22.

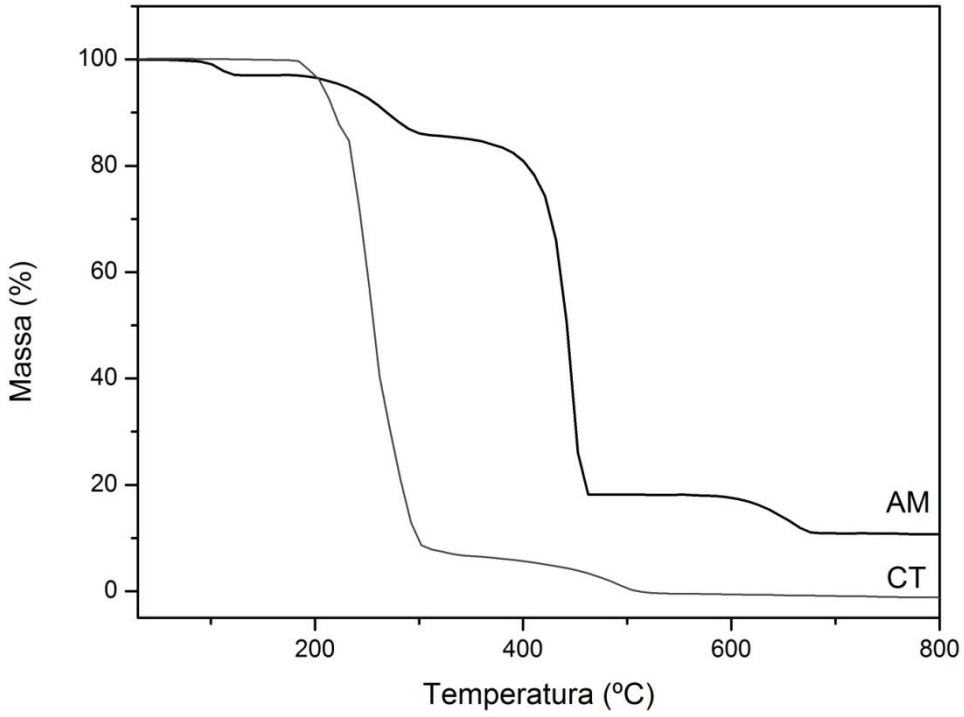


FIGURA 22 – CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA DOS MODIFICADORES AMS-32^{TM} (AM) E BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CT). ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Observa-se que o modificador AM apresenta quatro estágios de perda de massa e o CT dois estágios. O terceiro estágio de perda de massa do AM é o mais significante e acontece em uma temperatura de perda máxima de massa ($T_{max}^{3^\circ}$) de, aproximadamente, 450ºC. Já para o CT a perda mais significativa de massa acontece em uma $T_{max}^{3^\circ}$ em torno de 250ºC, conforme citado na literatura, demonstrando a ocorrência da degradação em temperatura menor quando comparado ao AM (ZHU *et al.*, 2008). Ainda, a presença de um maior teor residual no final da análise do AM pode indicar uma maior estabilidade térmica do modificador comparado ao CT e, de modo geral, o comportamento apresentado por este modificador sugere uma estrutura química isento de sal de amônio.

Portanto, a temperatura de degradação apresentada pelo modificador CT comprova a preocupação com a estabilidade térmica, em razão da temperatura de processamento de muitos polímeros serem próxima a este valor. De modo a evitar este efeito, diversos estudos já propuseram diferentes estruturas orgânicas para modificar as bentonitas (XIE *et al*., 2002; SARIER, ONDER e ERSOY, 2010; SINGLA, MEHTA e UPADHYAY, 2012).

Bentonitas Vulgel, Cloisite e as argilas organofílicas

A curva de TG da bentonita Vulgel (FIGURA 23) apresenta dois estágios de perdas de massas. Este comportamento é frequentemente discutido em artigos que estudam a MMT (HE *et al.*, 2005; MALLAKPOUR e DINARI, 2011).

Observa-se que o primeiro estágio de perda de massa referente as moléculas de água que estão adsorvidas e intercaladas entre as lamelas da bentonita, e ou ainda, coordenada aos cátions trocáveis, ocorrendo em uma temperatura de início *onset* (T_{onset}) de 33,0ºC e temperatura final *endset* (T_{endset}) de 120,0ºC, sendo que, a temperatura de perda máxima de massa do primeiro estágio ($T_{max}^{1^\circ}$) é de 95,0ºC.

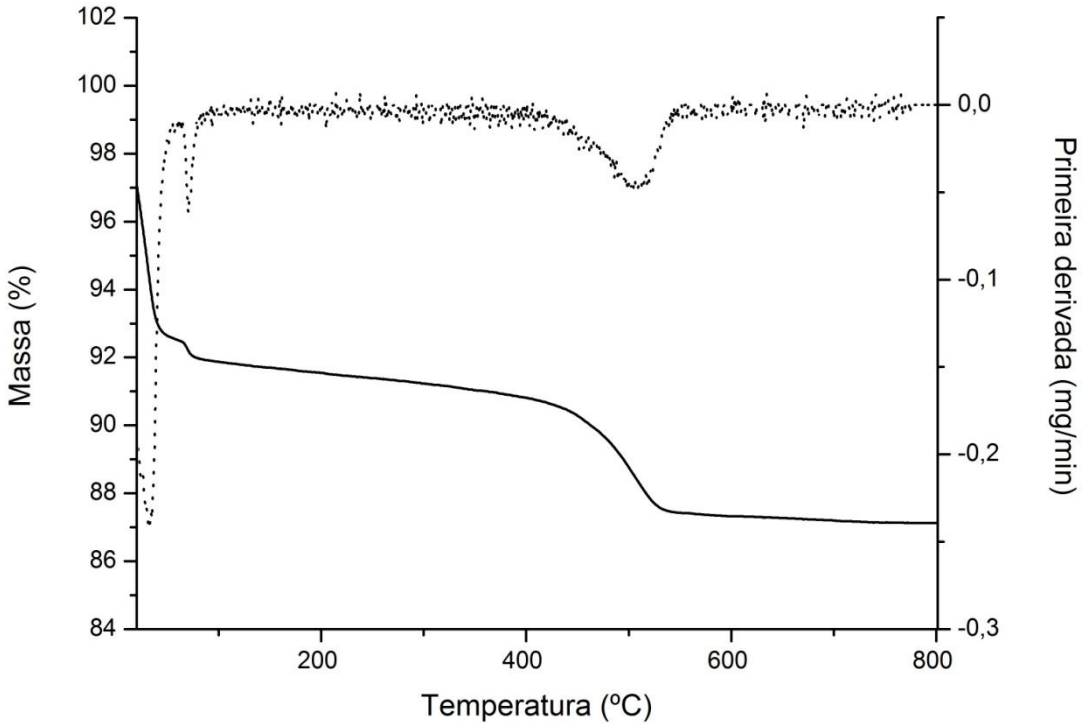


FIGURA 23 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA BENTONITA VULGEL. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

A relação mássica perdida nesta etapa corresponde a 10% da massa total, fato compatível com o resultado apresentado e discutido no item 4.4.5, indicando o caráter hidrofílico da bentonita.

O segundo estágio de perda de massa, correspondendo a 4% da massa total, foi atribuída à decomposição por desidroxilação do aluminosilicato, apresentando um T_{onset} de 520,0ºC e T_{endset} de 740,0ºC, sendo a ($T_{max}^{2^o}$) de 666,0ºC. A faixa de temperatura de 500-800ºC, atribuído às reações de desidroxilação da estrutura cristalina das montmorilonitas naturais, que já tem sido bastante estudada (GRIM e BRADLEY, 1948 *apud* XIE *et al.*, 2001).

A FIGURA 24 mostra a curva termogravimétrica da argila organofílica Vulgel-AM. A primeira etapa de perda de massa da Vulgel-AM ocorre entre 47,6 e 113,0ºC devido à evaporação de moléculas de água adsorvidas na argila, apresentando uma $T_{max}^{1^o}$ em 80,0ºC. A quantidade perdida de água foi cerca de 5 pontos percentuais a menos que a Vulgel. Com isso, pode-se associar a mudança de caráter hidrofílico para hidrofóbico, assim como verificado no teste de inchamento. Uma das formas de distinguir as bentonitas naturais das argilas organofílicas é a região de 200-500ºC (HE *et al*., 2005). Os modificadores orgânicos começam a se decompor, geralmente,

em torno de 200ºC e por meio de técnicas como a análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas ou ao infravermelho é possível detectá-los e identificá-los (XIE *et al.*, 2001).

A T_{onset} da segunda etapa ocorre em 190,0ºC até o T_{endset} de 564,7ºC e é responsável por 31,5% da perda de massa. Este fato pode estar correlacionado com o modificador AM, visto que, a bentonita Vulgel não apresenta este comportamento no termograma anteriormente apresentado. Já acima dos 500ºC, o material apresenta uma pequena variação de massa, com perda de 3,8%, porém em uma amplitude de temperatura muito estreita.

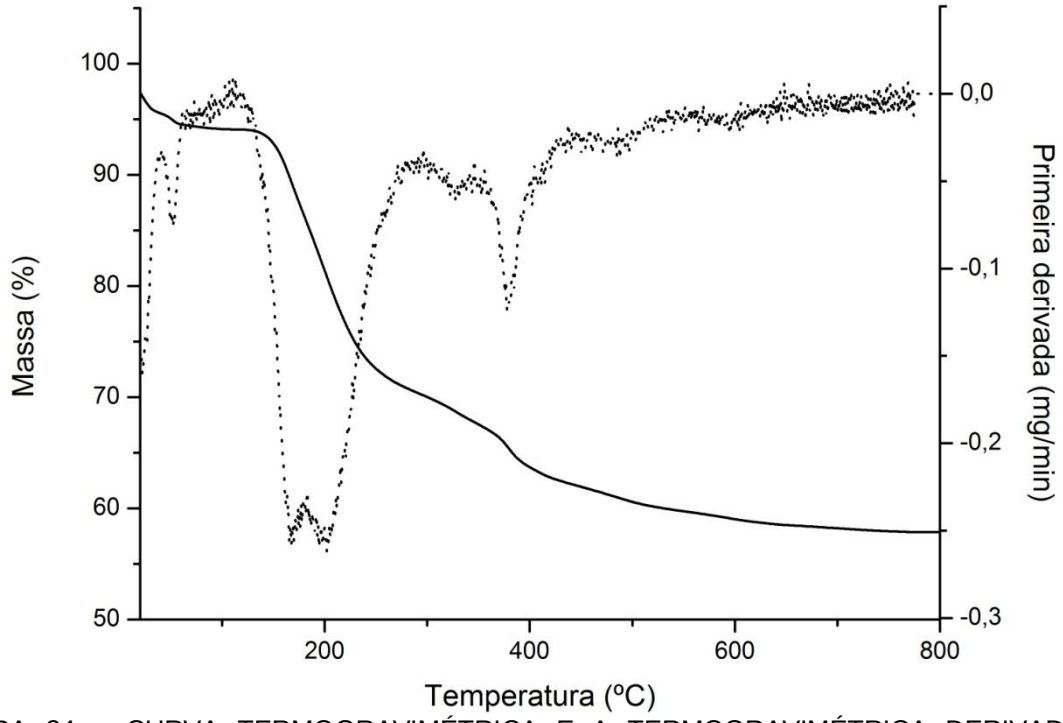


FIGURA 24 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

A argila organofílica Vulgel-CT (FIGURA 25) apresenta três estágios de perdas de massa. É importante ressaltar a perda de massa entre 200 a 500ºC, que se pode atribuir à decomposição do modificador surfactante. Este fato foi observado por He e colaboradores (2005), no trabalho em que propuseram a investigação do efeito da densidade de empacotamento do surfactante nas galerias das montmorilonitas com a sua estabilidade térmica.

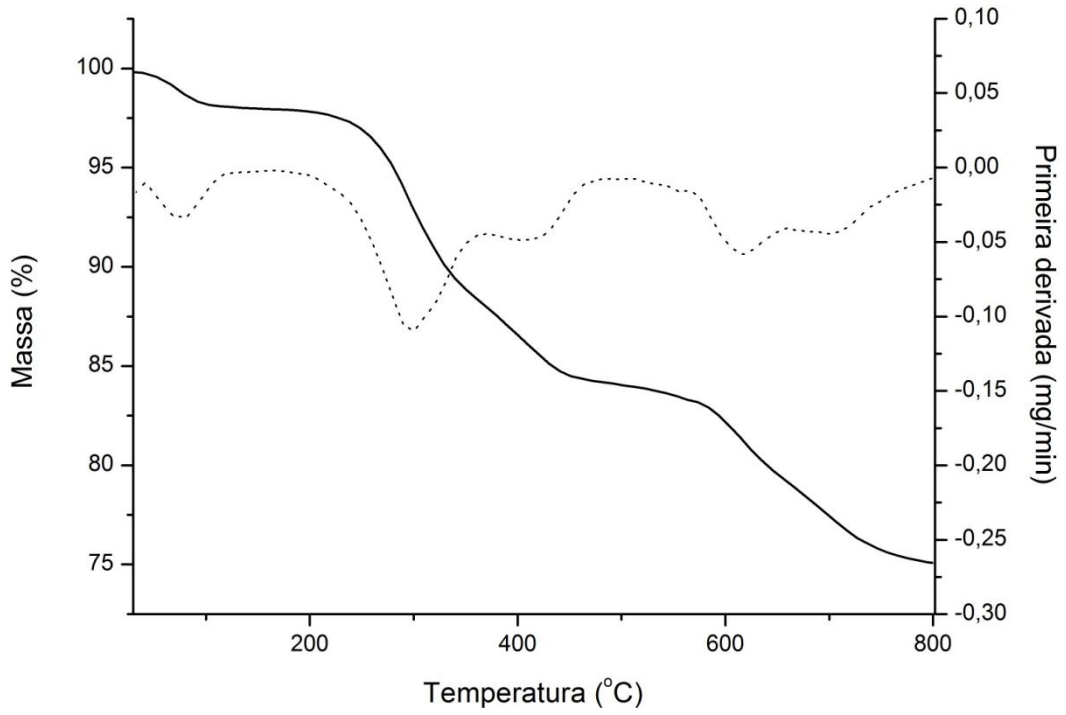


FIGURA 25 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

O segundo estágio é relacionado a uma perda de massa de 11%, correspondendo ao modificador CT (TABELA 7). A soma total de perda da massa até 800ºC foi de, aproximadamente, um quarto da massa inicial, restando a quantidade referente à mineralização da bentonita. Comparando a quantidade total de perda de massa da Vulgel com a Vulgel-AM, o valor aumenta cerca de 40%, significando uma maior quantidade de material orgânico e, consequentemente, uma maior inserção do modificador na bentonita e maior troca iônica.

TABELA 7 – VALORES DE TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO PARA A BENTONITA VULGEL E AS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

		BENTONITA				ARGILA ORGANOFÍLICA							
		VULGEL				VULGEL-AM				VULGEL-CT			
ESTÁGIO		T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****	T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****	T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****
	1º	33,0	95,0	120,0	10,0	47,6	80,0	113,0	4,9	31,1	65,0	111,1	2,4
	2º	520,0	666,0	740,0	4,0	190,0	280,0	564,7	31,5	162,0	269,9	369,2	11,0
	3º	-	-	-	-	-	-	-	-	489,6	612,0	-	11,9

* resultados em graus Celsius (ºC); ** resultados em porcentagem.

De certa forma, este efeito foi verificado nos resultados de FRX em que a perda ao fogo, isto é, a perda da porção orgânica da argila organofílica, foi maior nas argilas organofílicas contendo este modificador.

A FIGURA 26 mostra a curva termogravimétrica e a primeira derivada para a bentonita Cloisite. Observa-se um estágio de perda de massa em cerca de 40,0ºC referente a moléculas de água que estão adsorvidas e intercaladas entre as lamelas da bentonita.

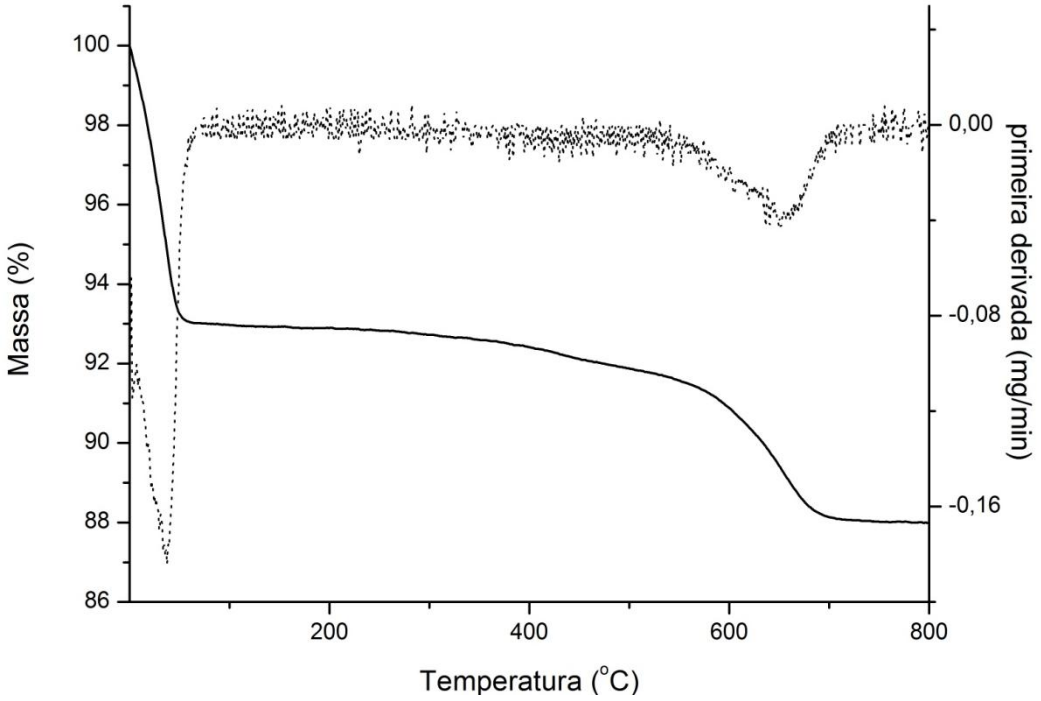


FIGURA 26 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA BENTONITA CLOISITE. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Assim como observado para a bentonita Vulgel, o segundo estágio de perda de massa da bentonita Cloisite apresenta valores similares, T_{onset} em 529,0ºC e T_{endset} de 731,0ºC, atribuídos à decomposição por desidroxilação da estrutura cristalina (GRIM e BRADLEY, 1948 *apud* XIE *et al.*, 2001).

A FIGURA 27 exibe a curva termogravimétrica da argila organofílica Cloisite-AM e a primeira derivada. Verifica-se um perfil de degradação diferente da Vulgel-AM, apresentando três estágios de perda de massa. A perda inicial de massa é atribuída a moléculas de água que estão adsorvidas e/ou intercaladas nas argilas. O segundo estágio de perda de massa com $T_{max}^{2^o}$ de 476,7ºC está relacionado à

decomposição do modificador AM, sendo responsável pela maior variação de massa.

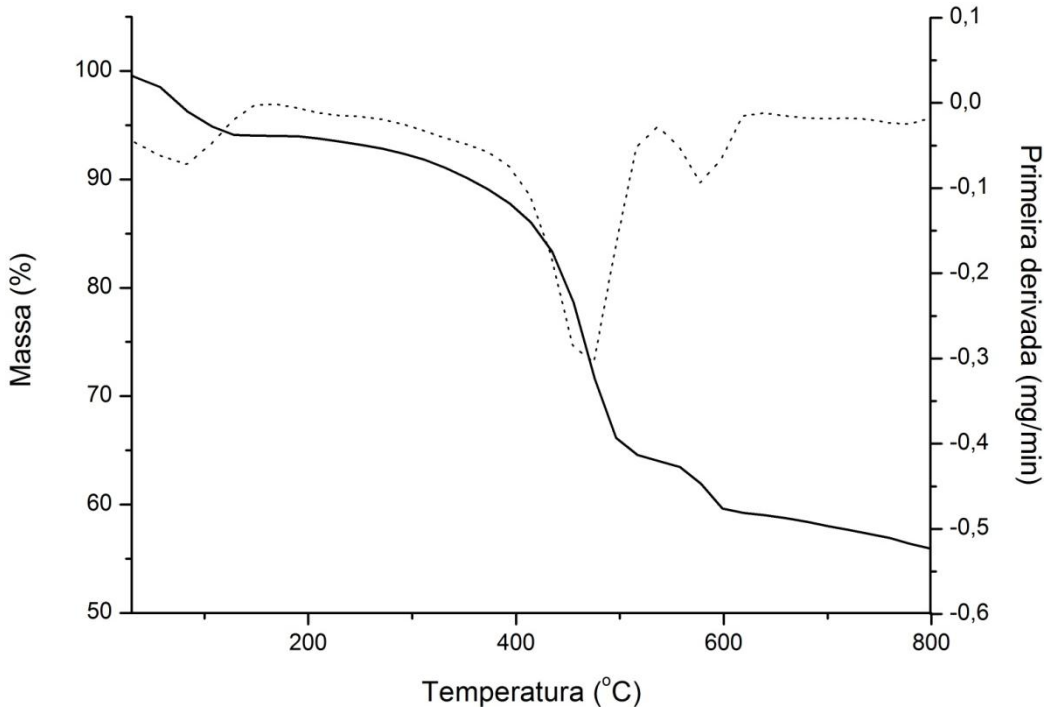


FIGURA 27 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

A Cloisite-CT demonstra uma menor estabilidade térmica comparada a Cloisite-AM (FIGURA 28). Pela $T_{max}^{2^o}$ do segundo estágio é possível verificar um valor abaixo da Cloisite-CT, demonstrando que o modificador CT influencia no comportamento térmico desta argila organofílica (TABELA 8).

TABELA 8 – VALORES DE TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO PARA A BENTONITA CLOISITE E AS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

		BENTONITA				ARGILA ORGANOFÍLICA							
		CLOISITE				CLOISITE-AM				CLOISITE-CT			
ESTÁGIO		T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****	T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****	T_{onset}*	T_{max}*	T_{endset}*	**Perda****
	1º	30,0	37,0	75,0	7,1	31,5	82,8	149,8	5,4	32,0	79,1	111,1	3,0
	2º	529,0	654,9	731,0	3,7	240,1	476,7	537,7	29,8	156,5	285,1	369,2	13,3
	3º	-	-	-	-	537,7	577,8	640,6	4,8	556,0	624,5	746,4	10,9

* resultados em graus Celsius (ºC); ** resultados em porcentagem.

De maneira a simular a utilização destas duas argilas organofílicas, a fim de preparar nanocompósitos e prever a estabilidade térmica destas durante o processamento, a Cloisite-AM apresentará maior estabilidade térmica, pois apresenta a temperatura inicial de degradação maior que a da Cloisite-CT.

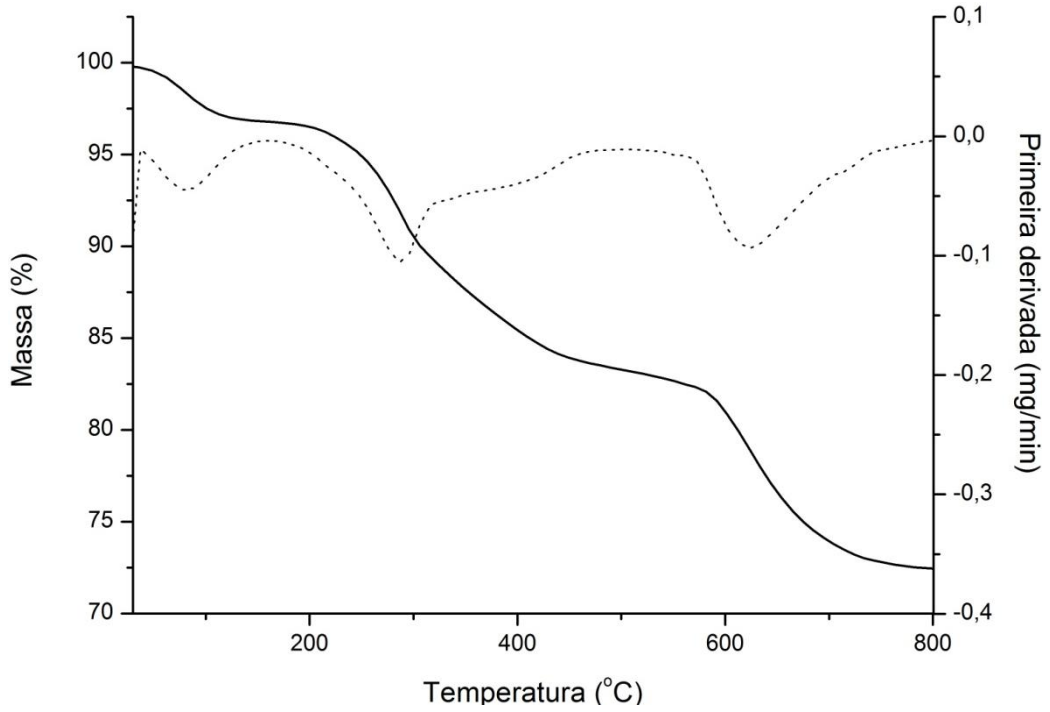


FIGURA 28 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E A TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Convencionalmente, a modificação química das bentonitas com os surfactantes torna-as hidrofóbicas. No entanto, observa-se em todas as argilas organofílicas (TABELA 7 e 8) perda de massa em até 100ºC, responsável pelas moléculas de água adsorvida. Mesmo consideradas hidrofóbicas, as argilas organofílicas ainda podem adsorver a água no exterior dos agregados, dependendo da condição relativa do ar (XIE *et al.*, 2001).

4.5 CONCLUSÃO PARCIAL

Os resultados apresentados pelas técnicas de caracterização foram conclusivos para avaliar as características importantes apresentadas pela Vulgel CN 45 e pela Cloisite® Na, assim como foram essenciais para determinar as modificações químicas destas.

O perfil estrutural e químico das duas bentonitas são muito semelhantes, visto pelos resultados de difração de raios X, por espectroscopia na região do infravermelho e fluorescência de raios X. Ambas apresentaram boa capacidade de troca iônica e inchamento, tornando-as compatíveis com o processo de modificação.

As bentonitas modificadas, seja com o CTAB ou com o agente AMS-32™, mostraram um aumento no espaçamento basal comparado às bentonitas sem modificação, evidenciando o processo de intercalação dos modificadores entre as galerias do argilomineral. Em especial, com o AMS-32™ os difratogramas mostraram um perfil de picos característicos de mais de um arranjo estrutural, contudo, não contrariando sua finalidade de aplicação.

Os espectros da região de infravermelho apresentaram bandas que evidenciaram a presença de grupos orgânicos nas estruturas das todas as bentonitas modificadas, além da análise termogravimétrica confirmar a mudança do comportamento térmico destes materiais, o que indica o processo de modificação.

Em resumo, todas as técnicas foram primordiais para caracterização dos materiais modificados e não modificados, e para analisar a viabilidade destes materiais para a subsequente preparação de nanocompósitos com EVA.

CAPÍTULO 2 – COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA – EXTRUSORA MONORROSCA

5.1 MÉTODO DE PREPARO DAS COMPOSIÇÕES

As misturas físicas do EVA com as bentonitas Vulgel e Cloisite e com as argilas organofílicas Vulgel-AM, Vulgel-CT, Cloisite-AM e Cloisite-CT foram chamadas ao longo do trabalho de composições.

A metodologia utilizada para obtenção destas composições consistiu em três etapas: pré-mistura, processamento por extrusão e moldagem dos corpos de prova por injeção.

Foram preparadas composições contendo 1,5, 3,0 e 4,5% (m/m) das bentonitas naturais e das argilas organofílicas em 600 g de EVA. Na primeira etapa, o sólido foi previamente misturado ao polímero em um homogeneizador intensivo, da marca MH Equipamentos - modelo MH 50H, a 3600 rpm por 10s, em seguida, processado em uma extrusora monorrosca de laboratório, BGM® modelo EL-45, com diâmetro da rosca de 25 mm, velocidade da rosca de 300 rpm e razão comprimento/diâmetro (L/D) de 40:1, com perfil de temperatura entre 135 e 150ºC. Após a extrusão, a composição foi resfriada em água e granulada para ser sequencialmente processada na injetora.

As composições foram submetidas ao processo de moldagem por injeção, utilizando uma injetora Romi modelo Primax 65R com molde para corpos de prova de tração, seguindo as normas ASTM D 638. A pressão de injeção foi de 300 bar, seguindo a programação de temperatura nas 4 zonas entre 160 e 180ºC, a pressão e o tempo de recalque foram de 150 bar e 2s, respectivamente.

As composições foram identificadas conforme está demonstrado na TABELA 9.

TABELA 9 – IDENTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO E ANALISADAS PELAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

	BENTONITA	MODIFICADOR	SIGLA	TEOR DE BENTONITA (% m/m)	IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
EVA	Vulgel	isento	-	1,5	Vulgel 1,5
				3,0	Vulgel 3,0
				4,5	Vulgel 4,5
		CTAB	CT	1,5	Vulgel-CT 1,5
				3,0	Vulgel-CT 3,0
				4,5	Vulgel-CT 4,5
		AMS-32^{TM}	AM	1,5	Vulgel-AM 1,5
				3,0	Vulgel-AM 3,0
				4,5	Vulgel-AM 4,5
	Cloisite	isento	-	1,5	Cloisite 1,5
				3,0	Cloisite 3,0
				4,5	Cloisite 4,5
		CTAB	CT	1,5	Cloisite-CT 1,5
				3,0	Cloisite-CT 3,0
				4,5	Cloisite-CT 4,5
		AMS-32^{TM}	AM	1,5	Cloisite-AM 1,5
				3,0	Cloisite-AM 3,0
				4,5	Cloisite-AM 4,5

FONTE: O autor (2014)

5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA

5.2.1 Aspecto visual dos corpos de prova e microscopia eletrônica de varredura – MEV

As composições foram avaliadas visualmente quanto à dispersão das bentonitas e das argilas organofílicas no corpo de prova, além da coloração após as três etapas de processamento.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em fragmentos de tamanho 1,0 x 1,0 mm, dos corpos de prova injetados. Para cada composição foi verificada a superfície após a criofratura, sendo que nesta o material permaneceu mergulhado em nitrogênio líquido por 24 h para posterior quebra e obtenção da superfície fraturada.

As amostras foram fixadas em um suporte metálico específico da técnica e submetidas ao recobrimento com ouro, para posterior investigação utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV, nas condições de 15 kV e aumentos de 1000, 2500 e 5000 vezes.

5.2.2 Difração de raios X – DRX

As análises por DRX foram realizadas nos corpos de prova injetados, no equipamento da marca Shimadzu modelo XRD 6000, com varredura de 3 a 50º (2θ), radiação de Cu Kα de comprimento de onda λ = 0,154 nm, velocidade de varredura de $1^{o}.min^{-1}$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV.

O grau de cristalinidade (χ_C) das composições foi determinado a partir de ajustes matemáticos da curva de difração de raios X, pelo método de Lorentz, considerando o modelo de duas fases em sistemas semicristalinos. Os parâmetros obtidos, na faixa de 10 a 30º (2θ), foram utilizados na Equação 4.

$$\chi_C = \frac{A_c}{A_c + A_a} . 100 \quad (4)$$

onde, A_c corresponde ao total das áreas correspondentes à frações cristalinas e A_a a área correspondente ao halo amorfo.

5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Utilizando o equipamento Netzsch, modelo 200 F3 Maia, foram analisadas as amostras de corpos de prova das composições na seguinte programação de temperatura: taxa de aquecimento e resfriamento de 10ºC.min^{-1}, de -70 a 200ºC e de 200 a -70ºC sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min^{-1}. Esta programação foi repetida duas vezes e os dados térmicos avaliados foram da segunda curva de aquecimento e resfriamento.

Foi obtida através da curva de DSC a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (χ_c).

O grau de cristalinidade das composições foi determinado a partir da Equação 5.

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m}{w \, . \, \Delta H_m^0} . 100 \quad (5)$$

onde, ΔH_m é a entalpia de fusão cristalina obtido experimentalmente e ΔH^0_m é a entalpia de fusão cristalina padrão, dados em J.g^{-1}, e w é a fração em massa do polímero.

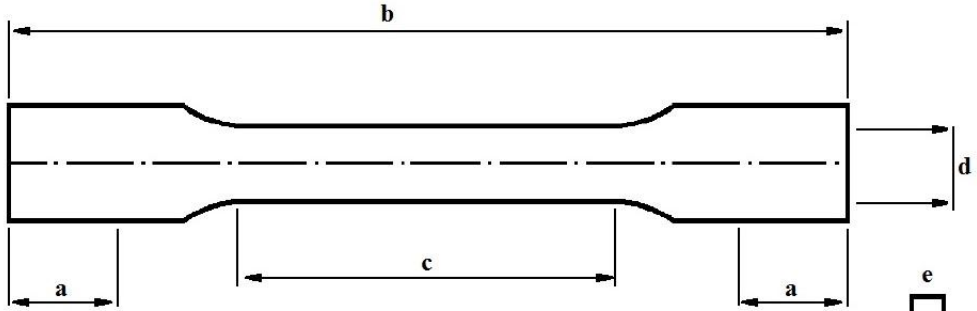
5.2.4 Termogravimetria – TG

As amostras foram avaliadas por termogravimetria no equipamento Netzsch modelo TG 209, submetidas ao aquecimento de 20 a 860ºC, com taxa de 20ºC.min^{-1} e, a seguinte programação de atmosfera: (1): 20 a 560ºC – nitrogênio e (2): 560 a 860ºC – oxigênio.

5.2.5 Ensaio mecânico de tração

Os corpos de provas obtidos pelo processo de injeção foram submetidos ao ensaio mecânico de tração, no equipamento de ensaio universal da marca Instron modelo 5567, nas condições de 500 mm.min^{-1} de velocidade de afastamento das garras, célula de carga de 1 kN e temperatura ambiente de 25ºC.

As curvas de tensão *versus* deformação foram obtidas avaliando 10 corpos de provas para cada composição. Os corpos de prova apresentaram as dimensões de acordo com a ASTM D 638, conforme demonstrado na FIGURA 29. Os resultados obtidos através do ensaio de tração foram tratados, a fim de avaliar os parâmetros de resistência mecânica, tais como, a tensão máxima de tração (σ), alongamento e módulo elástico (*E*).



a : largura para fixação nas garras (2,5 cm)
b: comprimento total (17,0 cm)
c: comprimento útil (5,0 cm)
d: largura (1,3 cm)
e: espessura (3,0 cm)

FIGURA 29 – DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA DE TESTE MECÂNICO DE TRAÇÃO
FONTE: O autor (2014)

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Aspecto visual dos corpos de prova e microscopia eletrônica de varredura – MEV

A FIGURA 30 mostra as imagens dos corpos de prova das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM.

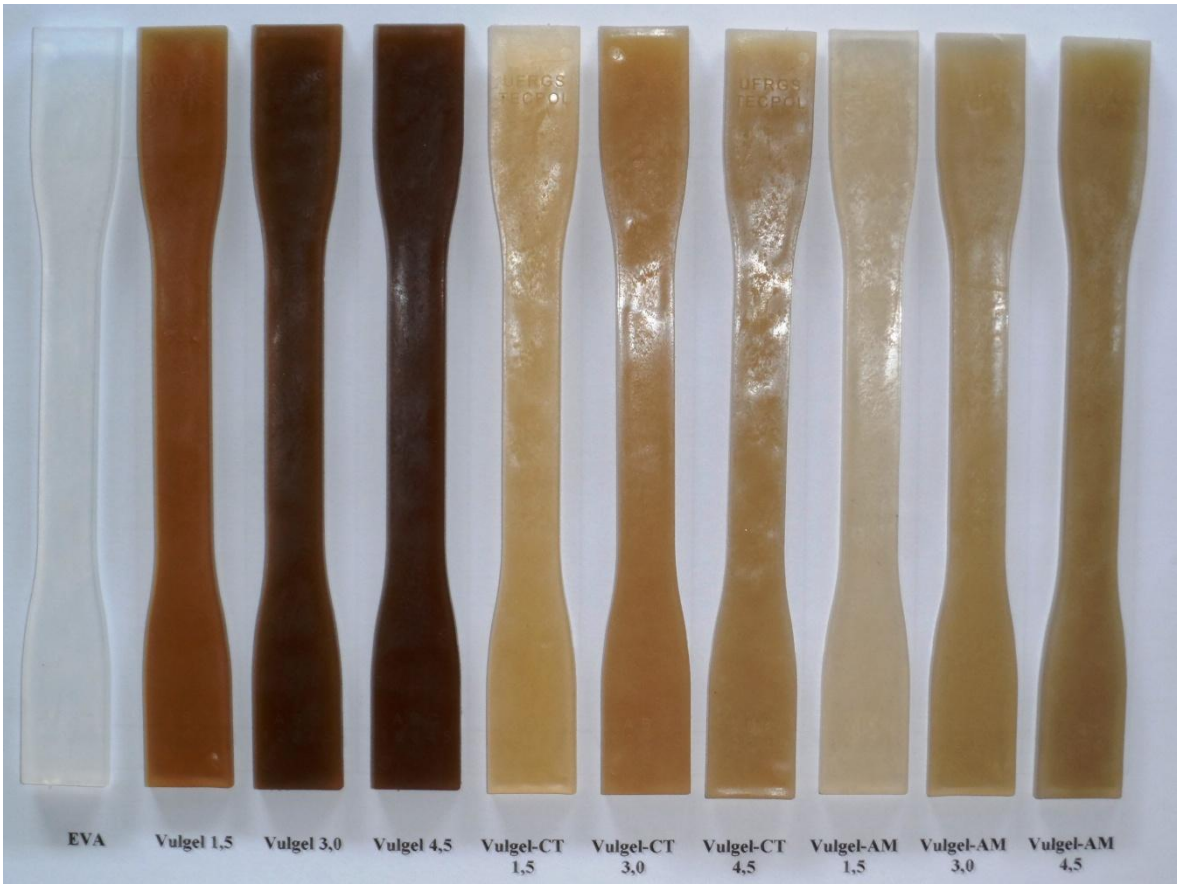


FIGURA 30 – FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA MONORROSCA
FONTE: O autor (2014)

Observa-se que a presença da Vulgel e das argilas organofílicas, independente da quantidade e do tipo, promoveu alteração na coloração do polímero. A alteração na coloração destas composições é intensificada pelo aumento no teor, além de estar mais pronunciado nas composições contendo a bentonita natural. Possivelmente, este fato é decorrente da degradação do polímero,

pois conforme alguns estudos, a bentonita na forma natural pode atuar como sítio ativo para iniciar a degradação do polímero (ZANETTI *et al.*, 2001a; ZANETTI *et al.*, 2001b).

No caso das composições EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM a presença dos modificadores de alguma forma promoveu menor degradação do polímero, considerando que apresentam uma coloração marrom menos intensa comparada aos da EVA/Vulgel.

As imagens da região de fratura (FIGURA 31) das composições contendo 3,0% da bentonita Vulgel e das argilas organofílicas em EVA demonstram uma textura irregular com a presença de diferentes níveis de camadas formadas. Não foi observada a presença de aglomerados tanto da bentonita quanto das argilas organofílicas.

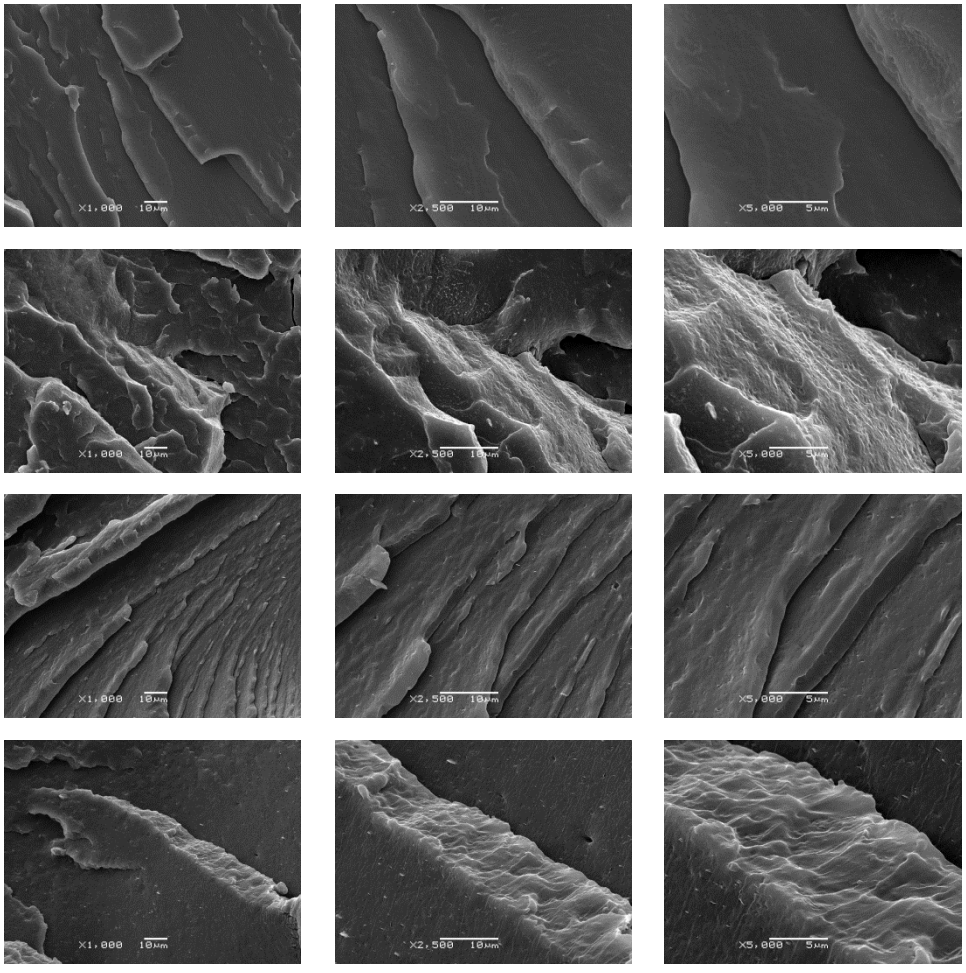


FIGURA 31 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO EVA E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO VULGEL, VULGEL-AM E VULGEL-CT. AUMENTOS DE 1000, 2500 E 5000 VEZES
FONTE: O autor (2014)

A imagem dos corpos prova das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM está apresentada na FIGURA 32.

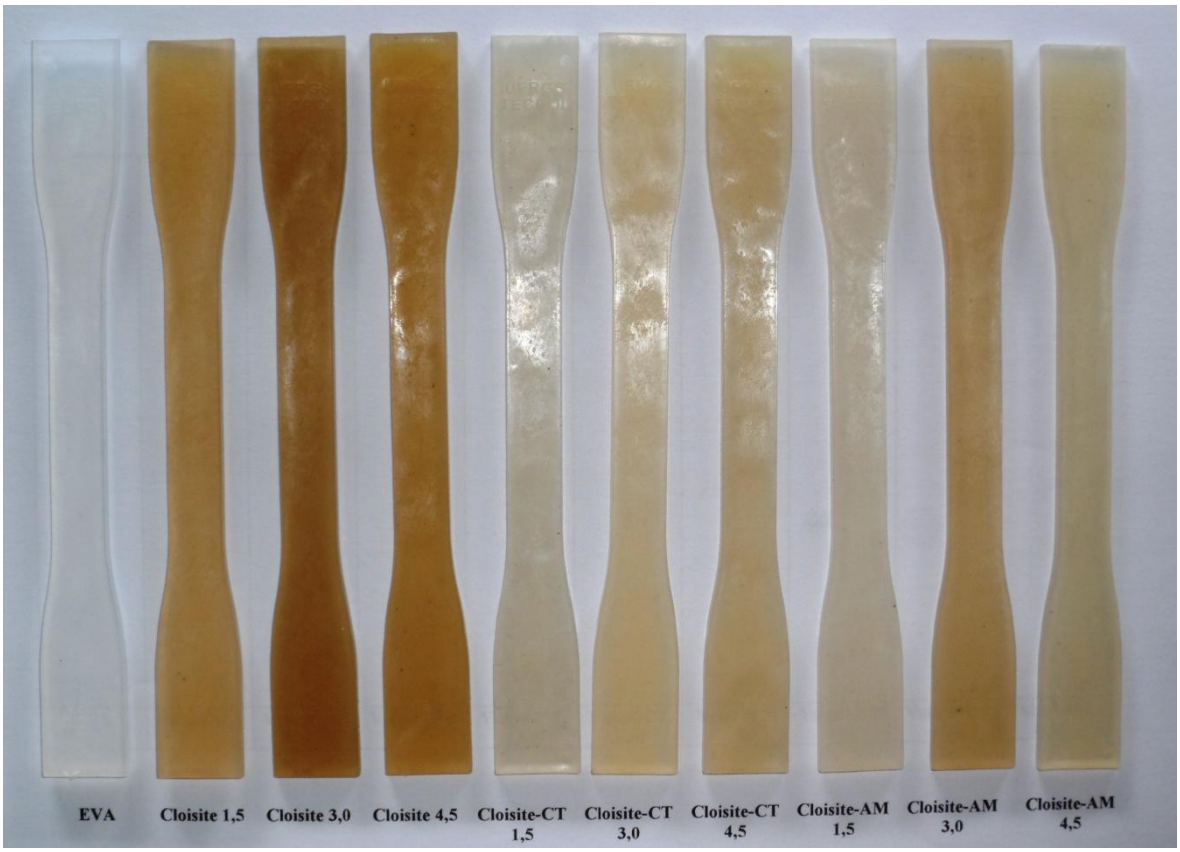


FIGURA 32 – FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA MONORROSCA
FONTE: O autor (2014)

De modo qualitativo e comparativo com as composições contendo a bentonita Vulgel e as argilas organofílicas Vulgel-CT e Vulgel-AM, as composições contendo a Cloisite, Cloisite-CT e Cloisite-AM apresentam uma intensidade menor de cor, possivelmente indicando menor degradação do polímero. Este comportamento pode ser melhor observado nas composições EVA/Cloisite. O menor teor de ferro também pode estar relacionado à coloração destas composições, pois a presença de ferro atua como sítio catalítico na degradação do polímero durante o processamento (XU *et al*., 2009).

A coloração variou de marrom escuro, no caso da composição EVA/Vulgel 4,5, atenuando o tom marrom até o teor de 1,5%, passando por um tom de marrom avermelhado nas composições EVA/Cloisite 1,5 e chegando a uma coloração bege nas composições EVA/Vulgel-AM e EVA/Cloisite-AM.

Pelas imagens da região de fratura (FIGURA 33) das composições contendo 3,0% da bentonita Cloisite e das argilas organofílicas é possível observar a ausência de aglomerados e, também é observado nas imagens das composições contendo a Vulgel, Vulgel-CT e Vulgel-AM, uma textura irregular com a presença de diferentes níveis de camadas formadas, principalmente, nas composições contendo a Cloisite e Cloisite-AM.

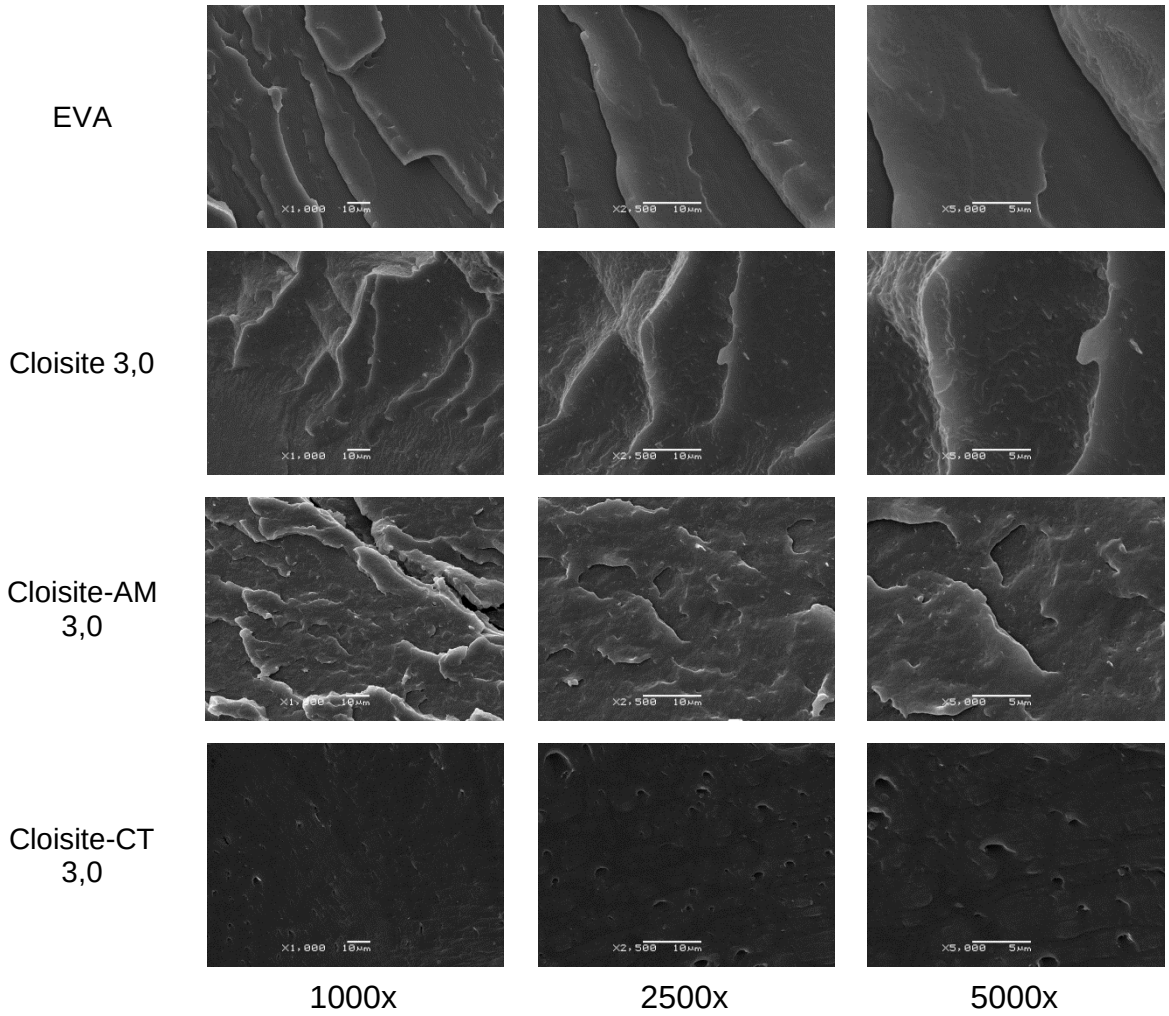


FIGURA 33 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO EVA E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO CLOISITE, CLOISITE-AM E CLOISITE-CT. AUMENTOS DE 1000, 2500 E 5000 VEZES
FONTE: O autor (2014)

5.3.2 Difração de raios X – DRX

A FIGURA 34 apresenta a comparação dos difratogramas das composições EVA/Vulgel com a bentonita Vulgel e o EVA. Observa-se o pico de difração em torno de 21,0º em 2θ, correspondente a região da fase cristalina do polímero, sendo mantido nas composições, bem como a presença do pico de difração em torno de 7,0º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da bentonita.

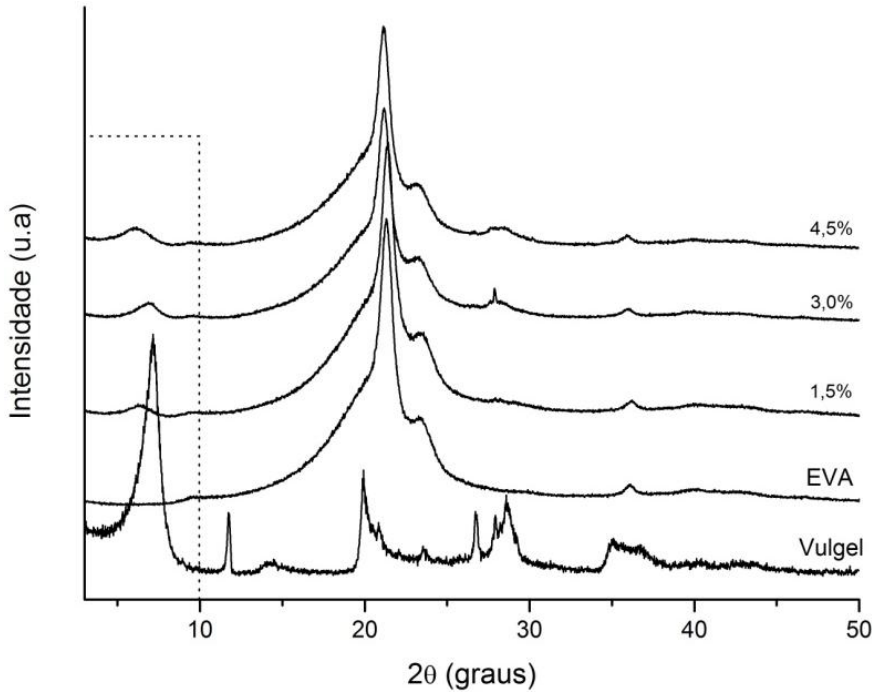


FIGURA 34 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL
FONTE: O autor (2014)

Com a aproximação da região de 3 a 10º em 2θ (FIGURA 35), observa-se mais detalhadamente o deslocamento do pico referente à distância interplanar basal da bentonita para ângulos menores após a mistura com o polímero, além da atenuação na intensidade relativa do pico para as diferentes porcentagens de bentonita adicionada. O fato para estes efeitos se deve a tendência à intercalação do polímero na região interlamelar da bentonita, já que quanto o maior grau de intercalação as lamelas estão mais afastadas umas das outras e, por consequência

ocorre o aumento na distância interplanar basal (d_{001}) (PRAMANIK *et al.*, 2003; PAUL e ROBESON, 2008).

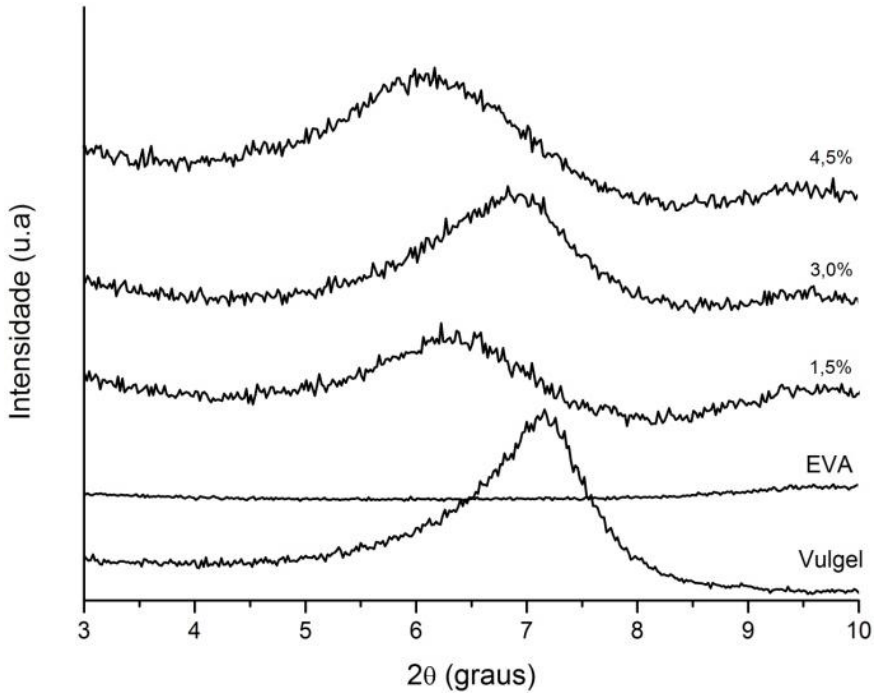


FIGURA 35 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL
FONTE: O autor (2014)

A FIGURA 36 apresenta a comparação dos difratogramas das composições de EVA/Cloisite, Cloisite e o polímero. Para estas composições também se observa a região da fase cristalina do polímero, em torno de 21,0º em 2θ e o pico de difração em torno de 7,0º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da bentonita.

O perfil dos difratogramas das composições EVA/Cloisite foi semelhante aos da EVA/Vulgel. Entretanto, a composição contendo 1,5% (m/m) da bentonita Cloisite apresentou uma maior tendência à intercalação do polímero à galeria da bentonita devido a menor intensidade relativa do pico em torno de 7,0º em 2θ (FIGURA 37).

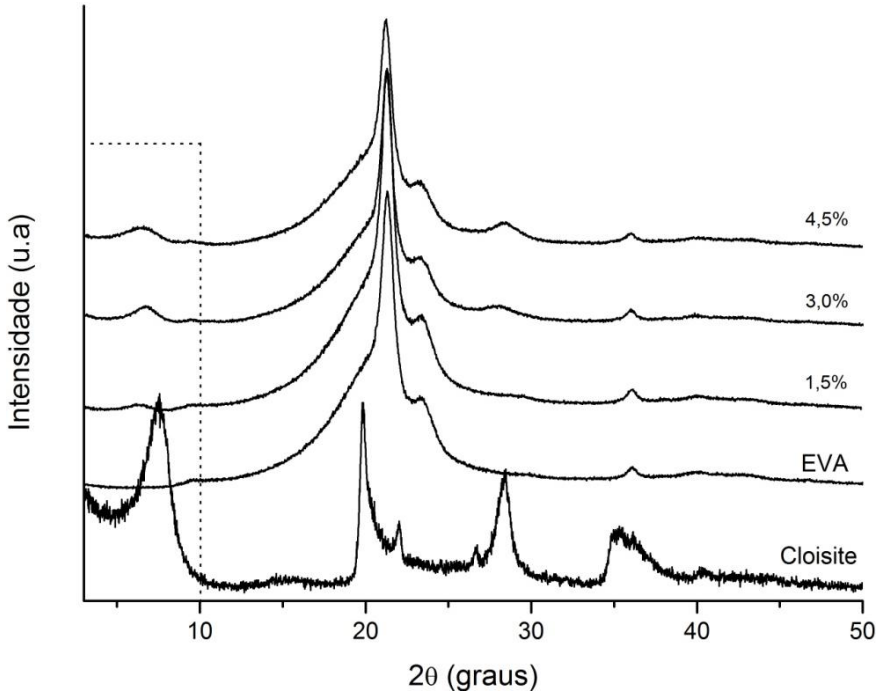


FIGURA 36 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE
FONTE: O autor (2014)

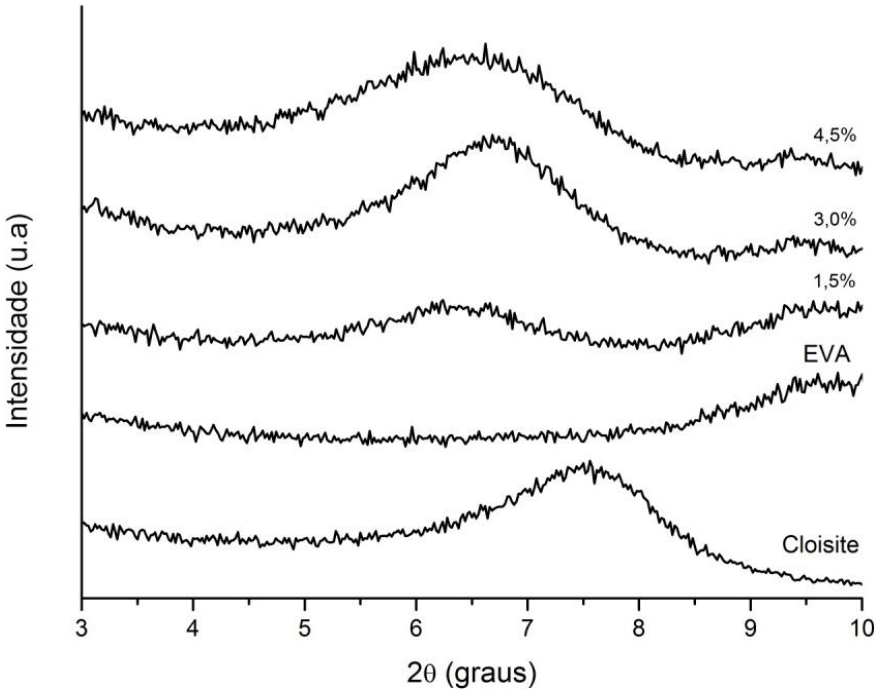


FIGURA 37 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE
FONTE: O autor (2014)

No caso das composições contendo as argilas organofílicas (FIGURAS 38 a 41) com o modificador AM, observam-se as ausências dos picos que representam as diferentes estruturas deste modificador na região interlamelar da MMT, principalmente, na composição contendo 1,5% no polímero, podendo a princípio associar este comportamento a formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Já o aumento no teor das argilas organofílicas leva ao aparecimento de um único pico de difração referente à bentonita, em torno de 6,5º (2θ), correspondendo a um espaçamento basal de 1,36 nm. Assim, sugere-se que uma fração das argilas organofílicas, Vulgel-AM e Cloisite-AM, estão na forma de tactóides, isto é, permanecem integralmente no sistema sem a alteração na distância interlamelar da MMT.

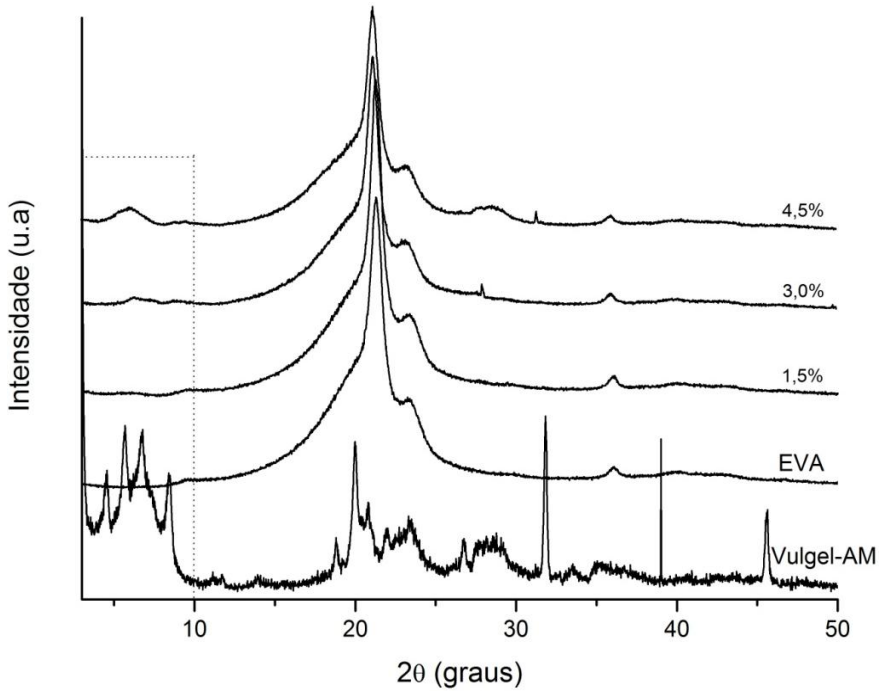


FIGURA 38 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM
FONTE: O autor (2014)

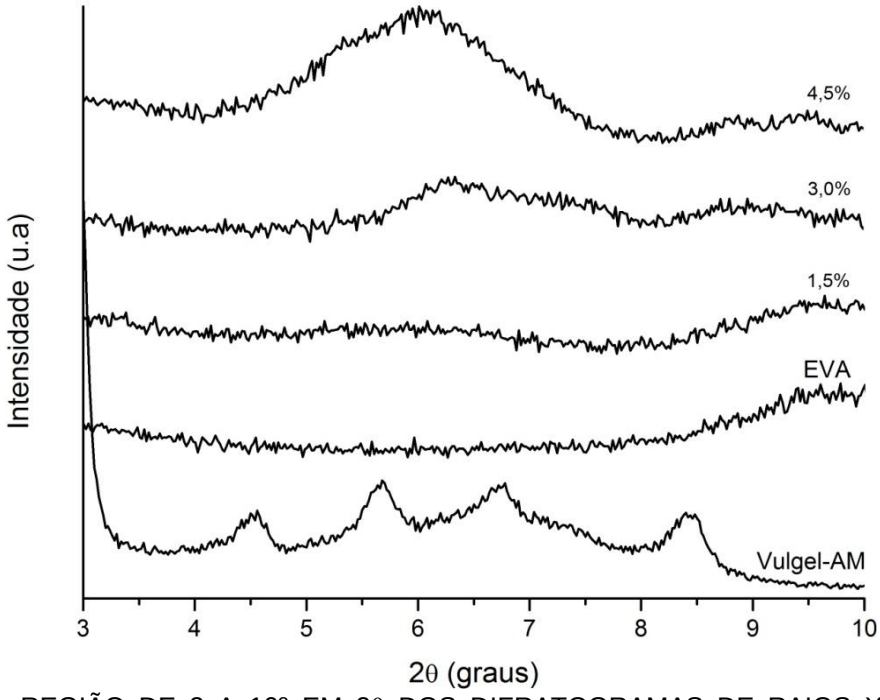


FIGURA 39 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM
FONTE: O autor (2014)

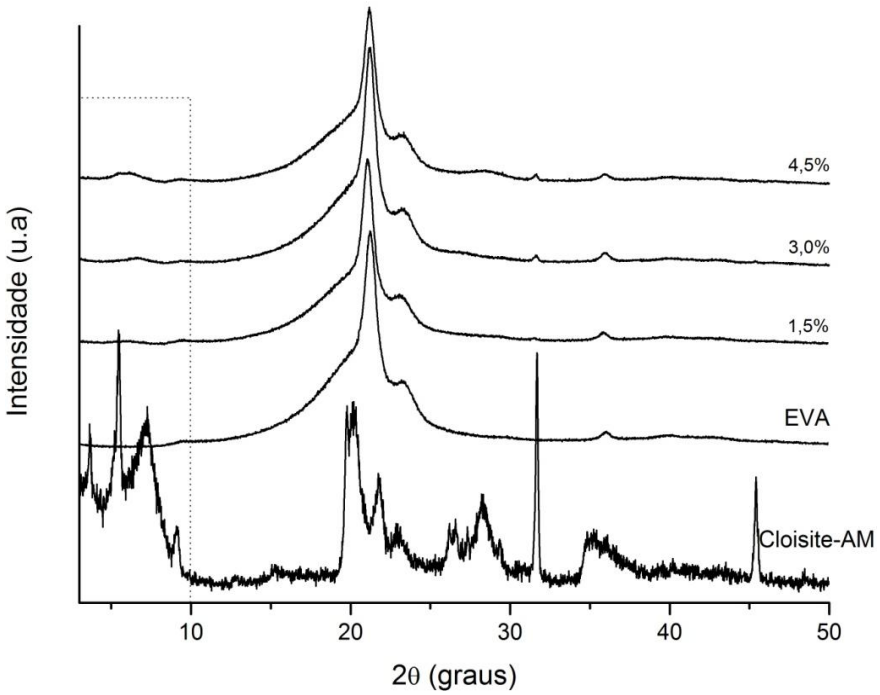


FIGURA 40 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM
FONTE: O autor (2014)

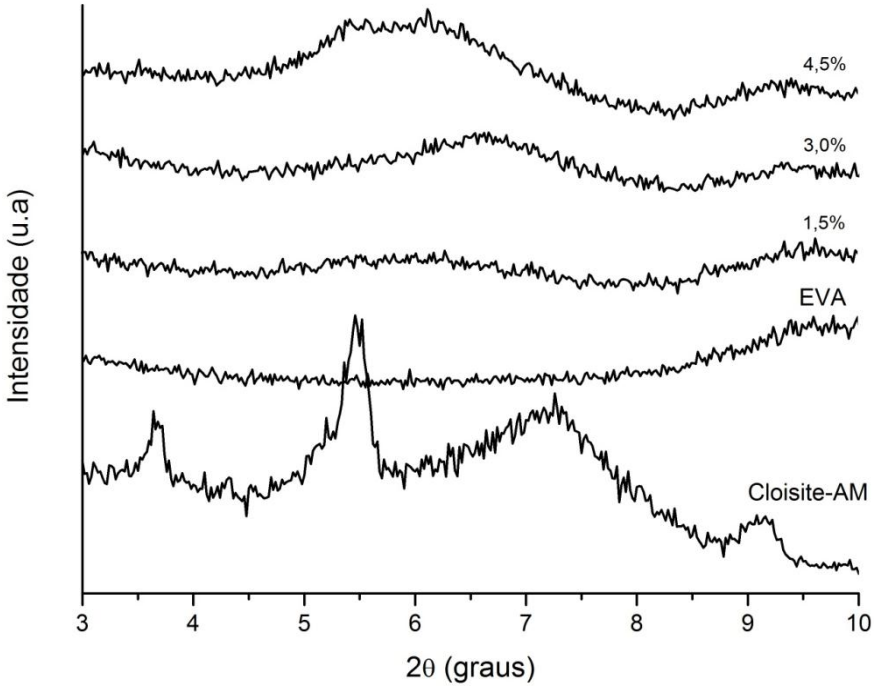


FIGURA 41 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM
FONTE: O autor (2014)

A presença expressiva de frações de argila organofílica na forma de tactóides foi também observada nos difratogramas de raios X das composições de EVA/Vulgel-CT e EVA/Cloisite-CT (FIGURAS 42 a 45). A presença dos picos relativamente intensos do plano cristalográfico (001) da bentonita indica a ineficiência no processo de delaminação das lamelas do argilomineral durante o processo de mistura com o polímero. Uma das causas do ocorrido pode ser devido a pouca interação entre o polímero e a carga, não favorecendo a desestruturação dos tactóides durante o processamento, ou ainda, a baixa taxa de cisalhamento obtido no processo de mistura. Em alguns trabalhos, o anidrido malêico é usado como compatibilizante, pois confere um aumento na polaridade do EVA favorecendo maior afinidade com a argila, logo, melhor processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas (JEON, RYU e CHANG, 2003; LI e HA, 2003). Sabe-se que a polaridade do EVA e o tipo do modificador da MMT são importantes na morfologia e nas propriedades de nanocompósitos EVA/argila organofílica (ZHANG *et al*., 2003).

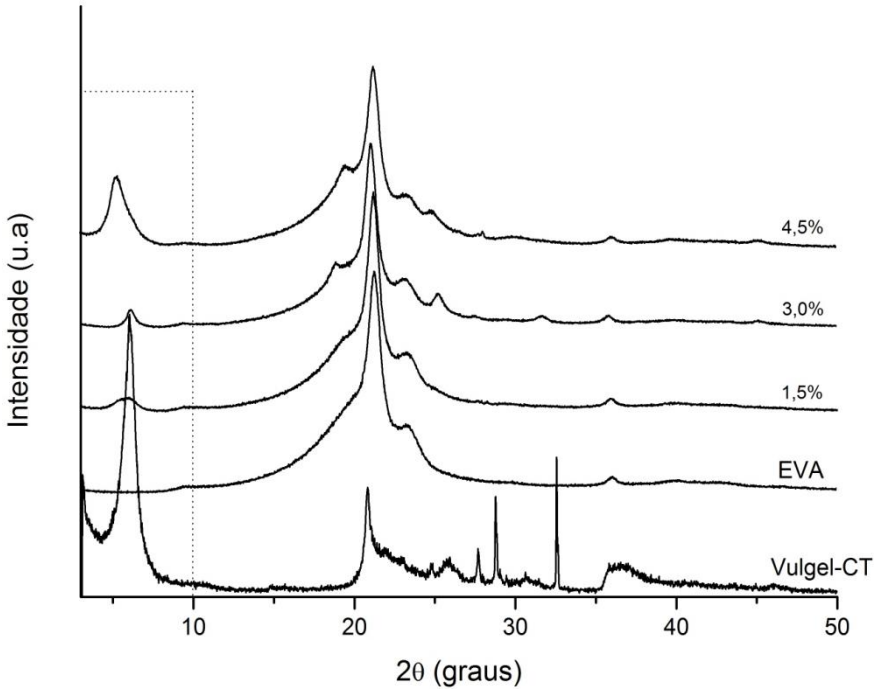


FIGURA 42 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT
FONTE: O autor (2014)

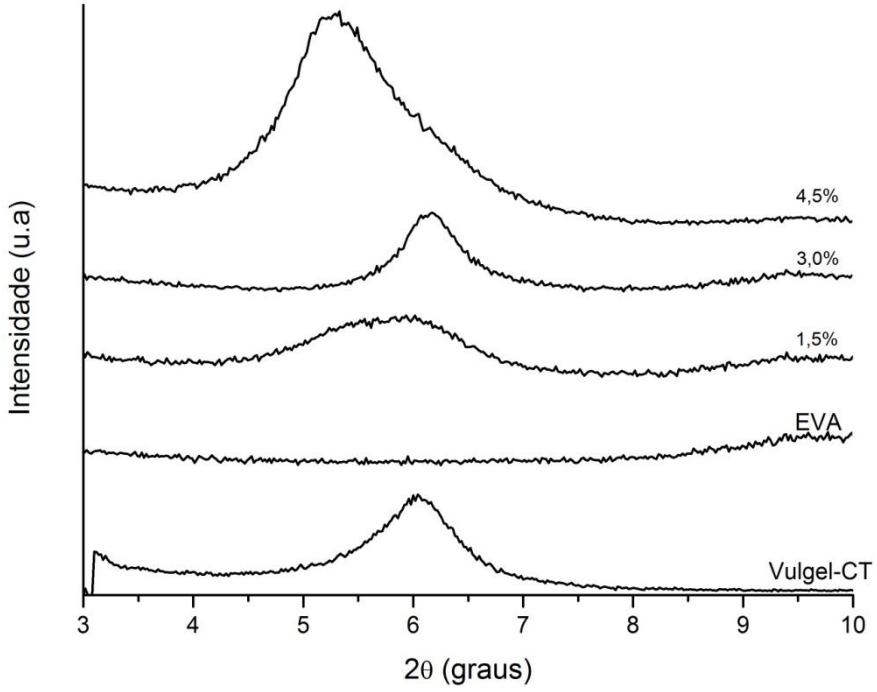


FIGURA 43 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT
FONTE: O autor (2014)

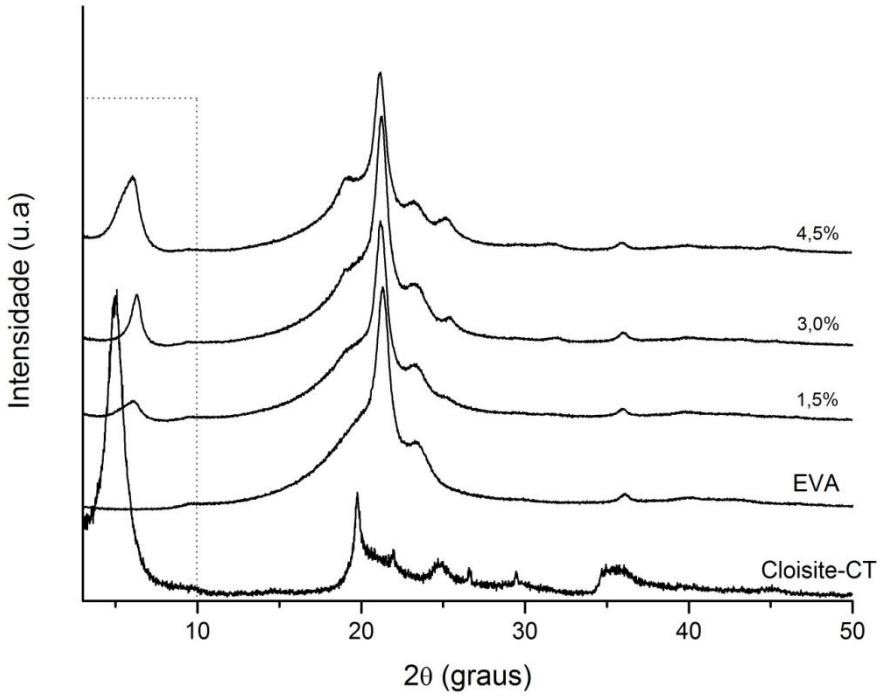


FIGURA 44 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT
FONTE: O autor (2014)

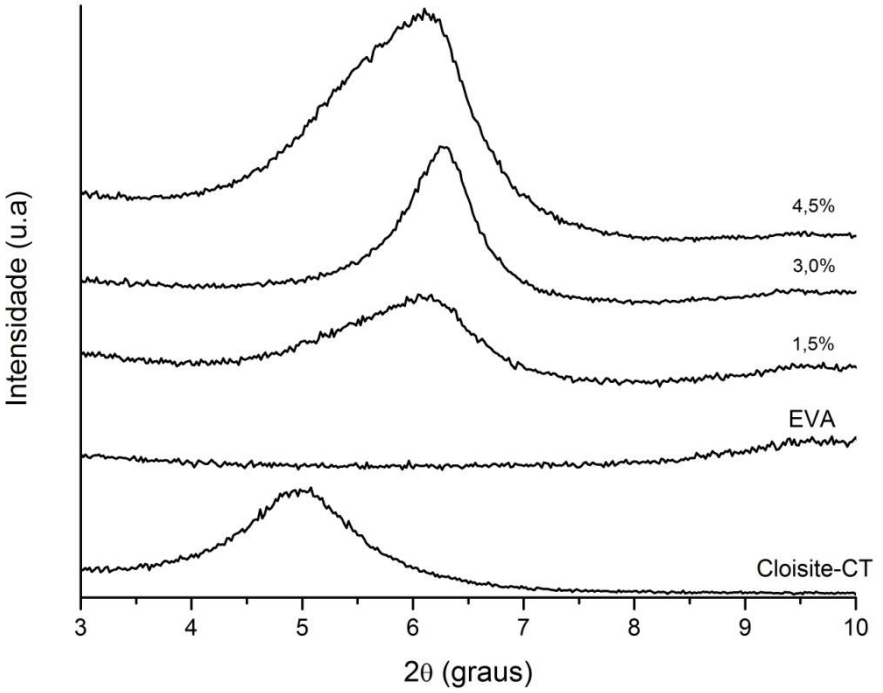


FIGURA 45 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES DE DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT
FONTE: O autor (2014)

De modo geral, os resultados das composições com as argilas organofílicas modificadas com o AM e CT apresentaram comportamentos distintos quanto ao favorecimento da formação de nanocompósitos intercalados/esfoliados. Para as composições de menor teor de Vulgel-AM e Cloisite-AM é sugerido estruturas intercaladas à esfoliadas e, para as composições Vulgel-CT e Cloisite-CT, neste mesmo teor, morfologia de microcompósito ou nanocompósito “imiscível”, termo usado por Paul e Robenson (2008). O tipo de surfactante utilizado na modificação das bentonitas é um fator determinante na interação polímero-argila, embora não seja o único. Neste caso em particular, a presença de uma única cadeia alquílica de 16 átomos de carbono presente no íon de amônio (CT) não favoreceu a esfoliação da bentonita, comportamento antagônico ao observado por outros autores (FORNES, HUNTER e PAUL, 2004; ISHAK *et al.*, 2008). Desta forma, mesmo desconhecendo detalhes da estrutura química do modificador AM, observou-se que este apresenta uma melhor interação com o EVA, conforme demonstrado pelos resultados de DRX.

As composições Vulgel-AM 1,5 e Cloisite-AM 1,5 apresentam uma morfologia observada em difratogramas de raios X de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada, variando o grau da intercalação das cadeias poliméricas na estrutura da argila organofílica. Este comportamento está condizente com os resultados de Muralidharana, Kumar e Thomas (2008), que verificam a diminuição da dispersão das argilas organofílicas com o aumento da quantidade, logo, as amostras com baixo teor apresentam tendência a estruturas esfoliadas. De acordo com alguns autores, a técnica de DRX pode indicar a característica da estrutura formada no nanocompósito, porém de forma não conclusiva, pois a presença de picos alargados e a diluição da argila no polímero podem levar a falsas interpretações quanto ao grau de intercalação (MORGAN e GILMAN, 2003).

O grau de cristalinidade destas composições foi calculado e os valores estão apresentados na TABELA 10. Nota-se diferença na porcentagem de cristalinidade do polímero com a presença das bentonitas naturais e das argilas organofílicas, além de apresentarem a tendência de aumento na porção cristalina quando se tem maiores teores desses materiais.

Assim, a argila dispersa no EVA pode estar atuando como agente de nucleação heterogêneo, contribuindo para a formação de esferulitos, ou seja, facilitando o processo de cristalização (ZHANG e YAN, 2003; TJONG, 2006).

TABELA 10 – PORCENTAGENS DA REGIÃO AMORFA E O GRAU DE CRISTALINIDADE DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA MONORROSCA CALCULADA ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X NA FAIXA DE 10 A 30º EM 2θ

IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO	REGIÃO AMORFA (%)	GRAU DE CRISTALINIDADE - χ_c (%)
EVA	77,1	22,9
Vulgel 1,5	77,0	23,0
Vulgel 3,0	76,3	23,7
Vulgel 4,5	77,0	23,0
Vulgel-AM 1,5	75,3	24,7
Vulgel-AM 3,0	72,0	28,0
Vulgel-AM 4,5	69,8	30,2
Vulgel-CT 1,5	76,9	23,1
Vulgel-CT 3,0	72,9	27,1
Vulgel-CT 4,5	71,7	28,3
Cloisite 1,5	74,9	25,1
Cloisite 3,0	73,3	26,7
Cloisite 4,5	71,9	28,1
Cloisite-AM 1,5	74,8	25,2
Cloisite-AM 3,0	72,9	27,1
Cloisite-AM 4,5	72,5	27,5
Cloisite-CT 1,5	76,6	23,4
Cloisite-CT 3,0	75,0	25,0
Cloisite-CT 4,5	72,5	27,5

Observa-se que, em geral, o aumento no grau de cristalinidade foi afetado pela maior quantidade de argila no polímero, devido ao possível aumento relativo de núcleos para a formação de cristalitos. Embora a eficiência de uma argila organofílica atuando como um agente nucleante em polímeros semi-cristalinos depende de inúmeros fatores, dentre os principais, o grau de dispersão nas cadeias do polímero e o tipo e estado de modificação da superfície da argila, é com base na temperatura de cristalização (T_c) que é possível prever se o sistema polímero-argila contribui para a nucleação e crescimento dos cristais (PAUL e ROBESON, 2008; LEITE *et al*., 2011).

5.3.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

As curvas das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM (FIGURA 46) apresentam comportamento térmico semelhante, demonstrado pelo perfil da variação da linha base com o aumento da temperatura e pelos picos endotérmicos. A variação da linha base em torno de -40ºC está associada à região amorfa do polímero e representa a transição vítrea (T_g). A T_g do polímero entre -40 e -20ºC mostra-se típico do copolímero de etileno-*co*-acetato de vinila com teor de até 20% de acetato, sendo característico de polímeros flexíveis (STARK e JAUNICH, 2011).

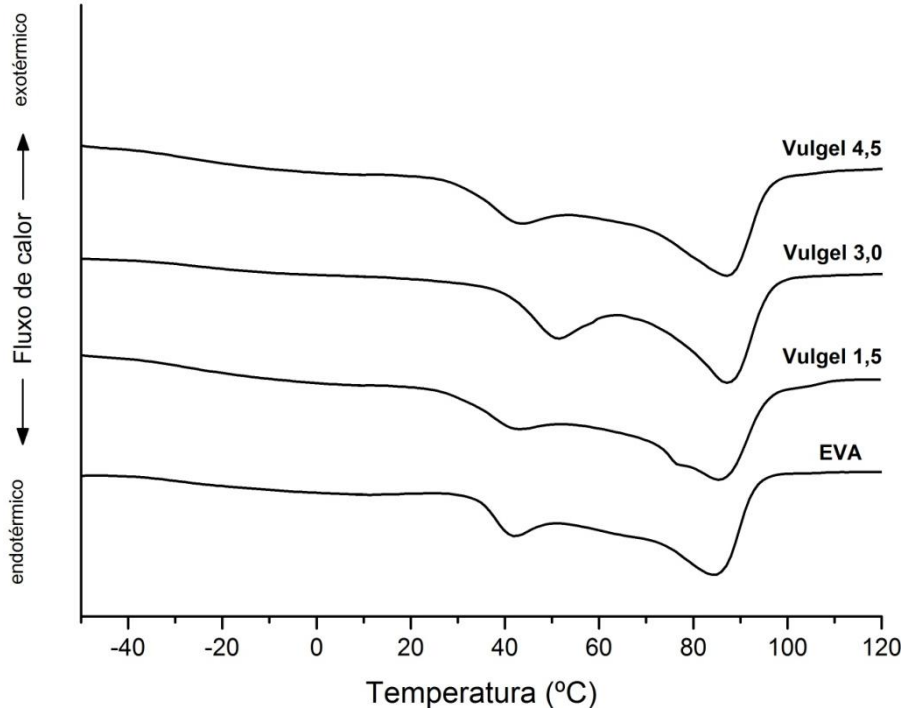


FIGURA 46 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 a 120ºC
FONTE: O autor (2014)

O EVA apresenta uma T_g de -35,0ºC e observa-se o aumento da temperatura com o aumento no teor da Vulgel. Este comportamento pode estar associado ao aumento na restrição da mobilidade estrutural das cadeias poliméricas atribuídas às interações com a bentonita. Os dois picos endotérmicos acima da temperatura

ambiente (T_{m1} e T_{m2}) são referentes à fusão da fase cristalina do polímero. Nas composições Vulgel 1,5, Vulgel 3,0 e Vulgel 4,5 verifica-se o aumento tanto na T_{m1} quanto na T_{m2}, além do aumento na temperatura final do segundo pico (T_{m2}^{endset}). O efeito deste comportamento é observado e confirmado com o aumento na cristalinidade relativa (χ_c) destas composições, isto é, a presença da bentonita possivelmente está alterando o processo de cristalização do EVA. Sabe-se que, assim como o teor de acetato, a presença de bentonita promove um efeito sobre a cristalização em nanocompósitos de EVA, pois determina a mobilidade das cadeias do polímero, logo, regula o nível de interação polímero-argila (SOUZA e TAVARES, 2002; CHAUDHARY *et al*., 2005). A temperatura de cristalização (T_c) do EVA se manteve praticamente constante quando comparado às composições.

TABELA 11 – PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT e EVA/VULGEL-AM

Amostras		T_g	T_{m1}	T_{m2}	T_{m2}^{endset}	ΔH_m	T_c	χ_c
		(ºC)				(J.g^{-1})	(ºC)	(%)
EVA		-35,0	42,2	84,6	94,6	66,6	65,0	24,0
Vulgel	1,5	-46,6	43,3	85,6	97,6	72,9	66,3	26,7
	3,0	-33,5	43,7	84,9	97,2	67,2	66,0	25,0
	4,5	-28,9	43,8	86,8	98,2	74,2	66,3	28,0
Vulgel-CT	1,5	-49,0	43,0	86,1	96,8	70,5	63,8	25,8
	3,0	-44,7	43,5	86,2	98,4	80,6	65,1	30,0
	4,5	-28,4	43,6	86,6	97,5	74,6	65,0	28,2
Vulgel-AM	1,5	-21,0	44,7	88,2	97,5	78,3	63,7	28,7
	3,0	-26,0	44,5	85,8	97,9	81,6	64,8	30,4
	4,5	-32,4	44,3	85,6	97,2	73,5	65,5	27,8

FONTE: O autor (2014)

A FIGURA 47 mostra as curvas das composições EVA/Vulgel-CT. Observa-se o mesmo comportamento térmico, com a variação da linha base com o aumento da temperatura e com a presença de picos endotérmicos. A variação da linha base das composições Vulgel-CT 1,5, Vulgel-CT 3,0 e Vulgel-CT 4,5 na faixa de -49 a -28ºC é referente à região amorfa do polímero e determina a T_g dos materiais. Assim como observado nas composições EVA/Vulgel há um aumento nesta temperatura com maior quantidade da argila organofílica no polímero. Este fato pode estar associado novamente à diminuição da mobilidade estrutural das cadeias do polímero devido à interação com a argila organofílica. As T_{m1} e T_{m2} referente à fusão da fase cristalina do polímero não foram alteradas com a presença da argila organofílica, isto é, os

valores estão próximos aos do EVA. A presença da argila organofílica no polímero apresentou o mesmo comportamento da bentonita Vulgel com relação a T_{m2}^{endset}, confirmado com o aumento no valor de χ_c. Da mesma maneira, o processo de cristalização do EVA é alterado pela presença da argila organofílica.

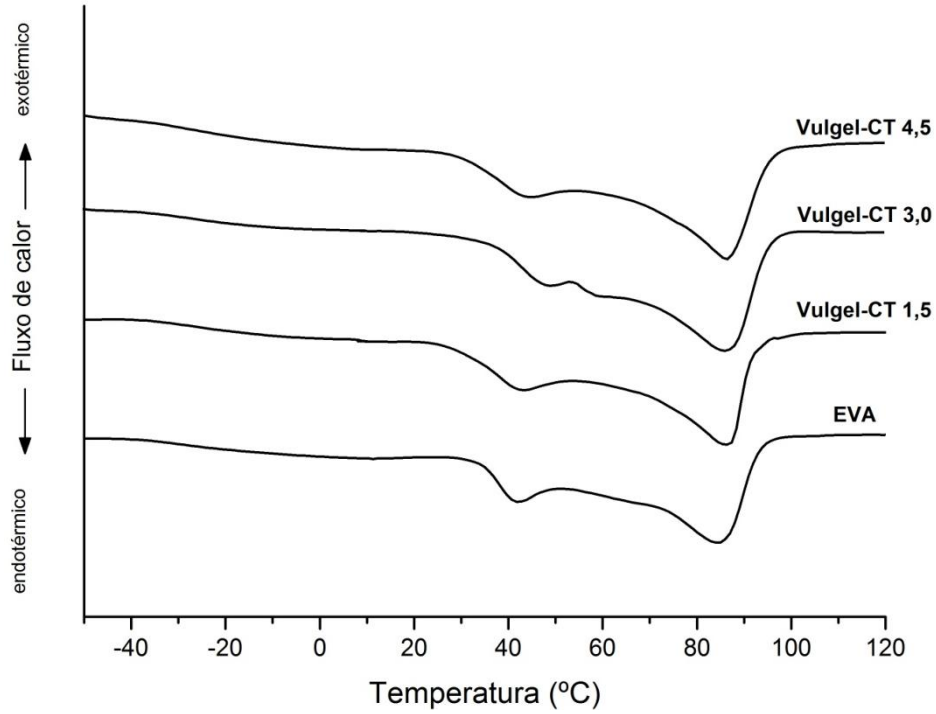


FIGURA 47 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 48 estão mostradas as curvas de DSC das composições EVA/Vulgel-AM. Observa-se o mesmo comportamento térmico apresentado pelas composições anteriores.

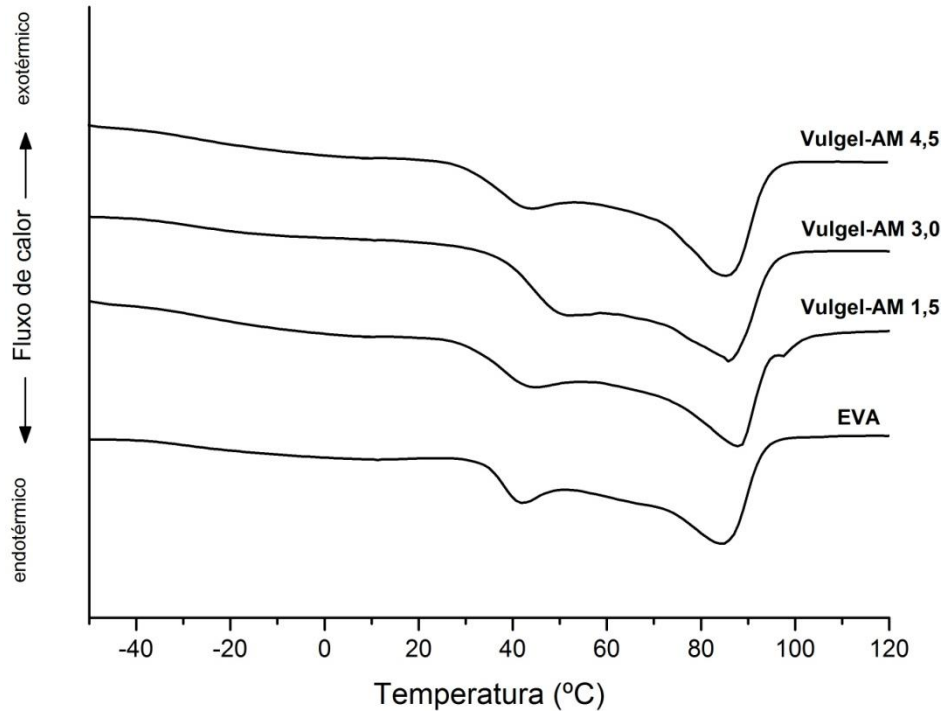


FIGURA 48 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-AM.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

Em vista dos valores mostrados da T_g, as composições Vulgel-AM apresentam o comportamento contrário quanto ao efeito do aumento no teor da argila organofílica. A composição Vulgel-AM 1,5 apresenta a T_g de -21,0ºC, já a Vulgel-AM 4,5 apresenta a T_g de -32,4ºC, ou seja, uma diminuição na temperatura. No caso da Vulgel-AM 4,5, o comportamento mostrado possivelmente esteja associado a melhor distribuição da argila organofílica sobre a fase amorfa, em que a presença da argila organofílica não interfere na mobilidade estrutural, ou ainda, podendo atuar como um lubrificante das cadeias poliméricas. Os valores dos parâmetros térmicos desta composição são muito parecidos com do polímero EVA. Em geral, as T_{m1} e T_{m2} não são alteradas nestas composições. Somente a T_{m2} da composição Vulgel-AM 1,5 apresenta um aumento comparado ao EVA. Contudo, não se observa nenhum efeito ou comportamento associado à esta característica. Nas composições Vulgel-AM 1,5, Vulgel-AM 3,0 e Vulgel-AM 4,5, a T_{m2}^{endset} apresenta valores e comportamento similar aos apresentados nas outras composições contendo a bentonita Vulgel e/ou a argila organofílica Vulgel-CT. O valor da T_c destas composições não apresenta mudança quando comparado ao EVA. A cristalinidade relativa para estas composições foram maiores quando comparadas

as demais composições, o que pode estar associado ao aumento na interação da argila organofílica com o polímero, principalmente, influenciando a fase cristalina.

Na FIGURA 49 estão mostradas as curvas da composição EVA/Cloisite e na TABELA 10 estão as medidas de DSC das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM.

As curvas das composições EVA/Cloisite foram similares às composições mostradas do EVA/Vulgel. No entanto, a variação da linha base em -41,8ºC na composição Cloisite 3,0 associada à região amorfa do polímero, isto é, a T_g, não mostrou uma tendência na diminuição da temperatura com o aumento no teor de Cloisite, como ocorreu nas composições EVA/Vulgel. Tal fato demonstra distinção no efeito das bentonitas Vulgel e Cloisite sobre as cadeias poliméricas.

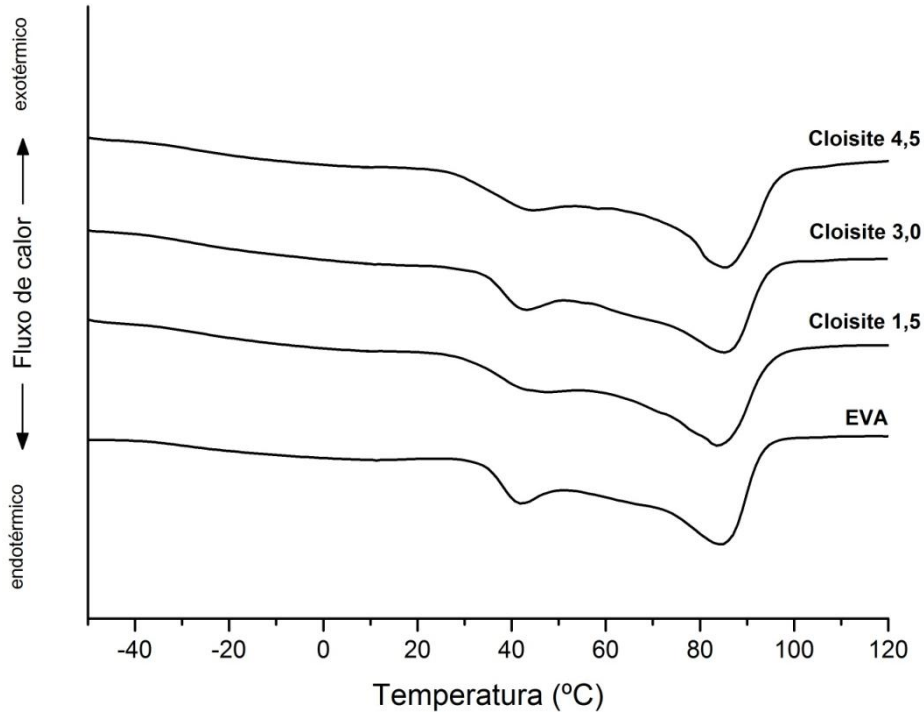


FIGURA 49 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

Os picos T_{m1} e T_{m2} não apresentam mudanças significativas em relação ao valor do EVA. No caso da T_{m2}^{endset} há um aumento em média de 3ºC em relação ao

polímero, o que pode indicar uma interação maior entre polímero-argila. Observa-se a cristalinidade relativa (χ_c) para as composições Cloisite 1,5 e Cloisite 4,5 possuem valores próximos ao do EVA, não promovendo efeito sobre a cristalização.

TABELA 12 – PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT e EVA/CLOISITE-AM

Amostras		T_g	T_{m1}	T_{m2}	T_{m2}^{endset}	ΔH_m	T_c	χ_c
		(ºC)				($J.g^{-1}$)	(ºC)	(%)
EVA		-35,0	42,2	84,6	93,2	66,6	65,0	24,0
Cloisite	1,5	-24,9	43,6	84,2	96,6	67,6	64,2	24,8
	3,0	-41,8	43,3	85,5	96,6	63,6	63,9	23,7
	4,5	-28,8	43,3	85,6	97,2	70,9	65,1	26,8
Cloisite-CT	1,5	-42,7	42,4	85,6	96,3	74,7	66,3	27,4
	3,0	-26,6	43,7	86,0	98,4	70,2	63,8	26,1
	4,5	-22,1	43,4	86,5	97,2	69,8	66,0	26,4
Cloisite-AM	1,5	-26,4	43,2	86,0	96,3	75,3	65,2	27,6
	3,0	-28,5	43,3	86,9	98,7	79,0	63,9	29,4
	4,5	-27,5	43,4	84,4	95,3	79,8	65,1	30,1

FONTE: O autor (2014)

As curvas de DSC das composições EVA/Cloisite-CT (FIGURA 50) apresentam o comportamento térmico da variação da linha base com o aumento da temperatura e a presença de picos endotérmicos. A T_g para estes materiais exibe o mesmo perfil demonstrado pelas composições EVA/Vulgel e EVA/Vulgel-CT, em que, a presença de maior quantidade de argila organofílica diminui a mobilidade estrutural das cadeias do polímero, aumentando a temperatura de transição vítrea. As T_{m1} e T_{m2} referentes à fusão da fase cristalina do polímero não são alteradas com a presença da argila organofílica, isto é, os valores estão próximos aos do EVA. Em relação a T_{m2}^{endset} há um aumento no valor quando comparado ao EVA, assim como no valor de χ_c, sendo indicativo, portanto, de uma interação mais efetiva entre o polímero e a argila organofílica.

O resultado dos parâmetros das composições EVA/Cloisite-CT foi compatível com o esperado, pois a modificação de bentonitas com surfactantes, tornando-as mais hidrofóbicas, melhora no efeito de interação física entre o polímero e a argila organofílica (LEE e LEE, 2004; PAUL e ROBENSON, 2008).

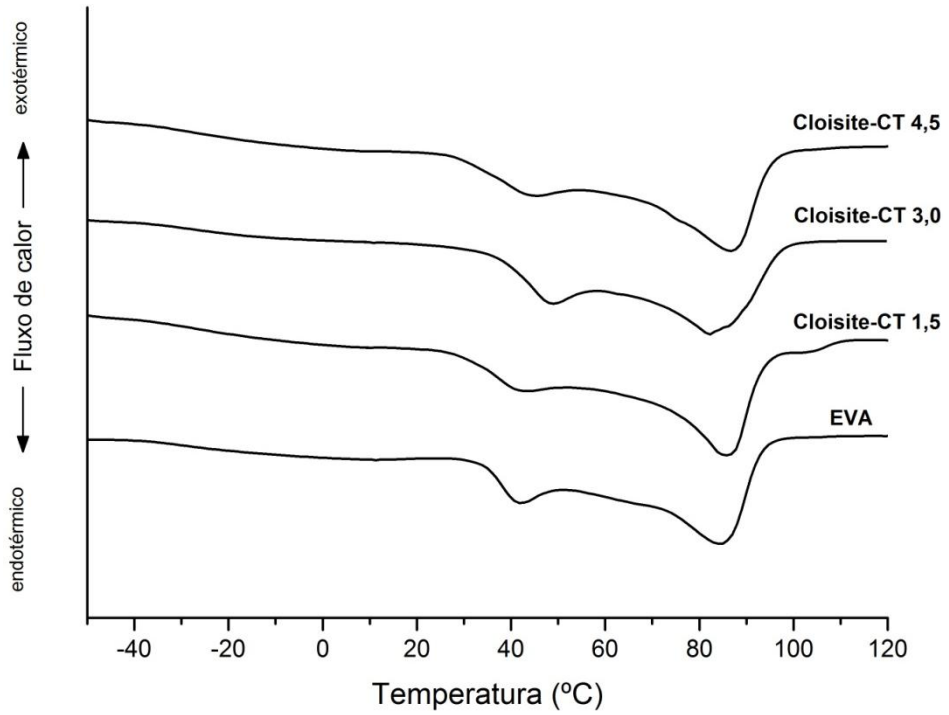


FIGURA 50 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 51 estão mostradas as curvas de DSC das composições EVA/Cloisite-AM.

Os valores de T_g para estas composições, entre -26 e -28ºC estão acima do valor do EVA e não seguem uma tendência em relação ao aumento no teor da argila organofílica. De certa maneira, este comportamento pode estar relacionado com a similaridade na interação polímero-argila organofílica indiferente da quantidade de argila. Bem como apresentado pelas composições EVA/Vulgel-AM, possivelmente a argila organofílica esteja melhor distribuída sobre a fase amorfa. As T_{m1} e T_{m2} não são alterados e somente na T_{m2}^{endset} há um aumento no valor quando comparada ao EVA, assim como no valor de χ_c. Neste caso, também pode ter ocorrido um efeito da argila organofílica sobre o aumento no grau de cristalização do EVA, o qual pode-se relacionar com o nível de interação entre o polímero e a argila.

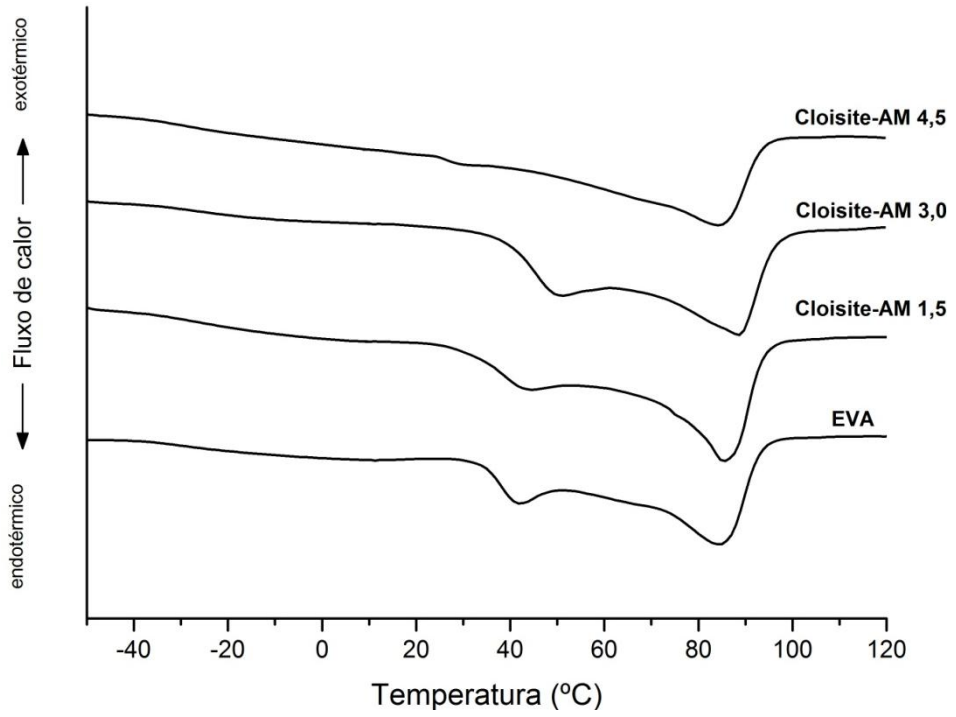


FIGURA 51 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

De modo geral, em todas as composições a entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e logo, a cristalinidade das misturas com as argilas organofílicas mostraram aumento no valor quando comparado ao EVA. O aumento de 1 a 2ºC na T_c em relação ao valor do EVA não se pode associar ao efeito da nucleação heterogênea das partículas das bentonitas e/ou das argilas organofílicas sobre o polímero. Geralmente, este efeito é mais pronunciado em baixas concentrações, de até 5% em massa, pois o aumento da quantidade pode dificultar o movimento das cadeias do polímero retardando a cristalização dos esferulitos (ZHANG e YAN, 2003; TJONG, 2006).

5.3.4 Termogravimetria – TG

A termodegradação do EVA segue basicamente um processo dividido em duas etapas: 1) a desacetilação autocatalítica na fração do acetato e 2) a cisão completa da cadeia principal do polímero. O processo de desacetilação segue a reação de Norrish II formado pelo intermediário cíclico de 6 membros. O grupo carbonila abstrai o átomo de hidrogênio do carbono da cadeia principal, levando a formação de uma ligação dupla e eliminação de ácido acético (FIGURA 52). A presença destas espécies químicas catalisa a degradação até a total fragmentação das cadeias (PEETERBROECK *et al*., 2005; RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ *et al*., 2006).

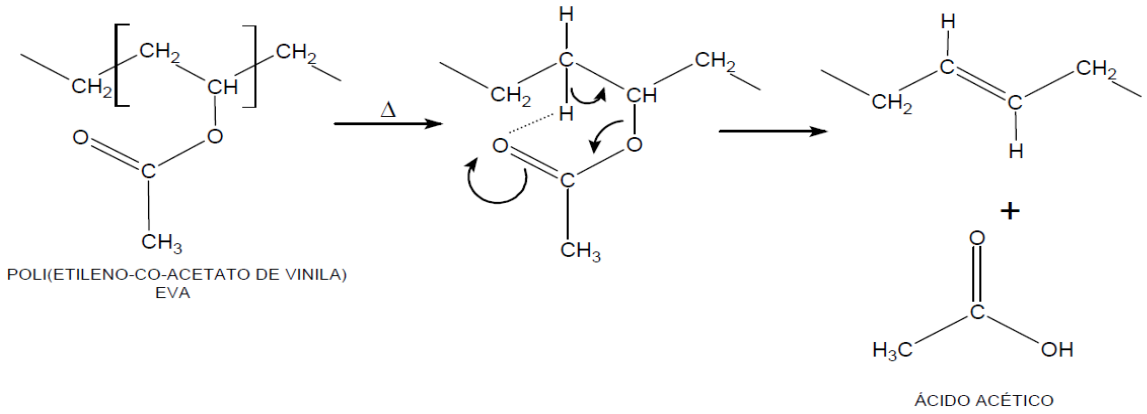


FIGURA 52 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE NORRISH II NO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) DURANTE O PROCESSO TERMODEGRADATIVO
FONTE: O autor (2014)

Na TABELA 13 estão os resultados obtidos por TG referente às composições de EVA contendo a bentonita Vulgel e as argilas organofílicas Vulgel-CT e Vulgel-AM. O primeiro estágio de perda de massa foi devido ao processo de desacetilação e ocorre entre 200 e 400ºC, sendo a temperatura de perda máxima de massa ($T_{max}^{1^o}$) em torno de 350ºC, conforme já observado por outros autores (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; ZANETTI *et al.*, 2001a). A adição da Vulgel no EVA mostra que a temperatura inicial do primeiro estágio de perda de massa ($T_{onset}^{1^o}$) e $T_{max}^{1^o}$ diminuem, significativamente quando comparado ao EVA e segue esta tendência com o aumento no teor. Este comportamento sugere uma influência da bentonita sobre o polímero, tornando-o mais suscetível ao processo de degradação,

pois conforme os resultados de DRX há o aumento na intensidade relativa do pico de difração referente à bentonita conforme o teor é aumentado e, isto pode estar associado a uma intercalação não efetiva entre o polímero e da argila organofílica. A presença de uma quantidade expressiva de argila organofílica não intercalada ao polímero pode estar atuando como sítio catalítico de degradação. As curvas TG das composições EVA/Vulgel estão apresentadas no APÊNDICE e a FIGURA 53 mostra a ampliação na região de 200 a 500ºC.

TABELA 13 – VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM OBTIDOS PELA TERMOGRAVIMETRIA

AMOSTRAS	1º ESTÁGIO DE PERDA				2º ESTÁGIO DE PERDA			
	$T_{onset}^{1^\circ}$	$T_{max}^{1^\circ}$	$T_{endset}^{1^\circ}$	%	$T_{onset}^{2^\circ}$	$T_{max}^{2^\circ}$	$T_{endset}^{2^\circ}$	%
	(ºC)				(ºC)			
EVA	241,5	358,3	398,7	13,3	398,7	481,0	523,6	86,4
Vulgel 1,5	225,6	346,9	398,7	11,0	398,7	476,6	524,0	87,2
Vulgel 3,0	220,8	337,0	398,7	11,8	398,7	476,6	524,0	85,2
Vulgel 4,5	215,2	353,7	394,3	14,5	394,3	476,2	521,2	81,4
Vulgel -CT 1,5	235,9	356,1	397,1	18,2	397,1	459,9	522,8	80,4
Vulgel -CT 3,0	235,5	357,3	399,9	14,5	399,9	458,4	523,2	82,4
Vulgel -CT 4,5	232,7	355,3	395,9	17,6	395,9	458,7	520,4	80,8
Vulgel -AM 1,5	256,2	369,6	400,3	13,0	400,3	474,7	558,6	85,0
Vulgel -AM 3,0	256,0	368,4	399,5	13,5	399,5	475,4	547,5	84,6
Vulgel -AM 4,5	216,8	353,3	394,7	15,5	394,7	475,9	544,7	81,5

FONTE: O autor (2014)

Na ampliação da região de 200 a 500ºC (FIGURA 53) observa-se o segundo estágio de perda de massa máxima $T_{max}^{2^\circ}$ do EVA em, aproximadamente, 481ºC e está associado à reação de cisão das ligações insaturadas no polímero devido à eliminação do hidrogênio adjacente à ligação dupla. No caso das composições Vulgel 1,5, Vulgel 3,0 e Vulgel 4,5, essa temperatura diminui para 476ºC, demonstrando alteração na estabilidade térmica do polímero devido à presença da bentonita.

Nas composições com as argilas organofílicas Vulgel-CT e Vulgel-AM (FIGURAS 54 e 55), a $T_{max}^{1^\circ}$ é, em geral, menor para a primeira e maior para a segunda, quando comparado ao EVA. A redução desta temperatura para as composições Vulgel-CT mostra uma maior tendência ao processo de degradação, tendo em vista as composições Vulgel-AM. A propensão ao processo degradativo de nanocompósitos contendo argilas modificadas com sais de amônio quaternário é

claramente discutido no meio científico, pois o amônio quaternário apresenta temperatura de degradação relativamente baixa, de modo que essa temperatura é facilmente atingida durante o preparo de nanocompósitos pelo método do estado fundido (CAMINO, *et al.*, 2000; XIE *et al.*, 2001; COSTACHE, JIANG e WILKIE, 2005). Um dos caminhos reportados para justificar a degradação de polímeros por estas espécies químicas é a liberação do modificador surfactante presente na região interlamelar da argila durante o processamento (LEE, LIM e PARK, 2000; HE *et al.*, 2005).

Segundo RIVA *et al.* (2002), a eliminação de ácido acético devido a degradação de nanocompósitos de EVA-argila é acelerado pelo possível processo ser catalisado pelo sítios ácidos.

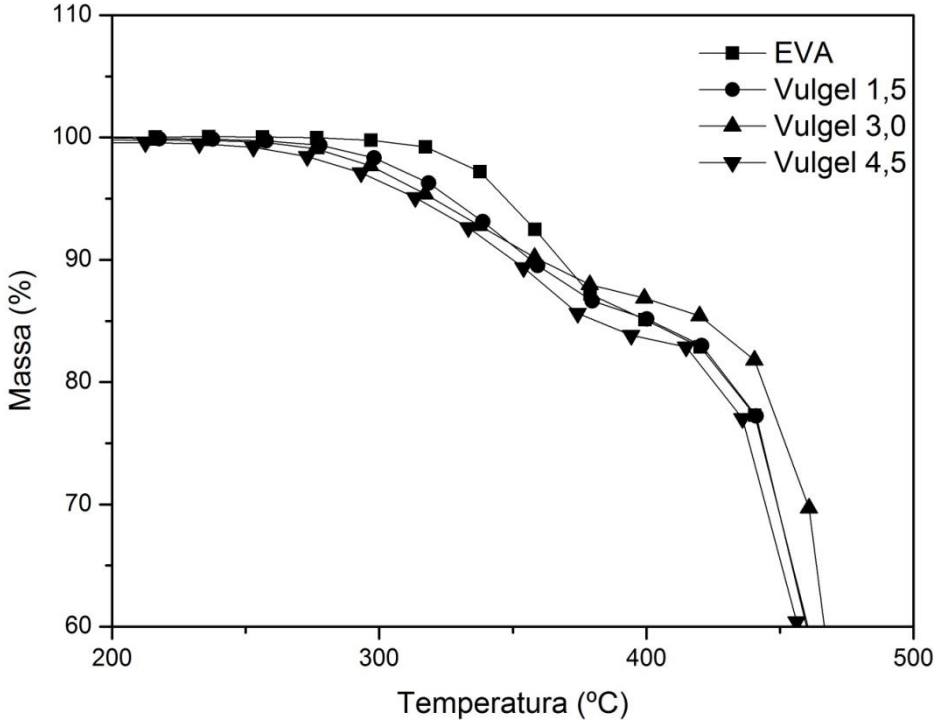


FIGURA 53 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

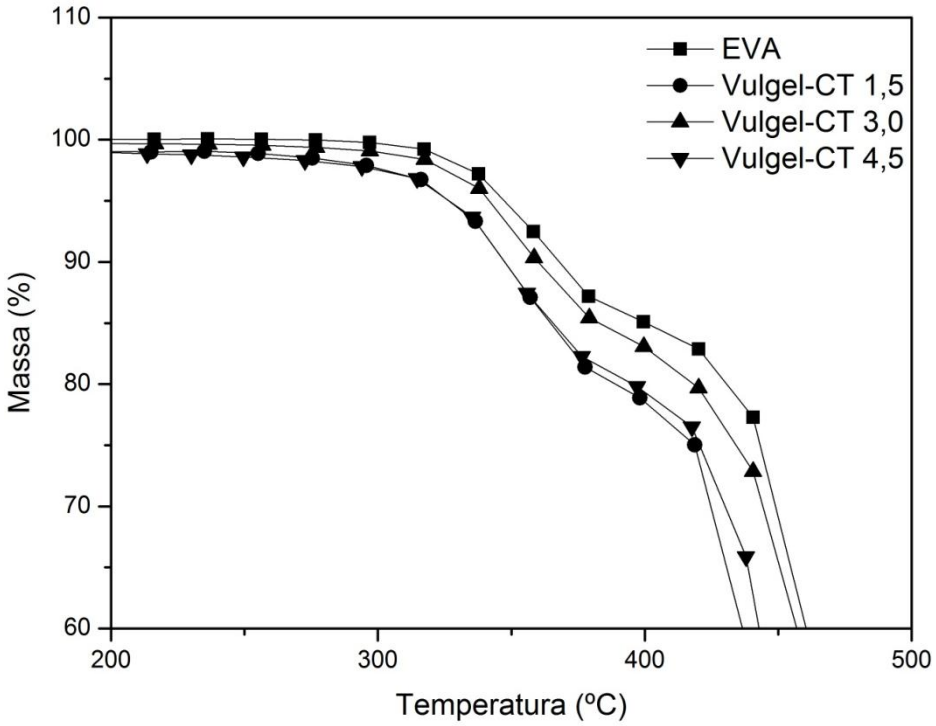


FIGURA 54 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

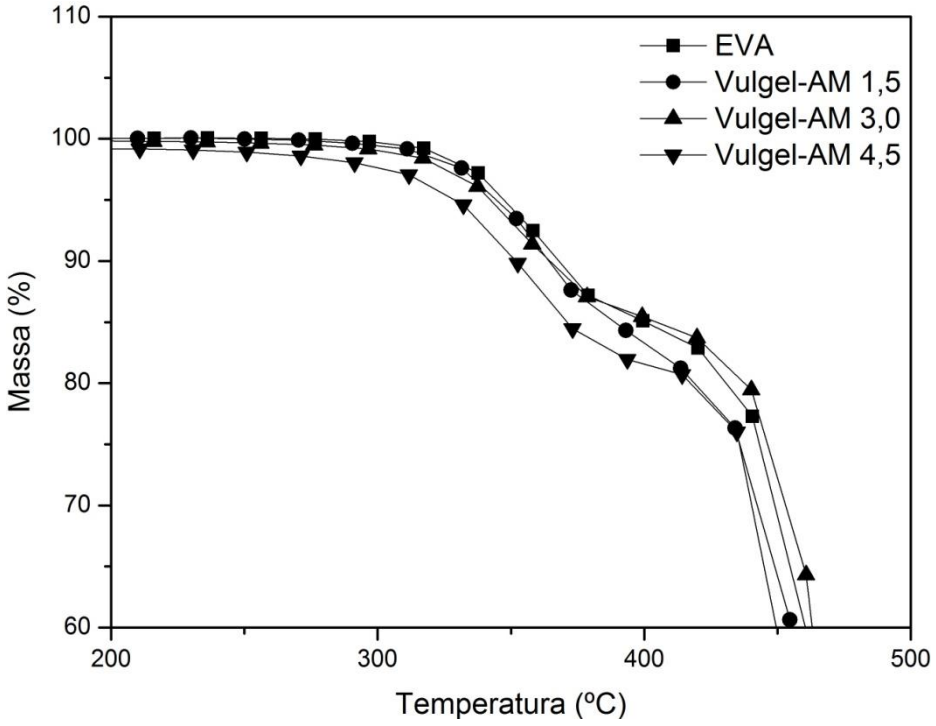


FIGURA 55 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

As FIGURAS 56 a 58 mostram as curvas de TG das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM. O perfil termogravimétrico destas composições não apresenta diferença quando comparado às composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM. No estágio referente ao processo de desacetilação, entre 200 e 400ºC, as composições EVA/Cloisite e EVA/Cloisite-CT apresentam diminuição na temperatura inicial comparado ao polímero. Este comportamento demonstra a influência da presença da Cloisite e da Cloisite-CT na estabilidade térmica do EVA promovendo a degradação precoce do polímero. As $T_{max}^{1^\circ}$ e $T_{onset}^{1^\circ}$ também são alteradas para temperaturas mais baixas. O aumento no teor de Cloisite e de Cloisite-CT nas composições favorece a diminuição destas temperaturas, em que, na composição EVA/Cloisite 4,5 a $T_{onset}^{1^\circ}$ é 23,5ºC mais baixa que o polímero EVA. De acordo com alguns estudos, a presença da montmorilonita natural atua como um ácido de Brönsted induzindo e favorecendo a reação de eliminação do grupo acetato da cadeia polimérica (ZANETTI *et al.*, 2001a; ZANETTI *et al.*, 2001b).

TABELA 14 – VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM OBTIDOS PELA TERMOGRAVIMETRIA

AMOSTRAS	1º ESTÁGIO DE PERDA				2º ESTÁGIO DE PERDA			
	$T_{onset}^{1^\circ}$	$T_{max}^{1^\circ}$	$T_{endset}^{1^\circ}$	%	$T_{onset}^{2^\circ}$	$T_{max}^{2^\circ}$	$T_{endset}^{2^\circ}$	%
	(ºC)				(ºC)			
EVA	241,5	358,3	398, 7	13,3	397,7	481,0	523,6	86,4
Cloisite 1,5	233,6	356,1	398,7	16,2	398,7	462,3	524,4	80,6
Cloisite 3,0	231,6	356,5	397,9	16,5	397,9	462,3	524,0	81,2
Cloisite 4,5	218,0	350,9	392,7	16,1	392,7	463,5	520,4	80,3
Cloisite-CT 1,5	233,1	353,3	396,3	13,6	396,3	461,9	523,2	84,8
Cloisite-CT 3,0	233,5	353,8	397,0	14,9	397,0	459,5	523,6	84,2
Cloisite-CT 4,5	231,9	351,3	396,3	15,1	396,3	459,9	522,4	80,9
Cloisite-AM 1,5	243,9	361,7	400,3	16,0	400,3	461,5	524,8	82,6
Cloisite-AM 3,0	243,9	362,5	402,2	14,9	402,2	462,7	525,2	82,9
Cloisite-AM 4,5	237,1	353,7	395,1	14,2	395,1	467,9	518,8	83,7

FONTE: O autor (2014)

A $T_{onset}^{1^\circ}$ das composições EVA/Cloisite-AM 1,5 e 3,0 foi de 243,9ºC, valor superior do EVA. Da mesma forma, as $T_{max}^{1^\circ}$ e $T_{onset}^{1^\circ}$ apresentaram um aumento em relação ao EVA, demonstrando um aumento na estabilidade térmica. O efeito discutido nas composições EVA/Vulgel-AM, isto é, com a mesma argila organofílica, mostra similaridade no comportamento de estabilidade térmica, portanto, indica que

as bentonitas modificadas com o AM (Vulgel-AM e Cloisite-AM) apresenta menor influência sobre a degradação térmica do EVA.

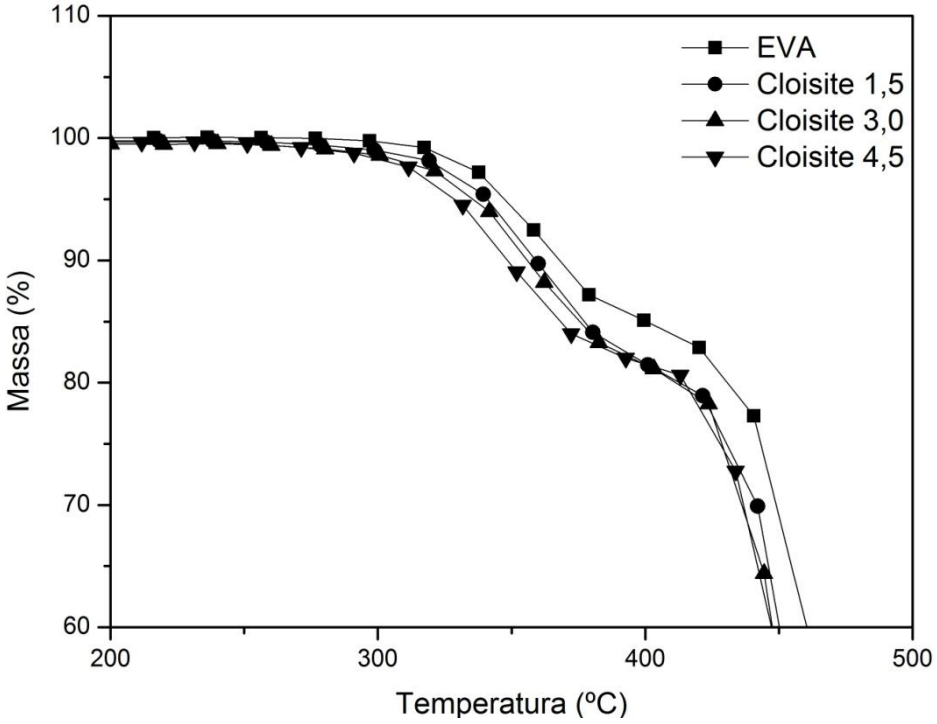


FIGURA 56 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

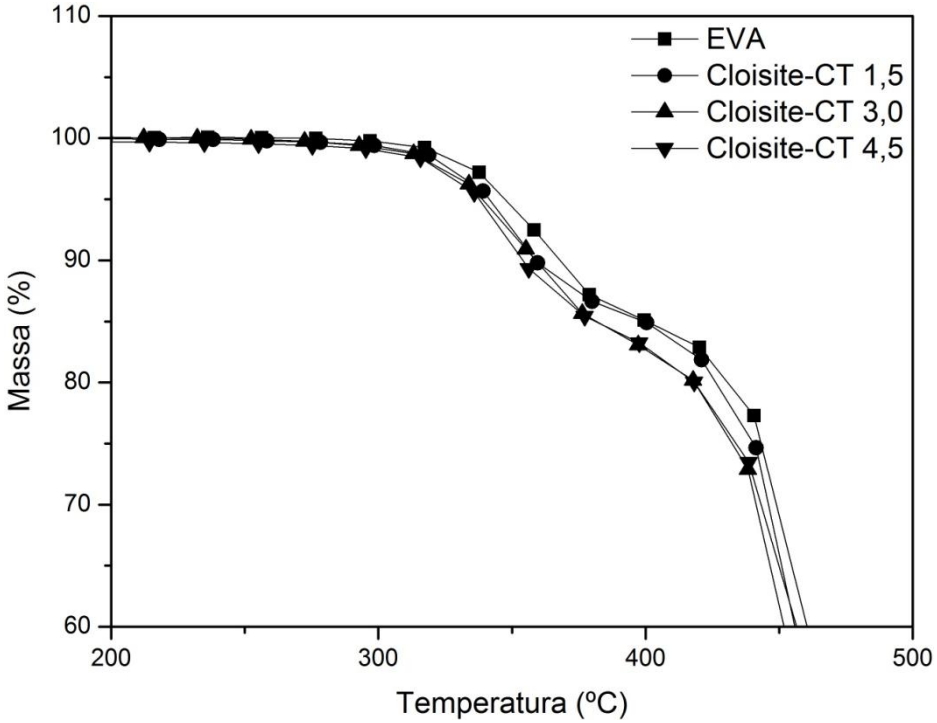


FIGURA 57 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

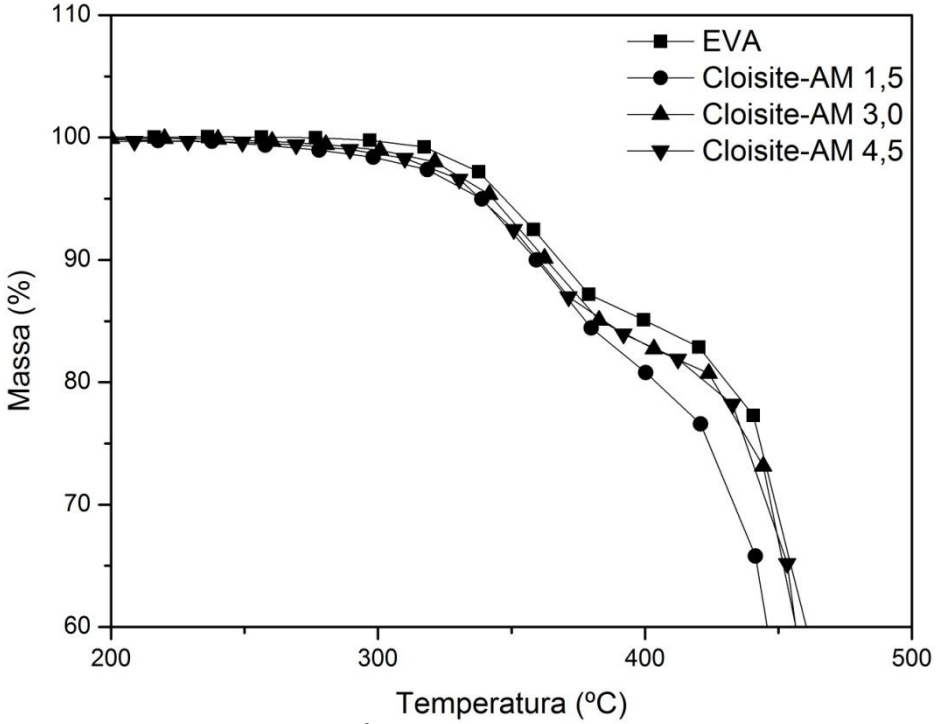


FIGURA 58 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM NA REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Diante dos valores das temperaturas referentes ao segundo estágio de perda de massa, observa-se que após o início da degradação da cadeia do polímero não há distinção entre as composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM. Isto é, a presença de uma bentonita natural ou uma argila organofílica, ou ainda, argilas organofílicas com diferentes modificadores e com teores diferentes no polímero não altera o comportamento relacionado à cisão das ligações da estrutura do polímero. Para todas estas composições verifica-se a diminuição na $T_{max}^{2^o}$, demonstrando a influência no processo de degradação do polímero. Este fato pode estar associado à diminuição da interação entre polímero-argila, ocasionado pela maior disponibilidade das cadeias do polímero após o processo inicial de degradação, além da presença das espécies químicas reativas geradas no meio. A FIGURA 59 mostra algumas das possíveis espécies formadas a partir da cisão da cadeia principal do EVA, segundo os resultados apresentado por Costache e colaboradores (2005).

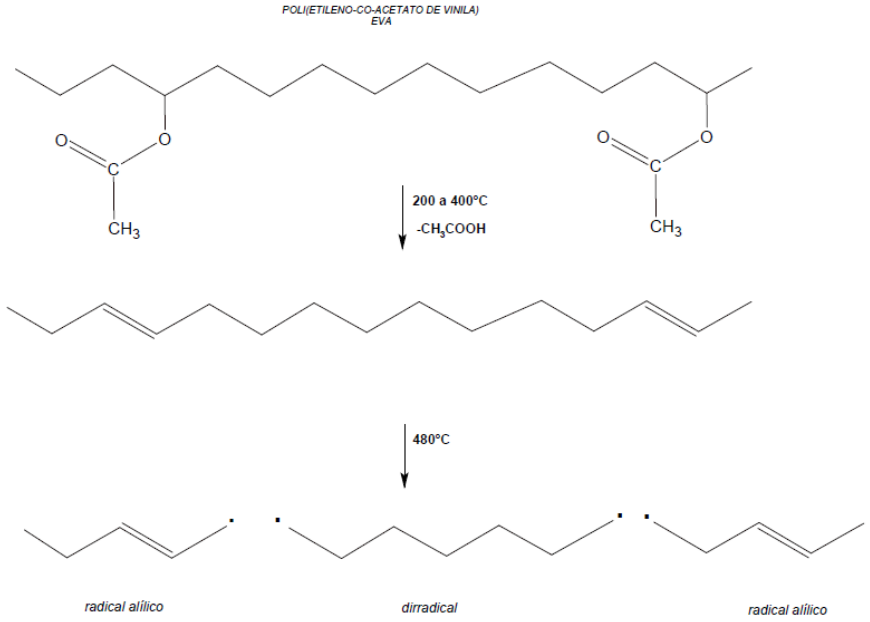


FIGURA 59 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) ATÉ A FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES RADICALARES
FONTE: O autor (2014)

5.3.5 Ensaio mecânico de tração

As propriedades mecânicas de nanocompósitos polímero-argila estão diretamente relacionadas com sua microestrutura. O grau de dispersão das lamelas do argilomineral no polímero é importante e altera drasticamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Apesar do mecanismo de intercalação e esfoliação no estado fundido do polímero não estar bem entendido, sabe-se que a obtenção destas estruturas é a combinação de forças de cisalhamento geradas durante o processo de extrusão e a difusão da cadeia polimérica nas lamelas da argila, favorecida pela interação com os grupos químicos contidos na superfície (DENNIS *et al.*, 2001).

As curvas de tensão *versus* alongamento obtidas pelo ensaio mecânico de tração estão no APÊNDICE.

Na TABELA 15 estão os valores dos parâmetros mecânicos, módulo de elasticidade (*E*), alongamento na ruptura e resistência à tração na ruptura, das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM.

TABELA 15 – PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM

COMPOSIÇÕES	MÓDULO DE ELASTICIDADE (*E*) (MPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPa)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
EVA	7,3 ± 0,4	8,0 ± 0,1	388,5 ± 12,1
Vulgel 1,5	6,7 ± 0,3	7,8 ± 0,1	412,7 ± 6,9
Vulgel 3,0	7,7 ± 0,7	7,7 ± 0,1	400,6 ± 2,7
Vulgel 4,5	8,9 ± 0,5	7,8 ± 0,2	386,6 ± 30,1
Vulgel-CT 1,5	9,5 ± 0,3	8,5 ± 0,1	344,4 ± 16,0
Vulgel-CT 3,0	8,3 ± 0,4	8,5 ± 0,4	392,9 ± 19,3
Vulgel-CT 4,5	7,9 ± 0,3	7,7 ± 0,2	402,7 ± 19,5
Vulgel-AM 1,5	9,7 ± 0,2	8,5 ± 0,2	350,8 ± 17,0
Vulgel-AM 3,0	8,7 ± 0,5	8,7 ± 0,2	384,4 ± 9,8
Vulgel-AM 4,5	8,4 ± 0,5	7,8 ± 0,1	381,2 ± 26,8

FONTE: O autor (2014)

Observa-se que o aumento no teor da Vulgel ao polímero promove o aumento no módulo de elasticidade comparado ao EVA. Desta forma, como o E é um parâmetro mecânico associado à medida da rigidez de materiais sólidos, verifica-se que a influência no aumento da rigidez nestas composições é mais significativa

quando o polímero contém maior quantidade de bentonita natural. Este fato também se reflete na diminuição da resistência à tração e no alongamento e é esperado em misturas de alguns polímeros com bentonitas naturais, isto é, sem a presença de um surfactante que auxilia na interação entre polímero-argila (PEETERBROECK *et al*., 2005). O perfil dos difratogramas apresentado na FIGURA 32, no item 5.3.2, em que há o pico de difração em 7º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da bentonita, mesmo na composição EVA/Vulgel 1,5, confirma a possibilidade da não intercalação do polímero na bentonita, o que pode justificar a perda de propriedade mecânica destas composições.

Para as composições de EVA contendo a argila organofílica Vulgel-CT o comportamento de *E* se inverte devido ao aumento no teor da argila quando comparado à composição anterior. A composição da Vulgel-CT 1,5 apresenta um valor bem superior ao apresentado pelo polímero, sendo diminuído nas composições Vulgel-CT 3,0 e Vulgel-CT 4,5. As composições de 1,5 e 3,0% apresentam o valor de 8,5 MPa para a resistência à tração, superior ao EVA e inferior na composição de 4,5%, com valor de 7,7 MPa. Em vista dos resultados apresentados nas composições EVA/Vulgel, a presença do modificador CT na argila organofílica demonstra um efeito sobre os parâmetros mecânicos, sugerindo uma maior interação entre o polímero e a argila. Geralmente, alguns autores associam a boa dispersão das lamelas da bentonita no polímero com o aumento no *E* e na resistência a tração, contudo, o grau de deformação suportado pelo material até o momento da quebra é significativamente reduzido tornando-o menos dúctil (TJONG e MENG, 2003b; LEE *et al.*, 2005). Pelo perfil dos difratogramas apresentado na FIGURA 39, no item 5.3.2, e discussão dos resultados apresentados, a sugestão de uma morfologia de microcompósito ou de nanocompósito “imiscível” para as composições de EVA/Vulgel-CT, está correlacionado à condução de um material com pouco incremento nos parâmetros mecânicos.

As composições EVA/Vulgel-AM apresentam um perfil semelhante às composições EVA/Vulgel-CT. A composição da Vulgel-AM 1,5 apresenta um valor de *E* superior ao apresentado pelo polímero e sendo reduzido nas composições Vulgel-AM 3,0 e Vulgel-AM 4,5. Observa-se para estas composições o aumento da rigidez dos materiais, sugerindo a perda de propriedade de tração. No entanto, ocorre um aumento nos valores referente à resistência a tração. O efeito favorável desta argila organofílica sobre o polímero, a fim de manter a propriedade mecânica,

é confirmado na composição EVA/Vulgel-AM 3,0, em que, há o aumento no módulo de elasticidade e na resistência a tração comparado aos valores do EVA e o alongamento pouco reduzido. Estes resultados corroboram com os apresentados no item 5.3.2 sugerindo uma morfologia de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada.

Sabe-se que a morfologia de um nanocompósito polimérico depende de vários fatores, como taxas de difusão dinâmica das cadeias do polímero, a interação entre polímero e a argila organofílica, polímero e surfactante, densidade de empacotamento, entre outros (ZHANG e SUNDARARAJ, 2004). Assim, as diferentes morfologias sugeridas para as composições de EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM refletem diretamente nas propriedades mecânicas.

Na TABELA 16 estão os valores dos parâmetros mecânicos, módulo de elasticidade (*E*), alongamento e resistência à tração na ruptura, das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM.

TABELA 16 – PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM

COMPOSIÇÕES	MÓDULO DE ELASTICIDADE (*E*) (MPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPa)	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
EVA	7,3 ± 0,4	8,0 ± 0,1	388,5 ± 12,1
Cloisite 1,5	10,1 ± 0,3	8,9 ± 0,2	329,6 ± 13,1
Cloisite 3,0	9,8 ± 0,0	8,5 ± 0,1	346,4 ± 5,5
Cloisite 4,5	8,9 ± 0,2	8,2 ± 0,2	376,8 ± 12,5
Cloisite -CT 1,5	8,3 ± 0,2	7,7 ± 0,1	382,0 ± 17,1
Cloisite -CT 3,0	8,3 ± 0,4	8,1 ± 0,4	379,3 ± 16,4
Cloisite -CT 4,5	8,4 ± 0,5	7,7 ± 0,1	394,5 ± 19,5
Cloisite -AM 1,5	9,5 ± 0,5	8,6 ± 0,3	357,9 ± 25,5
Cloisite -AM 3,0	9,2 ± 0,1	8,3 ± 0,1	358,2 ± 9,2
Cloisite -AM 4,5	8,8 ± 0,3	8,1 ± 0,2	374,4 ± 21,4

FONTE: O autor (2014)

O módulo de elasticidade para as composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM apresenta valores superiores ao do EVA. Este fato demonstra o efeito de interação da Cloisite e das argilas organofílicas Cloisite-CT e Cloisite-AM com o polímero. Observa-se a diminuição no valor do *E* a medida que o teor de Cloisite aumenta. Este comportamento foi contrário ao apresentado pela composição EVA/Vulgel, indicando que neste caso, o teor de 1,5% já alterou a propriedade mecânica de tração. Seguindo este efeito, há a diminuição da resistência a tração,

porém o alongamento é aumentado. Mesmo com a ausência de um modificador, as composições contendo a Cloisite não apresentam uma perda de propriedade mecânica de tração. Tal fato pode ser associado com o resultado de DRX em que a composição EVA/Cloisite 1,5 apresenta uma maior tendência à intercalação do polímero às galerias da bentonita, visto pela atenuação da intensidade relativa do pico em torno de 7º em 2θ.

Nas composições de EVA/Cloisite-CT os valores de *E* próximos de 8 MPa não se diferenciam com relação aos teores de argila organofílica, embora são valores superiores aos do EVA. A diferença é apresentada na resistência à tração da composição EVA/Cloisite-CT 3,0 com um aumento no valor e a consequente diminuição do alongamento. Neste caso, a utilização de uma argila organofílica apresenta mudanças nas propriedades mecânicas com relação à bentonita Cloisite, em que há uma perda nos valores dos parâmetros mecânicos demonstrando pouca interação entre polímero e argila. Esta alusão é verificada nos difratogramas (item 5.3.2) a presença do pico indicativo da distância interplanar basal da Cloisite-CT, mesmo processado com o polímero, sugerindo a não desagregação e intercalação e, portanto, a presença de aglomerados da argila no polímero.

O perfil e os valores dos parâmetros mecânicos das composições EVA/Cloisite-AM são parecidos aos da EVA/Vulgel-AM, ou seja, uma diminuição no valor de *E* com o aumento no teor de argila organofílica, desta forma, o material se torna mais rígido com a menor quantidade. Contudo, a composição EVA/Cloisite-AM 1,5 apresentou maior valor de resistência a tração entre as duas outras composições e o alongamento diminuiu. Por consequência, a análise do conjunto dos valores dos três parâmetros mecânicos, que pode associar uma intercalação mais ou menos favorecida do polímero na argila organofílica, demonstra que a EVA/Cloisite-AM 1,5 apresenta uma melhor intercalação quando comparado à EVA/Cloisite-AM 3,0 e EVA/Cloisite-AM 4,5. Esta questão pode ser reforçada com o difratograma (FIGURA 38, item 5.3.2) em que pelo perfil da curva sugere, embora não de forma conclusiva, morfologia de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Sabe-se que o grau de intercalação das lamelas da argila no polímero é fundamental para a formação de um nanocompósito, assim como influencia as propriedades mecânicas destes materiais.

As propriedades mecânicas de tração das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT, EVA/Vulgel-AM, EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM

podem ser explicadas pelas diferentes morfologias possivelmente formadas. A presença de forças de interação favoráveis entre o polímero e as bentonitas e/ou as argilas organofílicas traduz na melhor eficiência da transferência da tensão durante a tração pela estrutura da interface entre as camadas da argila e as cadeias poliméricas (ZHANG e SUNDARARAJ, 2004). Uma vez que não há uma devida desagregação dos tactóides da argila durante o processo de mistura no polímero no estado fundido, não haverá a difusão do polímero para a região interlamelar, logo, a interação polímero-argila será menos intensa.

Alguns trabalhos relatam a dificuldade de se obter nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada utilizando a técnica de processamento do polímero no estado fundido e relacionam como principais variáveis de processo, a taxa de cisalhamento, viscosidade do polímero, razão de aspecto da argila, o espaçamento das galerias, a compatibilidade da argila e do surfactante com o polímero (FORNES *et al*., 2001; CHO e KAMAL, 2004; BORSE e KAMAL, 2009). No estudo de Zhang e Sundararaj (2004), a obtenção de nanocompósitos de EVA contendo argila organofílica foi conseguida a partir da combinação da extrusão utilizando dupla rosca e presença de EVA grafitizado com anidrido malêico, além de um baixo teor da argila. O efeito entre o polímero-argila foi observado pelo aumento no módulo de elasticidade e pela resistência a tração.

5.4 CONCLUSÃO PARCIAL

As misturas do poli(etileno-*co*-acetato de vinila) com as bentonitas Vulgel e Cloisite e as argilas organofílicas com dois diferentes modificadores foram preparadas utilizando a mesma metodologia e os mesmos parâmetros nos equipamentos, demonstrando, em geral, a uniformidade nas condições de preparo, indiferente da origem da bentonita, da presença ou não do modificador orgânico, da quantidade de bentonita ou da argila organofílica adicionada nas composições.

Pela análise visual, as composições foram avaliadas qualitativamente e mostraram uniformidade quanto à distribuição das bentonitas e das argilas organofílicas no polímero, pois macroscopicamente não houve a presença de porções do material na forma de aglomerados. Contudo, a coloração variou, significativamente, e foi dependente da presença de uma bentonita natural, das argilas organofílicas e o teor adicionado. A coloração variou de marrom escuro, no caso da composição EVA/Vulgel 4,5 até uma coloração bege nas composições EVA/Vulgel-AM e EVA/Cloisite-AM.

Os corpos de prova das composições injetadas apresentaram morfologia que podem indicar uma tendência à intercalação do polímero à argila organofílica, no caso das composições contendo como modificador o AM, mas também há a presença de expressivas frações da argila organofílica, nas composições contendo o modificador CT, na forma de tactóides, formando aglomerados, observado pela presença dos picos relativamente bem intensos do plano cristalográfico (001) da MMT. Para a composição EVA/Vulgel-AM 3,0, houve a concordância dos resultados de DRX e das propriedades mecânicas de tração, em que, ocorreu o aumento no módulo de elasticidade e da resistência a tração comparado aos valores do EVA e ainda, a diminuição no alongamento sugere uma morfologia de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada. O perfil e os valores dos parâmetros mecânicos da composição EVA/Cloisite-AM 1,5 sugere uma melhor intercalação, embora não de forma conclusiva, tendendo à uma morfologia de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas.

Em relação ao comportamento térmico, verificou-se a influência da incorporação das bentonitas naturais e das argilas organofílicas na temperatura de transição vítrea do EVA, demonstrando que a mobilidade estrutural de segmentos da

cadeia polimérica foi afetada pela interação com os agentes de reforço. Ainda, observa-se uma alteração na cristalinidade relativa (χ_c) das composições sugerindo o efeito nucleante da argila na porção cristalina do polímero.

Os resultados de TG confirmaram claramente a presença dos dois processos de degradação referente à estrutura do EVA. A estabilidade térmica das composições foi alterada quando a bentonita Vulgel estava presente. A temperatura inicial do primeiro estágio de perda de massa e a temperatura de perda máxima de massa diminuiu significativamente, tornando-o mais suscetível ao processo de degradação. Este fato pode ser associado com a coloração mais escura dos corpos de prova, possivelmente, demonstrando a degradação térmica ocorrido nas composições. Os resultados apontam a mudança da estabilidade térmica e a ação da degradação do EVA catalisada pela bentonita. Tal fato, não foi observado nas composições EVA/Vulgel-AM 1,5 e EVA/Vulgel-AM 3,0, pois a coloração não indicou degradação térmica muito efetiva e esta questão foi confirmada pelos parâmetros obtidos pela curva TG. Este efeito foi similar, principalmente, com as composições EVA/Cloisite 4,5 com menor estabilidade térmica dentre as composições Cloisite. A presença das argilas organofílicas Cloisite-CT e Cloisite-AM não aumentaram a estabilidade térmica das composições em comparação ao EVA, contudo, como era esperado, a estabilidade térmica das composições contendo o amônio quaternário é menor que as contendo o modificador AM.

De modo geral, os resultados foram importantes para a investigação da preparação e das principais propriedades referentes às composições, assim como, buscaram diferenças comportamentais influenciadas pelos diferentes modificadores e bentonitas. Nas diferentes composições foi possível correlacionar os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização, o que foi essencial para a melhor compreensão da influência das argilas organofílicas sobre o poli(etileno-*co*-acetato de vinila).

CAPÍTULO 3 – COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA – EXTRUSORA DUPLA ROSCA

6.1 MÉTODO DE PREPARO DAS COMPOSIÇÕES

Da mesma forma que exposto no capítulo 2, as misturas físicas do EVA com as bentonitas Vulgel e Cloisite e com as argilas organofílicas Vulgel-AM, Vulgel-CT, Cloisite-AM e Cloisite-CT, foram chamadas ao longo do trabalho de composições.

A metodologia utilizada para obtenção das composições consistiu em duas etapas: processamento por extrusão dupla rosca e moldagem por injeção de corpos de prova.

Foram preparadas composições contendo 1,5, 3,0 e 4,5% (m/m) das bentonitas naturais e das argilas organofílicas em 700 g de EVA. Na primeira etapa, o sólido foi misturado ao polímero em uma extrusora dupla rosca, marca NZ Philpolymer, modelo YD-30, com diâmetro (D) de 20 mm e razão L/D de 40:1, perfil de temperatura entre 115 e 130ºC, sistema de rotação do tipo corrotante, banheira contendo água para resfriar o material e a presença do granulador ao final do processo (FIGURA 60).

FIGURA 60 – IMAGEM DA EXTRUSORA DUPLA ROSCA, MARCA NZ PHILPOLYMER, INDICANDO TRÊS REGIÕES: (1) ZONA DE ALIMENTAÇÃO; (2) BANHEIRA DE ÁGUA; (3) GRANULADOR
FONTE: LOGISMARKET (2014)

As composições foram submetidas ao processo de moldagem por injeção, utilizando uma injetora Romi modelo Primax 65R, com molde para corpos de prova de tração, seguindo as normas ASTM D 638. A pressão de injeção foi de 300 bar, seguindo a programação de temperatura nas 4 zonas entre 160 e 180ºC, a pressão e o tempo de recalque foi de 150 bar e 2 segundos, respectivamente.

As composições foram identificadas conforme demonstrado na TABELA 17.

TABELA 17 – IDENTIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS POR EXTRUSÃO EM DUPLA ROSCA E PELO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO E ANALISADAS PELAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

	BENTONITA	MODIFICADOR	SIGLA	% DE BENTONITA (m/m)	IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO
EVA	Vulgel	isento	-	1,5	Vulgel 1,5d
				3,0	Vulgel 3,0d
				4,5	Vulgel 4,5d
		CTAB	CT	1,5	Vulgel-CT 1,5d
				3,0	Vulgel-CT 3,0d
				4,5	Vulgel-CT 4,5d
		AMS-32^{TM}	AM	1,5	Vulgel-AM 1,5d
				3,0	Vulgel-AM 3,0d
				4,5	Vulgel-AM 4,5d
	Cloisite	isento	-	1,5	Cloisite 1,5d
				3,0	Cloisite 3,0d
				4,5	Cloisite 4,5d
		CTAB	CT	1,5	Cloisite-CT 1,5d
				3,0	Cloisite-CT 3,0d
				4,5	Cloisite-CT 4,5d
		AMS-32^{TM}	AM	1,5	Cloisite-AM 1,5d
				3,0	Cloisite-AM 3,0d
				4,5	Cloisite-AM 4,5d

FONTE: O autor (2014)

6.2 MÉTODO DE PREPARO DE FILMES DAS COMPOSIÇÕES

Os filmes finos foram preparados por prensagem a quente, utilizando uma prensa com aquecimento superior e inferior de 130ºC. As composições foram colocadas entre duas placas de aço inox e duas folhas de acetato e prensadas utilizando uma pressão final de oito toneladas, o material permaneceu por 10 minutos e foi resfriado em uma banheira contendo água fria (FIGURA 61).

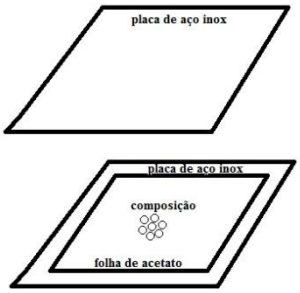


FIGURA 61 – REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM DAS PLACAS DE AÇO INOX PARA O PREPARO DOS FILMES FINOS DAS COMPOSIÇÕES
FONTE: O autor (2014)

6.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE EVA/BENTONITA NATURAL E EVA/ARGILA ORGANOFÍLICA

As composições processadas em extrusora dupla rosca seguido de moldagem por injeção foram caracterizados por aspecto visual dos corpos de prova, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e ensaio mecânico de tração, de acordo com as condições descritas no capítulo 2, item 5.2, página 92.

6.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

As amostras foram preparadas através da redução de área em forma trapezoidal (aproximadamente 0,5 mm^2). Os cortes das amostras foram realizados no Laboratório de Polímeros Avançados (LPA), da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul, no ultramicrótomo RMC PowerTome XL acoplado ao sistema e câmara criogênica RMC CRX, utilizando uma navalha de diamante e resfriamento com nitrogênio líquido a -120ºC e espessura dos cortes em torno 70 nm.

As composições foram caracterizadas quanto a sua morfologia utilizando o microscópio da marca JEOL modelo 1200EXII, operando a uma voltagem de aceleração de 110 kV.

6.3.2 Permeação a vapor d'água

Os filmes finos obtidos pela prensagem a quente (item 6.2) foram avaliados quanto à permeação a vapor d'água, seguindo a ASTM E96. O método da água foi escolhido para avaliar a transmissão de vapor desta substância através dos filmes de EVA.

Inicialmente, o cloreto de cálcio anidro foi mantido por 72 h dentro de um dessecador de vidro, a fim de retirar a umidade da atmosfera. Para a avaliação de permeação ao vapor d'água foi utilizado o copo de Payne (FIGURA 62), ao qual foi analisada a capacidade de permeação de cada filme.

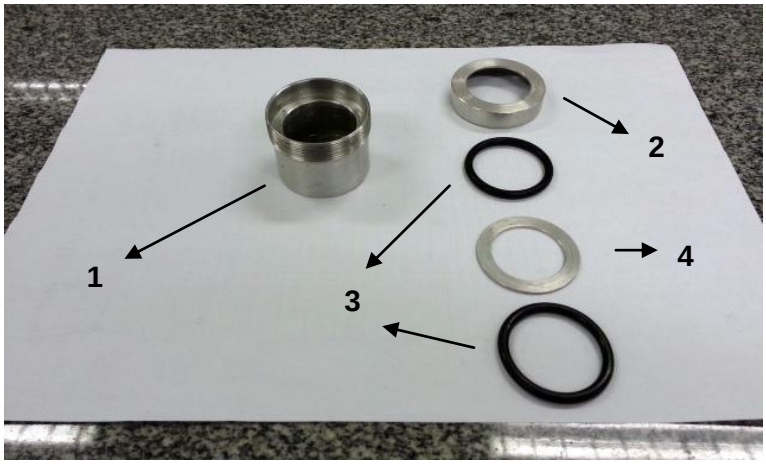
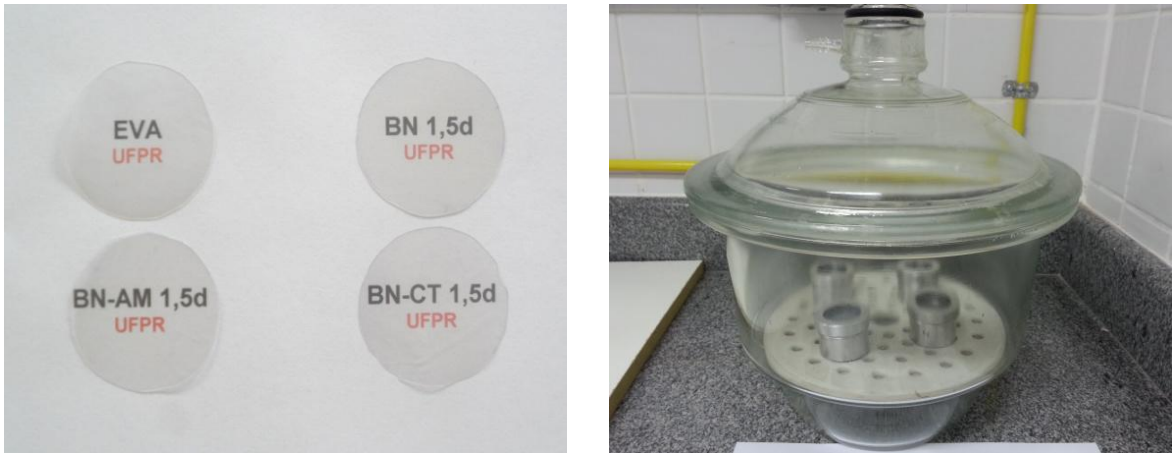


FIGURA 62 – COPO DE PAYNE PARA A MEDIÇÃO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA, FORMADO POR: 1) COPO; 2) TAMPA; 3) ANÉIS DE BORRACHA; 4) ANEL DE ALUMÍNIO
FONTE: O autor (2014)

Os filmes foram cortados na forma de um círculo com diâmetro de 40 mm e a espessura foi medida utilizando um micrômetro digital (FIGURA 63a). Dentro de cada copo de Payne foi adicionado 4 g de água destilada e o filme foi colocado entre o anel de borracha e o de alumínio. Esse conjunto foi colocado no dessecador contendo o cloreto de cálcio anidro durante 20 dias (FIGURA 63b).

A medida da massa foi acompanhada diariamente, com a temperatura ambiente externa de 23±1ºC e umidade relativa de 45±10%.



(a) (b)

FIGURA 63 – (a) FILMES; (b) DESSECADOR DE VIDRO CONTENDO CLORETO DE CÁLCIO ANIDRO NA PARTE INFERIOR E OS COPOS DE PAYNE COM O FILME E ÁGUA NO INTERIOR NA PARTE SUPERIOR
FONTE: O autor (2014)

O cálculo da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) para cada composição foi calculada utilizando a equação 5.

$$\mathrm{TPVA} = \frac{\left(\frac{G}{t}\right)}{A} \qquad (5)$$

onde, G/t é a razão da variação da massa com o tempo (t) em horas, A é a área na unidade em metro quadrado (m^2) e TPVA é obtido na unidade de $g.m^{-2}.h^{-1}$.

O cálculo do coeficiente de permeação (P) foi calculado através da equação 6.

$$P = \frac{\mathrm{TPVA}\ .e}{p} \qquad (6)$$

onde, e é a espessura média do corpo de prova (mm), p é o gradiente de pressão do vapor d'água no ar igual a 3085,05 Pa.

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1 Aspecto visual dos corpos de prova

A FIGURA 64 mostra as imagens dos corpos de prova das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM, obtidos por extrusão dupla rosca e injetados.

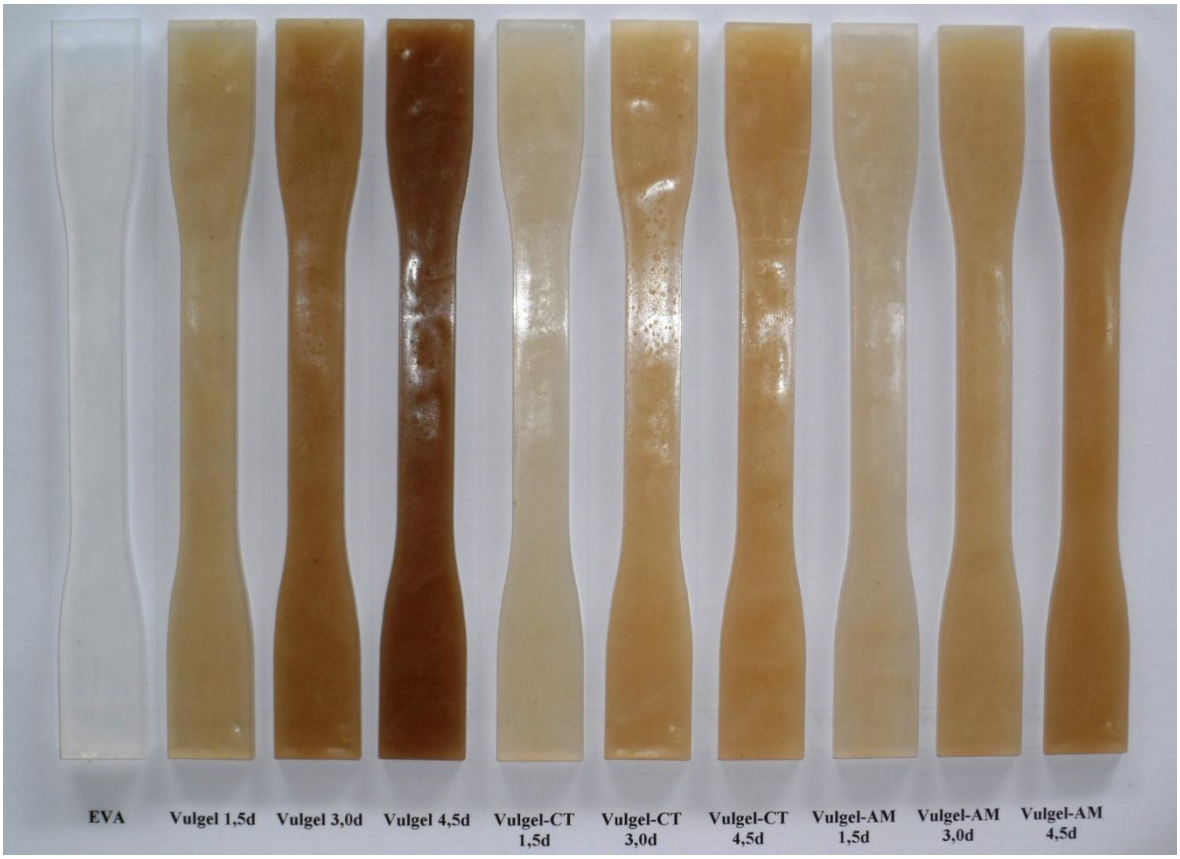


FIGURA 64 – FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA E INJETADOS
FONTE: O autor (2014)

Observa-se a dependência da alteração na coloração dos corpos de prova com a presença da Vulgel e das argilas organofílicas e também em função da quantidade. A intensidade relativa da coloração dos corpos de prova de cada composição é intensificada com o aumento no teor seja da Vulgel ou das argilas

organofílicas. A coloração mais escura das composições contendo 1,5, 3,0 e 4,5% (m/m) da Vulgel, em relação às outras composições de teor correspondente, é diferenciada. Possivelmente, este fato deve-se à degradação do polímero, favorecido pela presença da bentonita na forma natural que pode atuar como sítio ativo para iniciar a degradação das cadeias do polímero (ZANETTI *et al.*, 2001a; ZANETTI *et al.*, 2001b).

Ao contrário das composições EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM, a coloração menos intensa pode indicar uma menor degradação do polímero durante as etapas de processamento, comportamento associado pela presença dos modificadores e que atuaram de alguma forma na estabilidade térmica do polímero.

As imagens dos corpos prova das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM estão apresentadas na FIGURA 65.

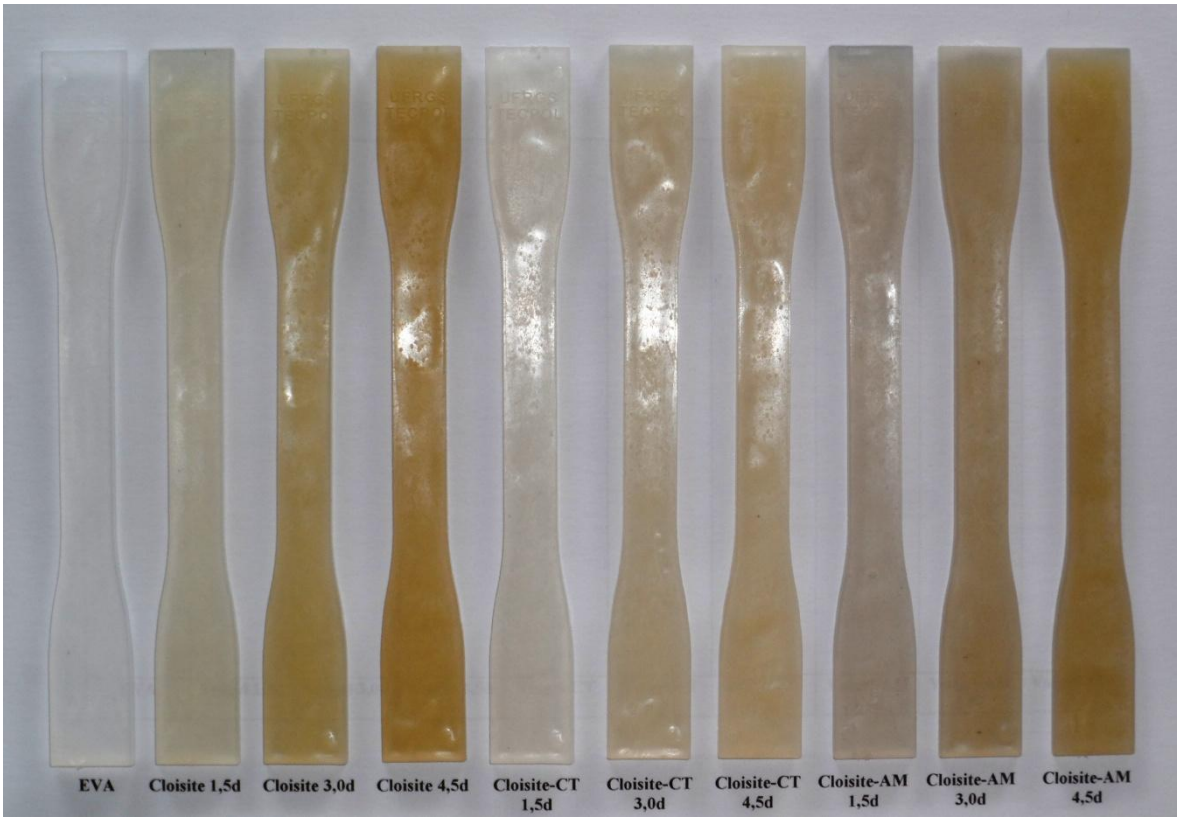


FIGURA 65 – FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT E EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA E INJETADOS
FONTE: O autor (2014)

Visualmente, a coloração dos corpos de prova das composições contendo a Cloisite, Cloisite-CT e Cloisite-AM também foi alterada em função do tipo da argila e do teor. Embora apresentaram uma coloração menos intensa quando comparado as composições contendo a Vulgel, Vulgel-CT e Vulgel-AM, sugerindo uma menor degradação do polímero.

As composições contendo a Cloisite sem modificação destacam-se pela maior intensidade na coloração, da mesma forma que as composições contendo a Vulgel, relacionado ao efeito degradante da bentonita sobre o polímero.

De modo geral, nenhuma composição apresentou visualmente, a presença de aglomerados de argila ou regiões com a superfície danificada.

6.4.2 Difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão – DRX e MET

A FIGURA 66 apresenta a comparação dos difratogramas das composições EVA/Vulgel com a bentonita Vulgel e o EVA. Nesta análise, observa-se o pico de difração em torno de 21,0º em 2θ, correspondente a região da fase cristalina do polímero, sendo mantida nas composições contendo a Vulgel.

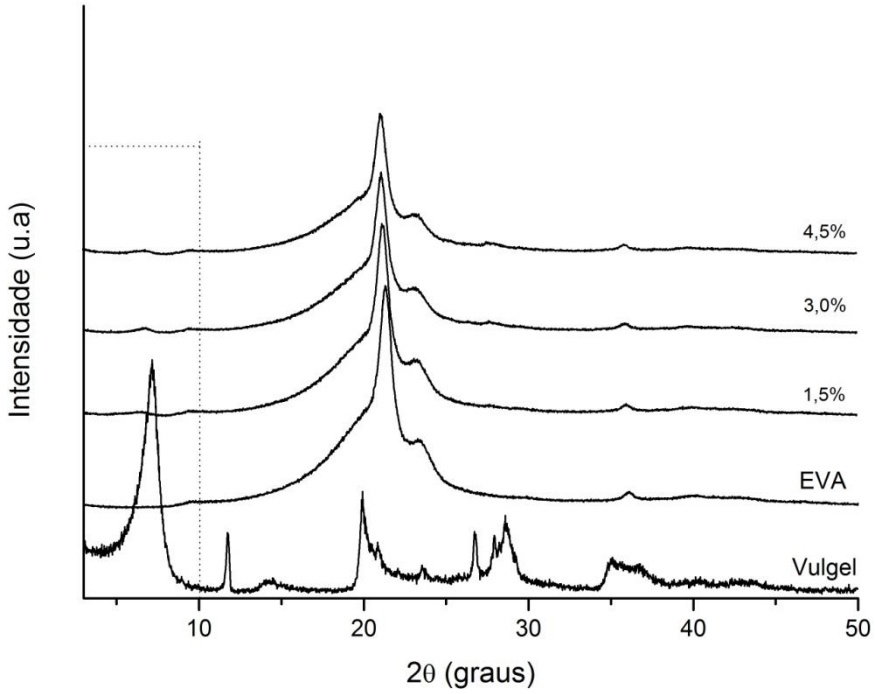


FIGURA 66 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL
FONTE: O autor (2014)

A presença do pico de difração em torno de 7,0º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da bentonita foi observado nas composições, sendo mais destacado nas porcentagens 3,0 e 4,5% (FIGURA 67). Ainda, verifica-se o deslocamento deste pico para menores ângulos indicando a tendência à intercalação do polímero na galeria da bentonita. A predisposição ao aumento promoveu um maior grau de afastamento das lamelas da bentonita, sendo verificada pelo aumento na distância interplanar basal (d_{001}) da bentonita (PRAMANIK *et al.*, 2003; PAUL e ROBESON, 2008).

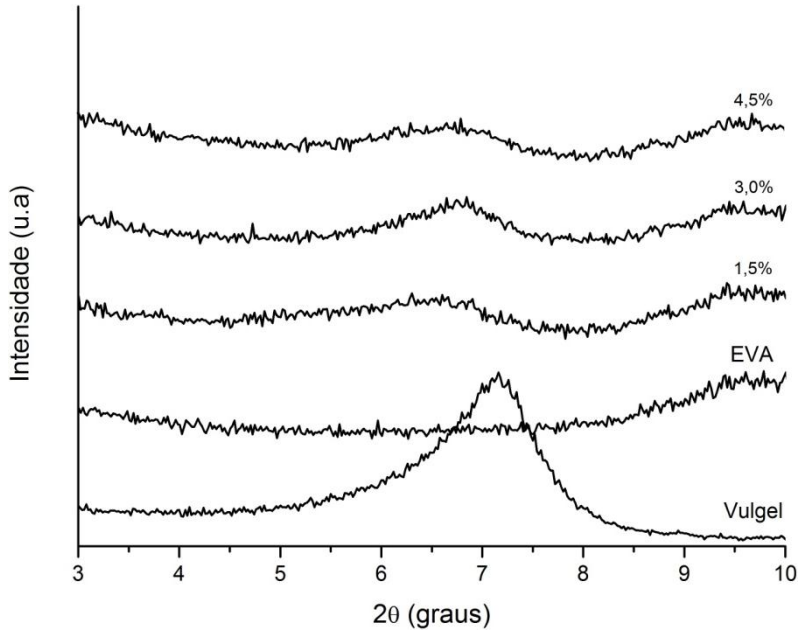
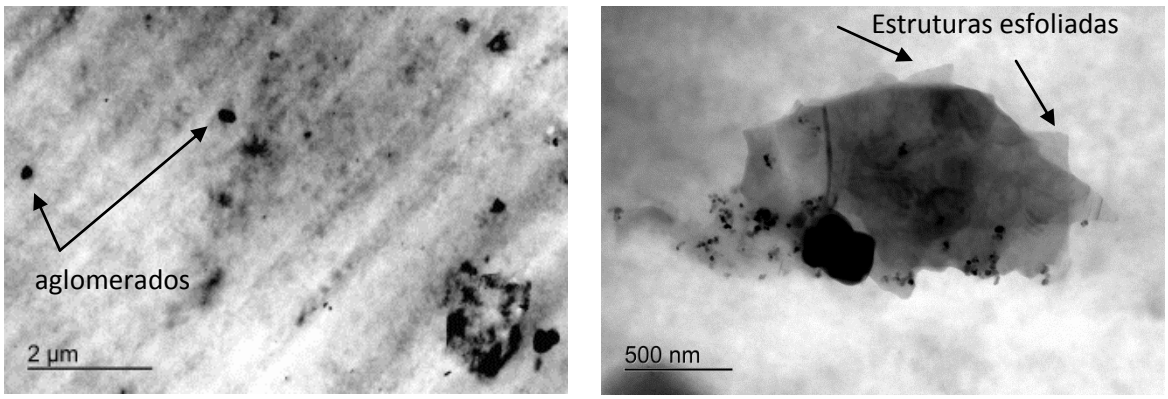


FIGURA 67 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA VULGEL, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL
FONTE: O autor (2014)

Contudo, a imagem na FIGURA 68a revelou a presença de aglomerados da bentonita e a ausência de regiões com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas na composição com 1,5% da Vulgel. Este comportamento é devido a pouca afinidade da bentonita natural com o polímero, uma vez que a ausência do modificador dificulta a intercalação. Na FIGURA 68b, a maior magnificação da imagem revelou a presença de lamelas individuais do argilomineral próximo à estrutura aglomerada, indicando a tendência à esfoliação.



(a) (b)

FIGURA 68 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA
FONTE: O autor (2014)

O perfil dos difratogramas das composições EVA/Cloisite (FIGURA 69) é similar aos da composição EVA/Vulgel. Observam-se duas regiões, uma referente ao pico de difração em torno de 21,0º em 2θ, correspondente à região da fase cristalina do polímero e a segunda região em torno de 7,0º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da bentonita. O efeito do teor da bentonita nesta composição também está evidente, pois o aumento modifica a intensidade relativa do pico em torno de 7º(2θ), evidenciando a possível presença de aglomerados desta bentonita no polímero.

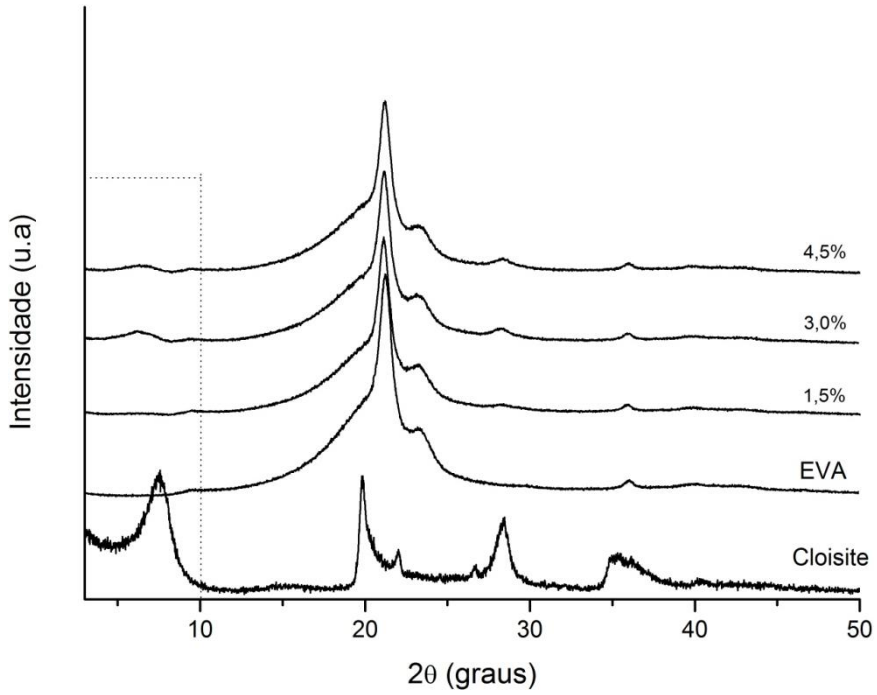


FIGURA 69 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE
FONTE: O autor (2014)

A FIGURA 70, representada pela ampliação da região de 7º(2θ), mostra somente na composição de 1,5% a ausência deste pico, sugerindo para esta um comportamento de formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas.

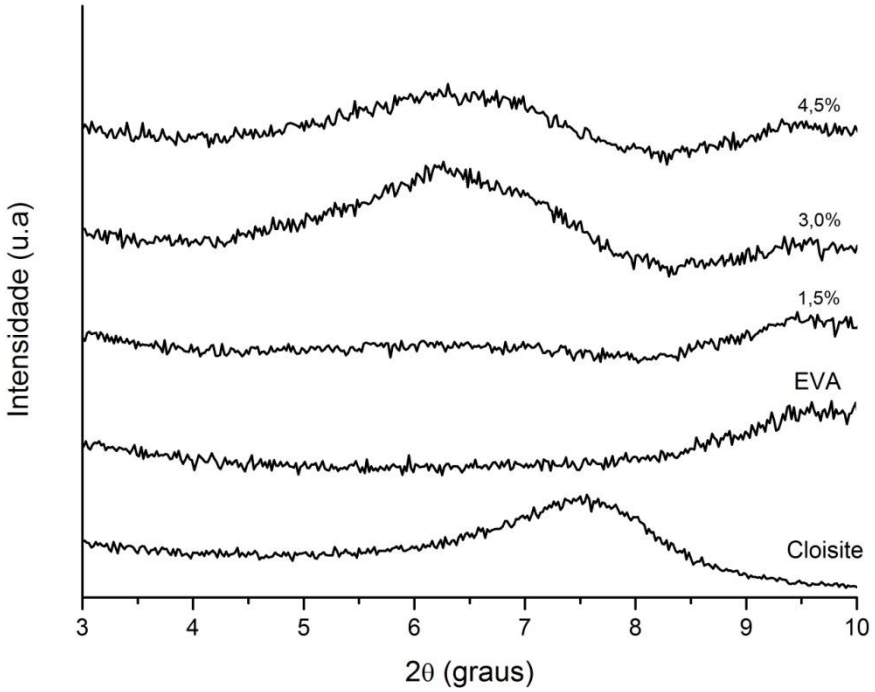


FIGURA 70 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA BENTONITA CLOISITE, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE
FONTE: O autor (2014)

Para as composições contendo a argila organofílica Vulgel-AM processadas em extrusora dupla rosca (FIGURA 71 e 72), observa-se a região em torno de 7,0º em 2θ, devido a distância interplanar basal da argila organofílica e a região em torno de 21,0º em 2θ, correspondente à região da fase cristalina do polímero.

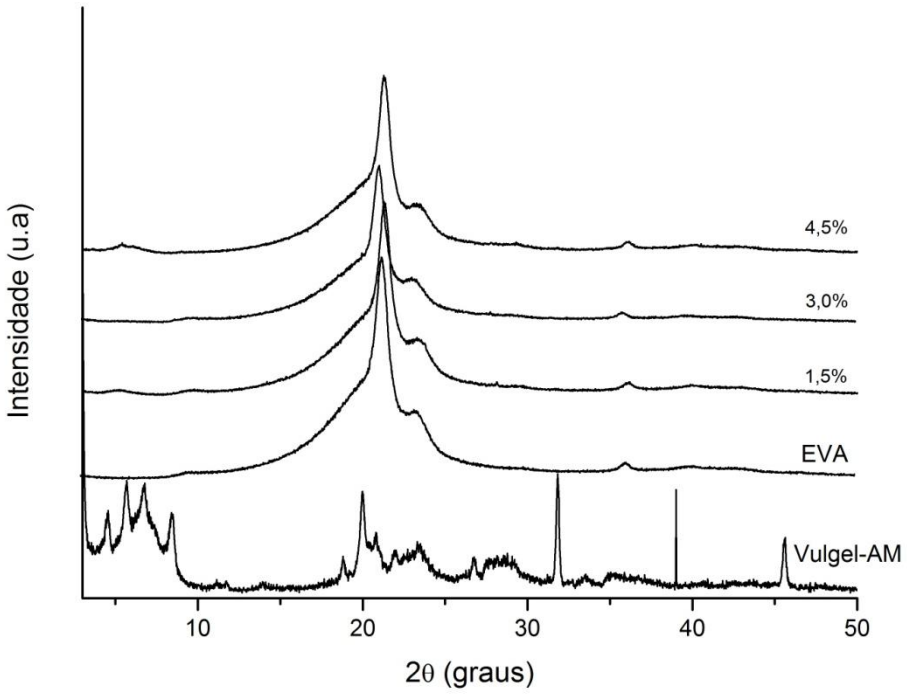


FIGURA 71 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM
FONTE: O autor (2014)

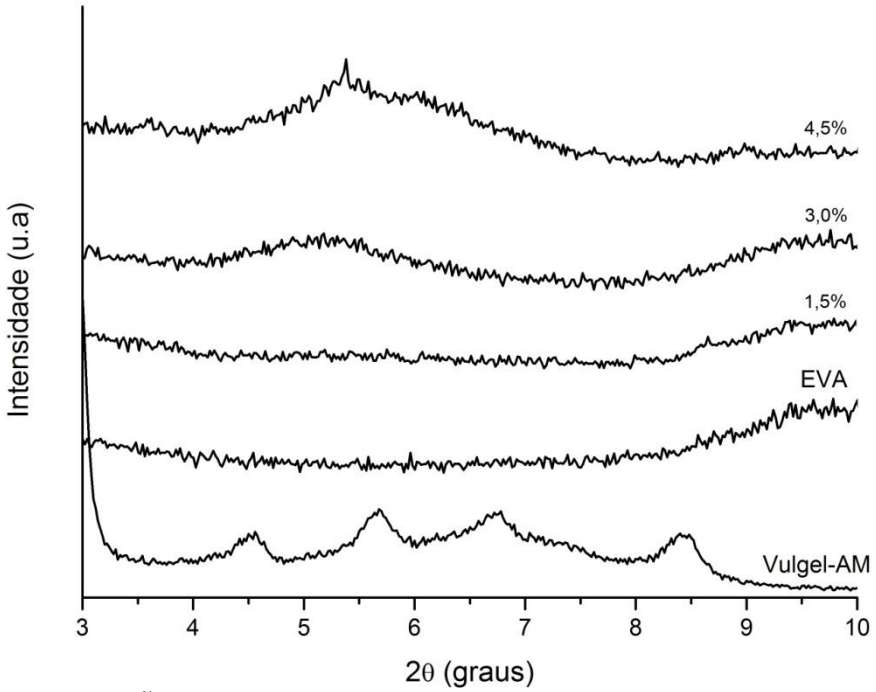
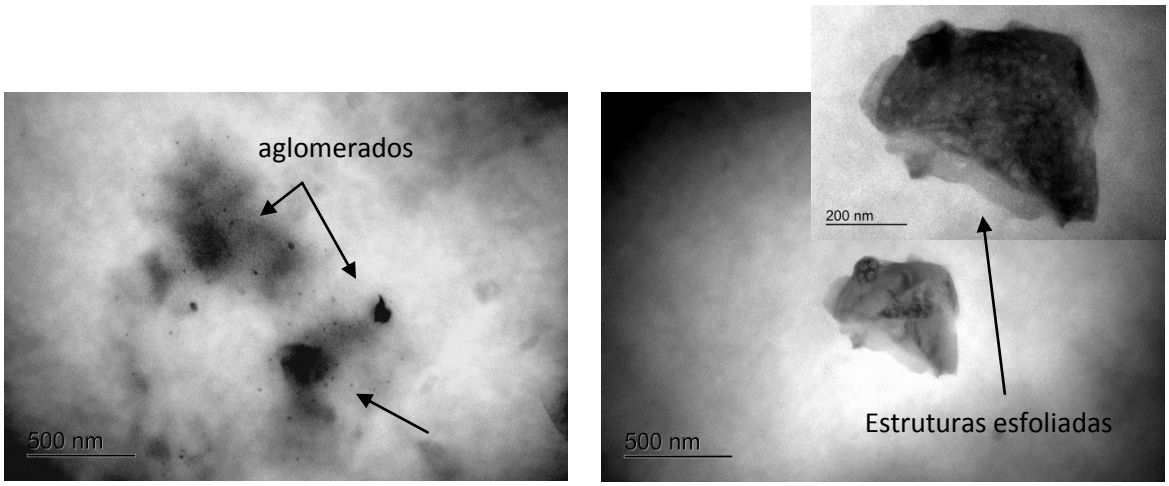


FIGURA 72 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM
FONTE: O autor (2014)

Na região ampliada das composições EVA/Vulgel-AM (FIGURA 72) observa-se a ausência dos picos de difração referentes à argila organofílica na composição de 1,5% e evidencia-se a presença de um único pico de intensidade relativamente menor e com perfil alargado nas composições de 3,0 e 4,5%. Portanto, o efeito do teor da argila organofílica nas composições está atuando na desagregação das diferentes estruturas apresentadas pela argila, levando a um único pico em 2θ em torno de 5,0º. Isto demonstrou que as lamelas da argila organofílica podem estar sendo intercaladas pelas cadeias do polímero com o auxílio do modificador, pois há uma maior distância entre as lamelas da argila promovida pela cadeia hidrocarbônica do modificador.

Da mesma forma, é possível verificar a presença de aglomerados distribuídos na composição EVA/Vulgel-AM 1,5d (FIGURA 73). Neste caso, a utilização da argila organofílica praticamente não favoreceu a formação de uma estrutura intercalada/esfoliada, comportamento verificado pela imagem com maior magnificação de um aglomerado presente na composição (FIGURA 73b).



(a) (b)

FIGURA 73 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA
FONTE: O autor (2014)

O efeito promovido pelo modificador também é observado nas composições EVA/Cloisite-AM processadas em extrusora dupla rosca (FIGURA 74). Na FIGURA 75, pela ampliação da região de 3 a 10º em 2θ é verificado o desaparecimento dos picos referente as possíveis estruturas apresentadas pela intercalação do modificador AM na região interlamelar da argila, demonstrando que, quando na

presença do polímero ocorre a desagregação dos tactóides da argila organofílica pela possibilidade de intercalação das cadeias poliméricas. Para estas composições o efeito de teor da argila organofílica não atua de forma direta com a intensidade relativa do pico em 7,0º (2θ). Observa-se na composição EVA/Cloisite-AM 3,0 a presença de um pico em torno de 5,0º (2θ) de intensidade relativamente maior quando comparada as composições EVA/Cloisite-AM 1,5 e EVA/Cloisite-AM 4,5, o qual indica uma maior presença de aglomerados de argila não misturados efetivamente no polímero. A ausência do pico na composição com maior teor da argila organofílica apresentou um comportamento não esperado, visto que, com o aumento no teor da argila diminuiu a capacidade de homogeneização com o polímero (RAY e OKAMOTO, 2003).

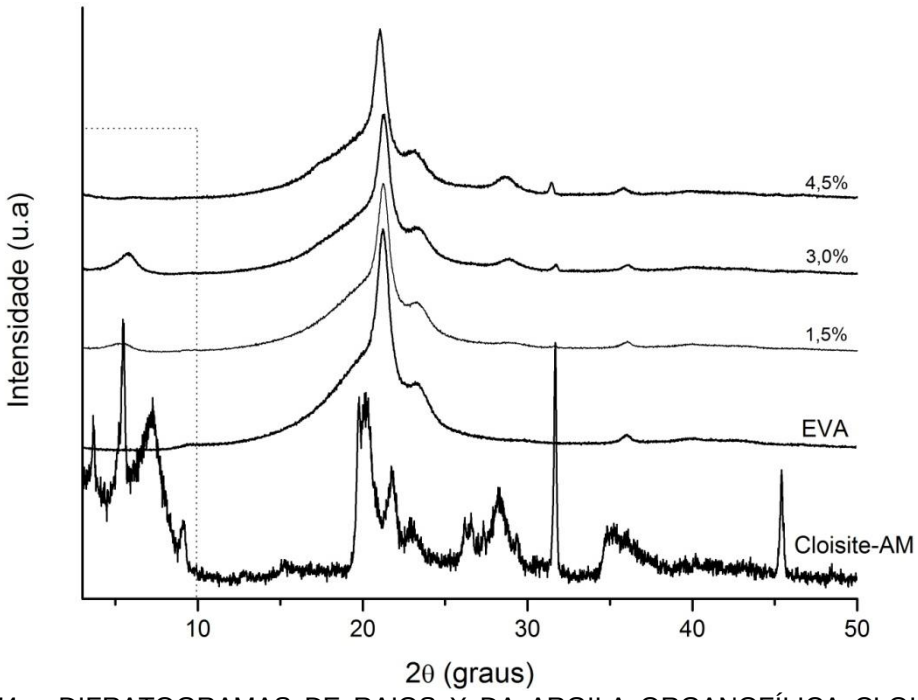


FIGURA 74 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM
FONTE: O autor (2014)

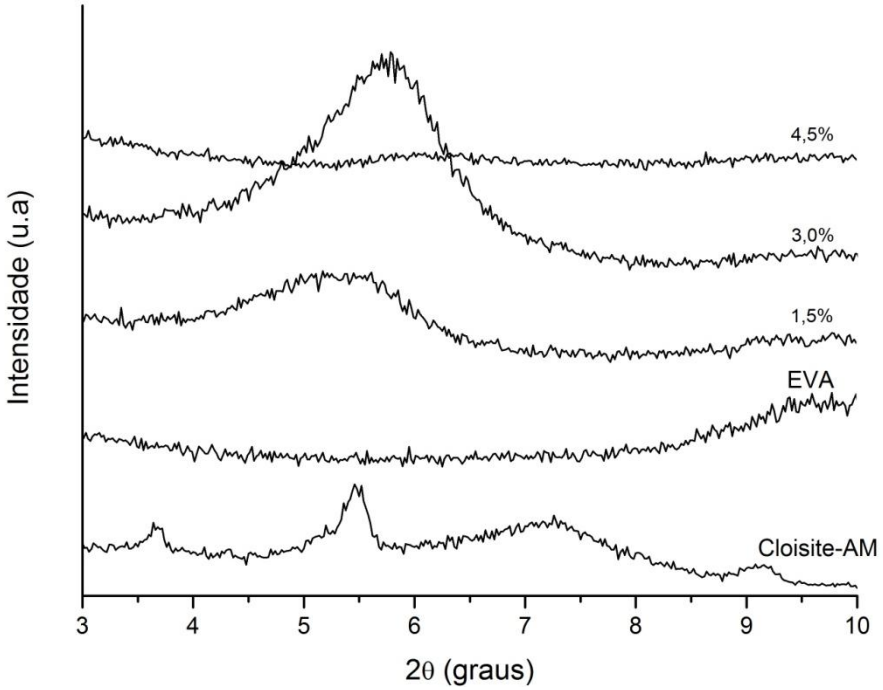
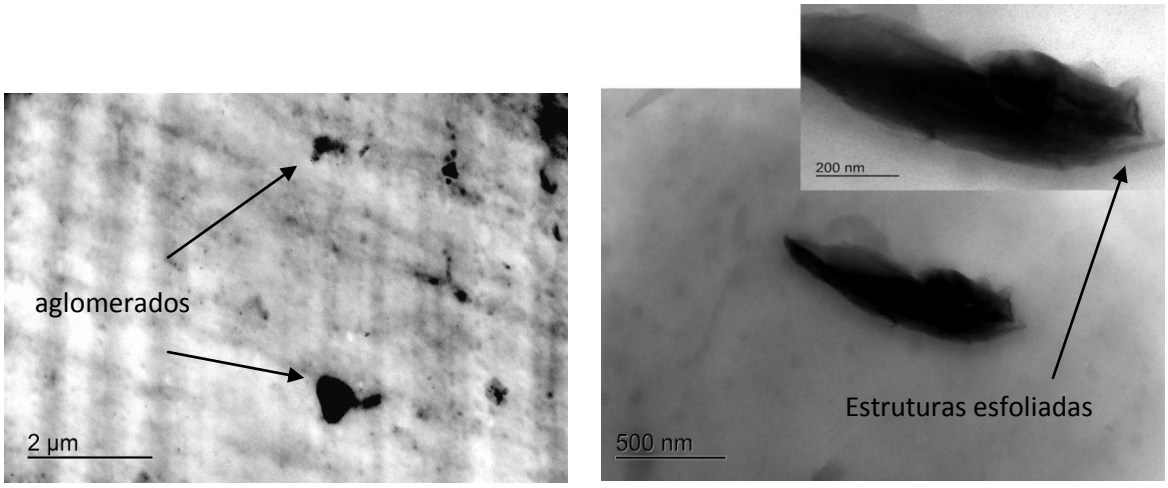


FIGURA 75 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 76a são observados os aglomerados da argila organofílica Cloisite-AM não misturados efetivamente no polímero, comportamento sugerido pelo difratograma. A presença de estruturas tendendo a esfoliadas próximo ao aglomerado (FIGURA 76b).



(a) (b)

FIGURA 76 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-AM 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA
FONTE: O autor (2014)

Para as composições contendo a argila organofílica Vulgel-CT processadas em extrusora dupla rosca (FIGURA 77), também se observa a região em torno de 7,0º em 2θ, responsável pela distância interplanar basal desta e a região em torno de 21,0º em 2θ, correspondente à região da fase cristalina do polímero. Na região ampliada (FIGURA 79) dos difratogramas, o efeito de teor da argila organofílica foi notado pela presença do pico responsável pela distância interplanar basal nas composições Vulgel-CT 3,0 e Vulgel-CT 4,5. Apesar da presença de um modificador na argila, verifica-se que há uma fração dela não intercalada ao polímero, isto é, formando aglomerados junto com as cadeias do polímero.

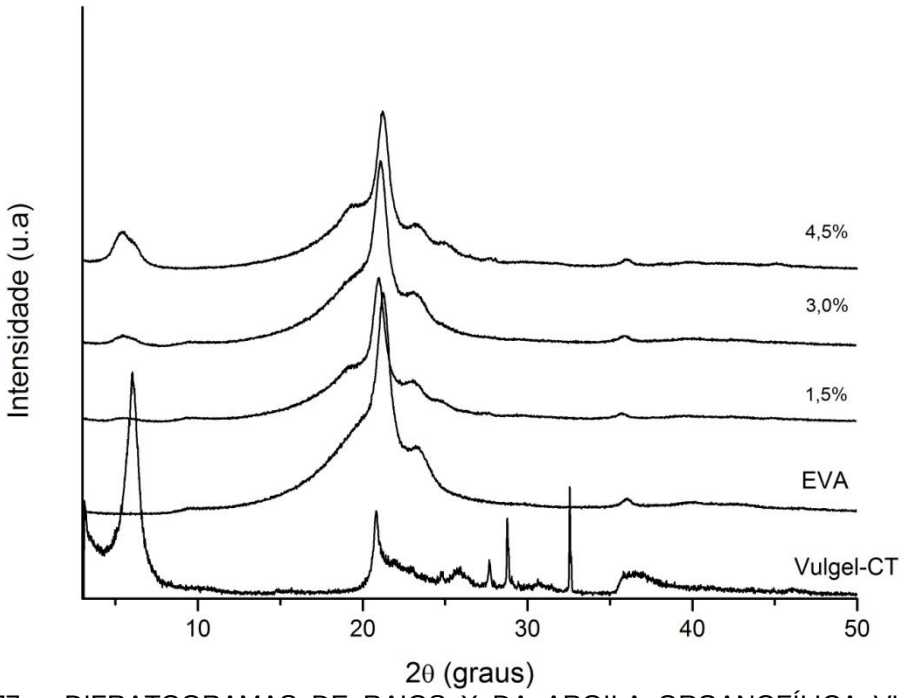
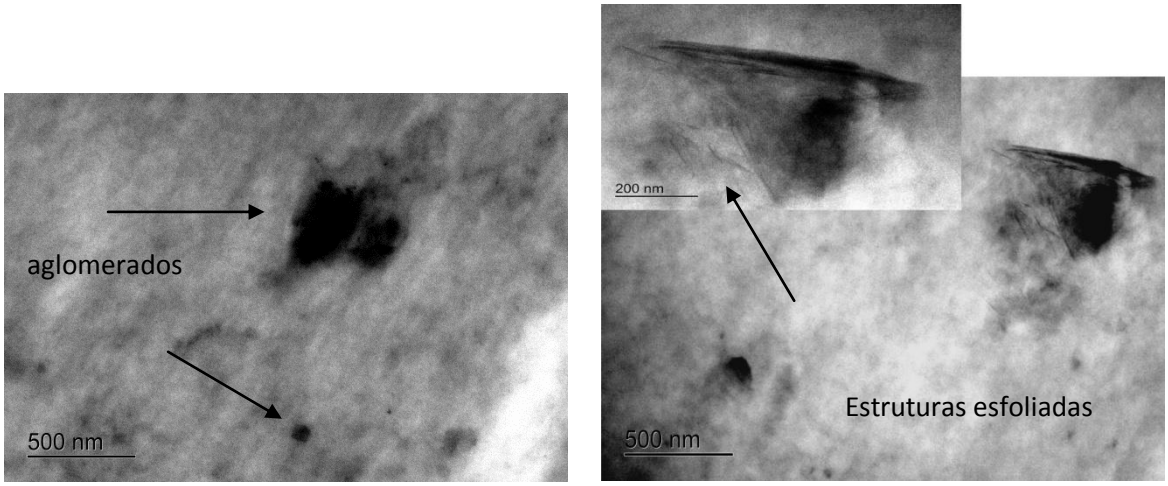


FIGURA 77 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT
FONTE: O autor (2014)

Os aglomerados são visualizados nas imagens de MET e quando aproximados, é possível identificar nas regiões próximas destes a presença das lamelas do argilomineral, indicando a tendência da formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas (FIGURAS 78a e 78b).



(a) (b)

FIGURA 78 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA
FONTE: O autor (2014)

Os difratogramas das composições EVA/Cloisite-CT (FIGURAS 80 e 81) são semelhantes aos da Vulgel-CT. A região ampliada de 3 a 10º em 2θ mostra a presença do pico referente a distância interplanar basal da argila organofílica. Sendo assim, o efeito de teor da argila organofílica é observado, porém, as evidências da presença de aglomerados estão também na composição contendo 1,5%. Para alguns autores, os aglomerados podem se apresentar na forma de dois estágios: um é formado pelas partículas organizadas das argilas organofílicas e o outro é formado pelos aglomerados desorganizados (CARLI *et al*., 2013). No caso das composições EVA/Cloisite-CT não se pode sugerir com certeza a forma destes aglomerados, devido à técnica de caracterização não permitir tal afirmação.

No entanto, as imagens de MET demonstra a presença de aglomerados na composição EVA/Cloisite-CT 1,5 e a imagem com maior magnificação revela algumas lamelas do argilomineral, sugerindo a promoção de uma estrutura tendendo à intercalada e/ou esfoliada (FIGURA 82a e 82b).

Os resultados das composições de EVA com as argilas organofílicas modificadas com o AM e CT, processadas em extrusora dupla rosca, apresentaram comportamentos distintos quanto ao favorecimento da formação de nanocompósitos intercalados e/ou intercalados/esfoliados. Para a composição EVA/Vulgel-AM 1,5 é sugerido um estrutura tendendo a intercalada e esfoliada. Em contraste, as composições EVA/Vulgel-CT e EVA/Cloisite-CT, principalmente aquelas contendo 3,0 e 4,5%, sugere-se estruturas de microcompósitos. A presença do modificador CT não favoreceu a interação polímero-argila. No caso das composições contendo as

bentonitas Vulgel 1,5 e Cloisite 1,5, estas apresentam um perfil tendendo à intercalação.

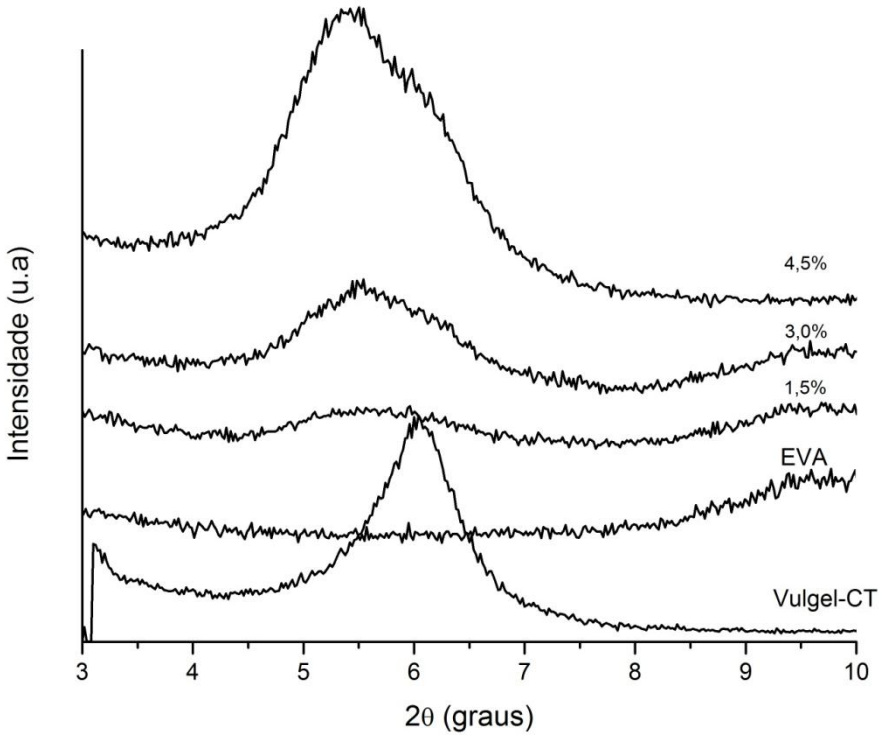


FIGURA 79 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT
FONTE: O autor (2014)

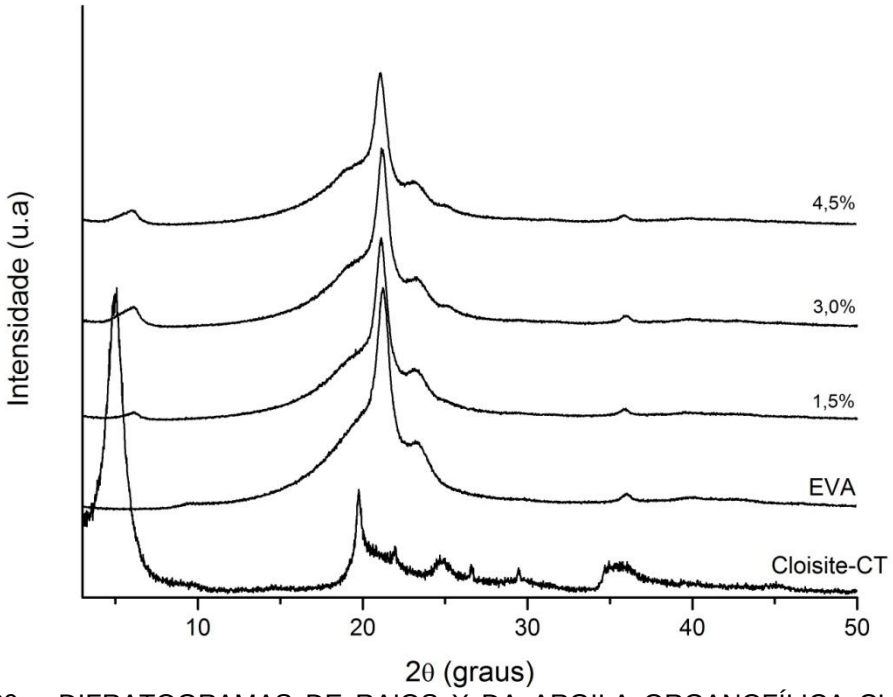


FIGURA 80 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT
FONTE: O autor (2014)

Deste modo, as composições EVA/Vulgel-AM 1,5, EVA/Vulgel 1,5 e EVA/ Cloisite 1,5 apresentam uma morfologia de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada, variando o grau da intercalação das cadeias poliméricas na estrutura da argila. No entanto, apenas a técnica de DRX não é conclusiva para afirmar a real estrutura formada em nanocompósitos (MORGAN e GILMAN, 2003).

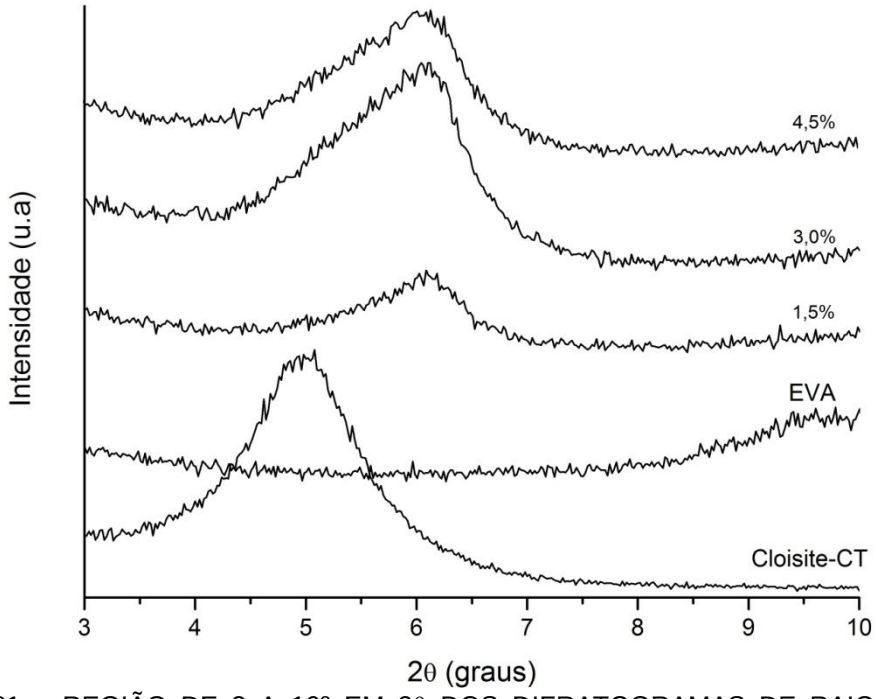
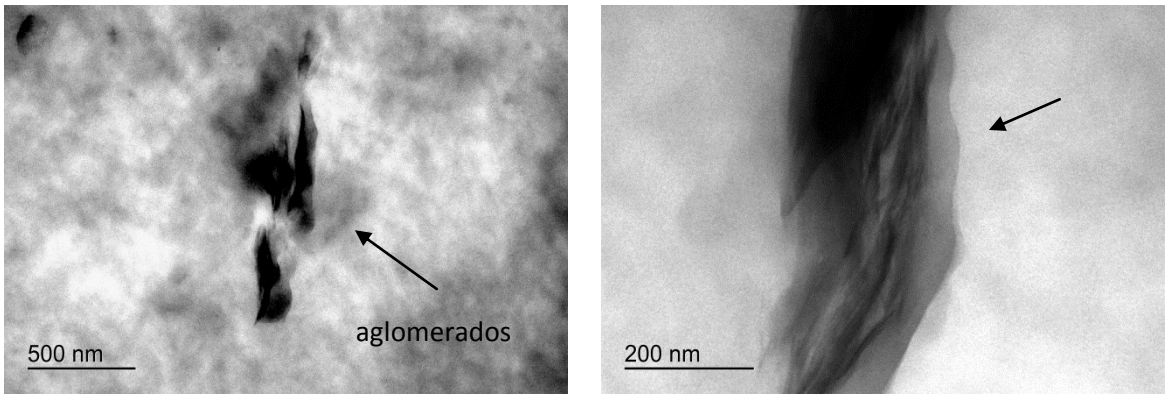


FIGURA 81 – REGIÃO DE 3 A 10º EM 2θ DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT, DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT
FONTE: O autor (2014)



(a) (b)

FIGURA 82 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT 1,5D EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA
FONTE: O autor (2014)

Em geral, é muito comum em nanocompósitos a coexistência de regiões não esfoliadas (tactóides) e com total esfoliação obtida pelo processo de intercalação no estado fundido (PAUL e ROBESON, 2008). Desta maneira, a importância do efeito complementar entre as técnicas de DRX e MET para o estudo da sua morfologia é fundamental para propor uma estrutura do nanocompósito (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003).

Comparativamente, a distinção da morfologia entre as composições contendo a bentonita natural e as argilas organofílicas, pode estar associada tanto a polaridade das espécies quanto ao espaçamento basal. A presença dos modificadores promove um maior espaçamento entre as lamelas, sendo este, um dos fatores para a melhor dispersão nas cadeias poliméricas (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

O grau de cristalinidade das composições preparadas na extrusora dupla rosca foi calculado através dos difratogramas e está apresentado na TABELA 18.

Nota-se um aumento na cristalinidade em quase todas as composições quando comparada ao EVA, destacado, principalmente, com o aumento do teor de argila presente.

TABELA 18 – PORCENTAGENS DA REGIÃO AMORFA E O GRAU DE CRISTALINIDADE DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA CALCULADA ATRAVÉS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X NA FAIXA DE 10 A 30º EM 2θ

IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO	REGIÃO AMORFA (%)	GRAU DE CRISTALINIDADE - χ_c (%)
EVA	77,1	22,9
Vulgel 1,5d	75,3	24,7
Vulgel 3,0d	75,8	24,2
Vulgel 4,5d	77,0	23,0
Vulgel-AM 1,5d	77,1	22,9
Vulgel-AM 3,0d	75,5	24,5
Vulgel-AM 4,5d	77,2	22,8
Vulgel-CT 1,5d	73,9	26,1
Vulgel-CT 3,0d	74,2	25,8
Vulgel-CT 4,5d	76,4	23,6
Cloisite 1,5d	74,7	25,3
Cloisite 3,0d	74,3	25,7
Cloisite 4,5d	73,9	26,1
Cloisite-AM 1,5d	76,7	23,3
Cloisite-AM 3,0d	75,4	24,6
Cloisite-AM 4,5d	69,8	30,2
Cloisite-CT 1,5d	75,8	24,2
Cloisite-CT 3,0d	74,9	25,1
Cloisite-CT 4,5d	75,9	24,1

FONTE: O autor (2014)

Geralmente, a presença da bentonita ou da argila organofílica podem atuar como agentes de nucleação heterogênea, favorecendo a formação de esferulitos e consequentemente, o processo de cristalização do polímero (ZHANG e YAN, 2003; TJONG, 2006). O aumento no grau de cristalinidade é afetado pela maior quantidade de argila no polímero devido ao aumento relativo de núcleos para a formação dos cristalitos. Contudo, nas composições EVA/Vulgel e EVA/Vulgel-CT houve um efeito inverso quanto ao grau de cristalinidade e o teor da argila. Segundo alguns autores, quantidade acima de até 5% de argila organofílica é que pode dificultar a movimentação das cadeias do polímero, retardando a cristalização dos esferulitos (ZHANG e YAN, 2003).

6.4.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

Na FIGURA 83 estão mostradas as curvas das composições EVA/Vulgel e na TABELA 19 estão as medidas de DSC das composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM.

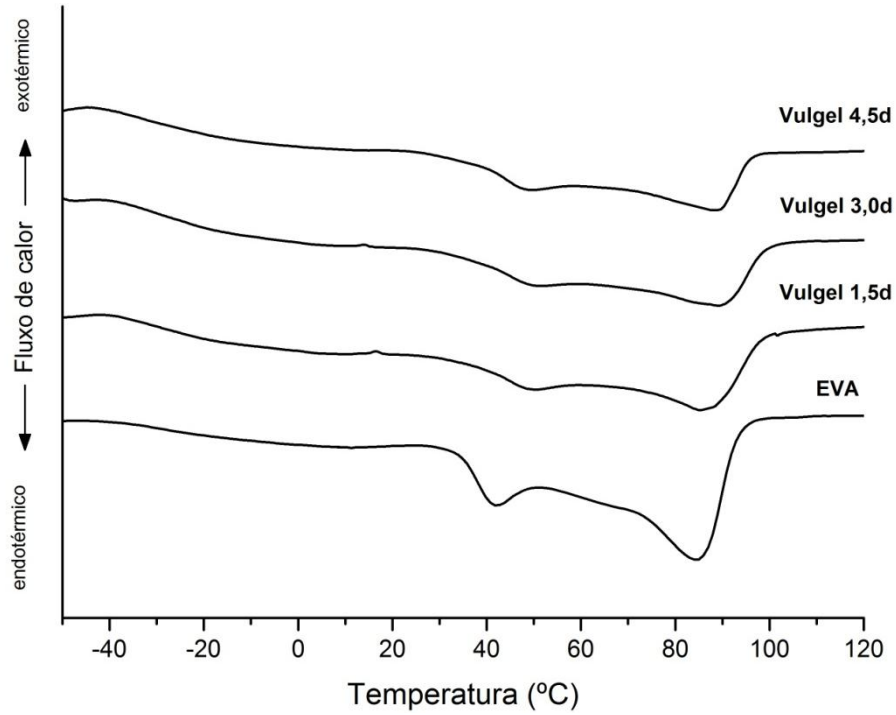


FIGURA 83 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE $10ºC.min^{-1}$, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

As curvas das composições EVA/Vulgel apresentam comportamento térmico semelhante, demonstrado pelo perfil da variação da linha base com o aumento da temperatura e pelos picos endotérmicos. A variação da linha base em torno de -40ºC está associada à região amorfa do polímero e representa a transição vítrea (T_g) típica do copolímero de etileno-*co*-acetato de vinila com teor de até 20% de acetato (STARK e JAUNICH, 2011).

TABELA 19 – PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT e EVA/VULGEL-AM PROCESSADOS NA EXTRUSORA DUPLA ROSCA

AMOSTRAS		T_g	T_{m2}	T_{m2}^{endset}	ΔH_m	T_c	χ_c
		(ºC)			($J.g^{-1}$)	(ºC)	(%)
EVA		-35,0	84,6	94,6	66,6	65,0	24,0
Vulgel	1,5d	-23,6	85,4	96,1	70,4	66,3	25,8
	3,0d	-24,0	88,9	97,7	65,5	65,7	24,4
	4,5d	-32,2	88,2	94,9	62,2	66,3	23,5
Vulgel-CT	1,5d	-22,1	86,7	95,6	57,6	66,3	21,1
	3,0d	-21,3	89,4	97,9	62,5	65,9	23,2
	4,5d	-24,6	92,7	98,8	54,9	67,2	20,7
Vulgel-AM	1,5d	-28,9	86,7	94,2	68,5	63,7	25,1
	3,0d	-22,3	89,9	98,5	58,8	67,2	21,9
	4,5d	-27,4	86,7	94,5	64,7	65,5	24,4

FONTE: O autor (2014)

Observa-se que a composição EVA/Vulgel 1,5d apresenta o maior valor de T_g comparado aos valores das composições de 3,0 e 4,5%. Este comportamento pode estar associado a maior interação da bentonita com as cadeias do polímero impedindo a mobilidade estrutural, e ainda, promovendo o aumento no grau de cristalinidade. Para as composições EVA/Vulgel 3,0d e EVA/Vulgel 4,5d, a presença da bentonita pode estar atuando como um obstáculo físico para retardar o processo de cristalização, visto que, apresentam menores valores de χ_c. A T_{m2} e a T_{m2}^{endset} referente à temperatura de fusão do polímero não são alteradas nestas composições.

As composições EVA/Vulgel-CT apresentam perfil térmico semelhantes, com a variação da linha base e a presença de picos endotérmicos (FIGURA 84).

Observa-se que a presença da argila organofílica Vulgel-CT promove o aumento da T_g e do χ_c, somente na composição de 3,0%, possivelmente associado à maior interação polímero-argila. Este fato é concordante devido à presença do modificador orgânico na bentonita que favorece a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas desta, pois há um maior espaçamento interlamelar e um caráter mais hidrofóbico, além de, estar compatível com os resultados de DRX (FIGURA 79). No caso das composições EVA/Vulgel-CT 3,0 e EVA/Vulgel-CT 4,5 o aumento na T_{m2}^{endset} e na porcentagem de χ_c exibiu a relação do aumento no teor da argila com o aumento da cristalinidade, apesar dos valores calculados pelos difratogramas apresentarem diferenças.

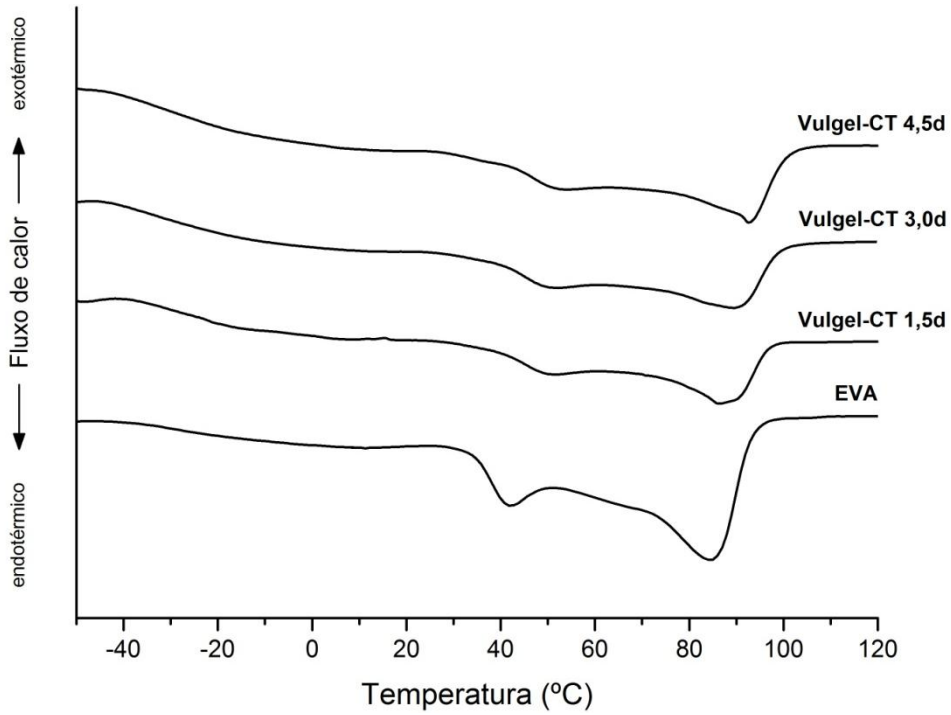


FIGURA 84 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

A FIGURA 85 mostra as curvas de DSC das composições EVA/Vulgel-AM. Observa-se semelhança no perfil das curvas com as composições EVA/Vulgel e EVA/Vulgel-CT. A variação da linha base das composições referente à região amorfa do polímero determina valores maiores da T_g em referência ao EVA. Isto se deve em razão da presença da argila organofílica e a interação com o polímero. Em especial, a composição EVA/Vulgel-AM 3,0 apresentou menor grau de cristalinidade comparado as composições com 1,5 e 4,5%, para as mesmas composições, e confere com o perfil também apresentado nos resultados de cristalinidade, calculado através dos difratogramas. Desta forma, o comportamento cristalino apresentado por esta composição se confirma.

Na FIGURA 86 estão mostradas as curvas da composição EVA/Cloisite e na TABELA 20 estão as medidas de DSC das composições EVA/Cloisite, EVA/ Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM.

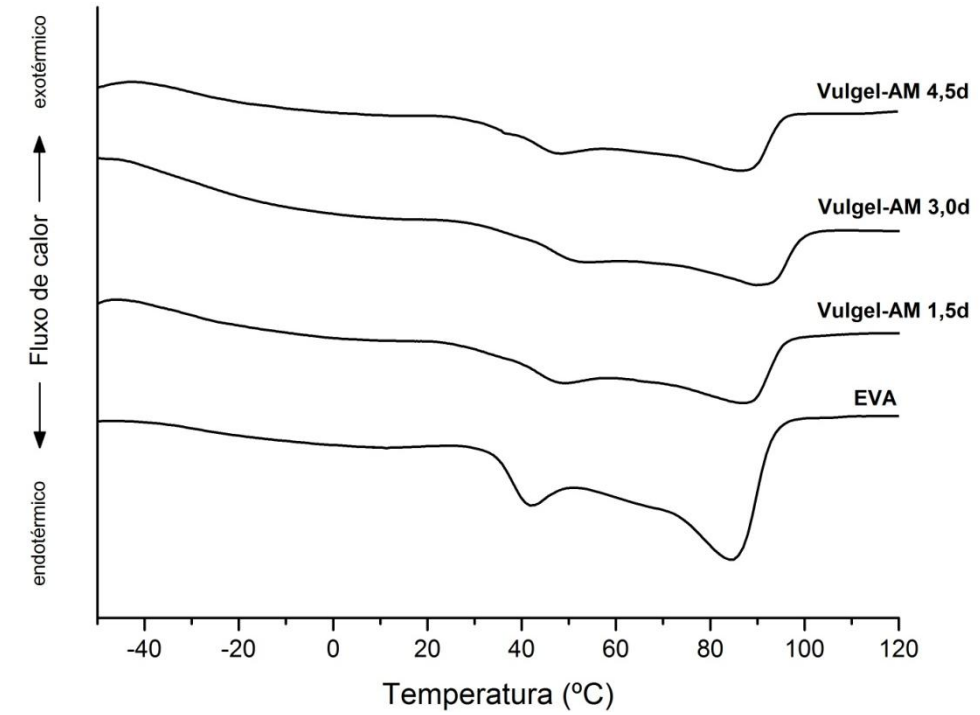


FIGURA 85 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/VULGEL-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA VULGEL-AM.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

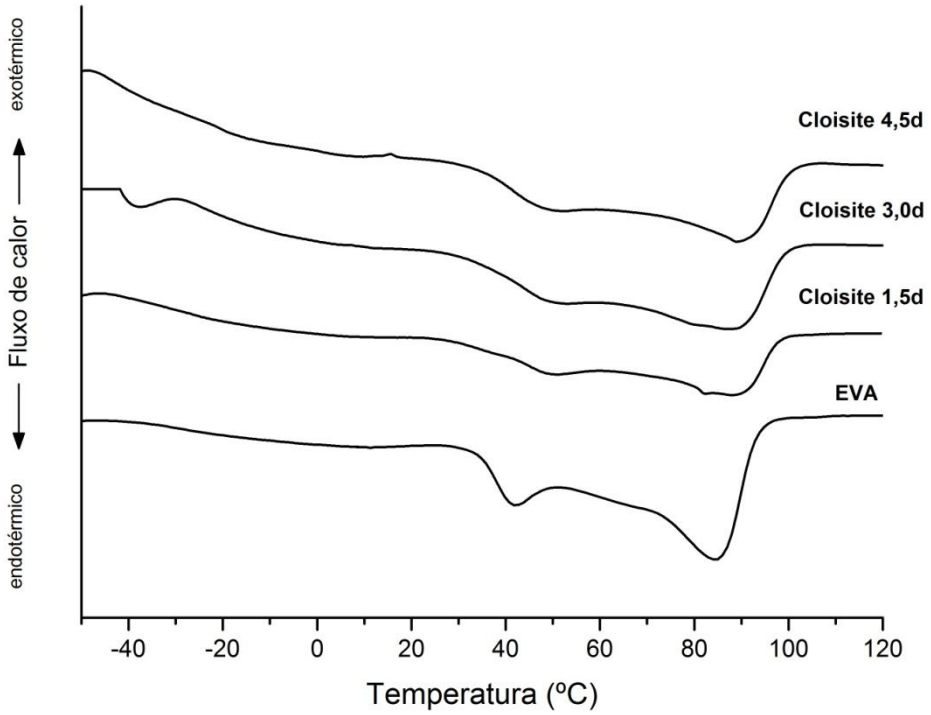


FIGURA 86 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

As curvas das composições EVA/Cloisite também apresentam comportamento térmico semelhante, demonstrado pelo perfil da variação da linha base. Entre estas composições houve o efeito do teor de bentonita sobre a porção amorfa do polímero. O aumento da quantidade da Cloisite aumenta o valor da T_g, pois há um maior efeito da bentonita sobre a mobilidade estrutural do polímero. Neste caso, ocorreu uma diminuição na cristalinidade do material comparado ao EVA. Os valores para T_{m2} e T_{m2}^{endset} referente à porção cristalina do polímero foram maiores quando comparado ao EVA. Diante destes resultados, as composições EVA/Cloisite apresentam comportamento diferente das composições EVA/Vulgel.

As curvas de DSC das composições EVA/Cloisite-CT (FIGURA 87) apresentaram também o comportamento térmico da variação da linha base com o aumento da temperatura e a presença de picos endotérmicos. A T_g para estes materiais apresenta o mesmo perfil demonstrado pelas composições EVA/Cloisite, em que, a presença de maior quantidade de argila organofílica diminui a mobilidade estrutural das cadeias do polímero, logo, este efeito é observado no aumento da temperatura de transição vítrea. As T_{m1} e T_{m2} referente à fusão da porção cristalina do polímero são alterados com a presença da argila organofílica, principalmente, na composição EVA/Cloisite-CT 1,5d, sendo, portanto, uma possível intercalação mais efetiva entre o polímero-argila. Esta suposição pode ser confirmada nos difratogramas (FIGURA 81).

TABELA 20 – PARÂMETROS TÉRMICOS OBTIDOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/CLOISITE-CT e EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS NA EXTRUSORA DUPLA ROSCA

Amostras		T_g	T_{m2}	T_{m2}^{endset}	ΔH_m	T_c	χ_c
			(ºC)		($J.g^{-1}$)	(ºC)	(%)
EVA		-35,0	84,6	94,6	66,6	65,0	24,0
Cloisite	1,5	-25,8	88,2	97,1	60,2	66,3	22,0
	3,0	-24,0	87,3	98,0	66,7	65,7	24,8
	4,5	-20,5	89,2	99,1	60,6	66,3	22,9
Cloisite-CT	1,5	-26,4	87,4	97,0	64,0	66,3	23,4
	3,0	-23,7	85,7	96,9	69,5	65,9	26,3
	4,5	-22,8	87,0	96,4	60,9	67,2	23,1
Cloisite-AM	1,5	-31,6	84,9	96,1	71,4	66,3	26,1
	3,0	-26,0	87,5	98,1	61,3	65,9	23,2
	4,5	-28,8	85,9	97,8	60,5	67,2	23,0

FONTE: O autor (2014)

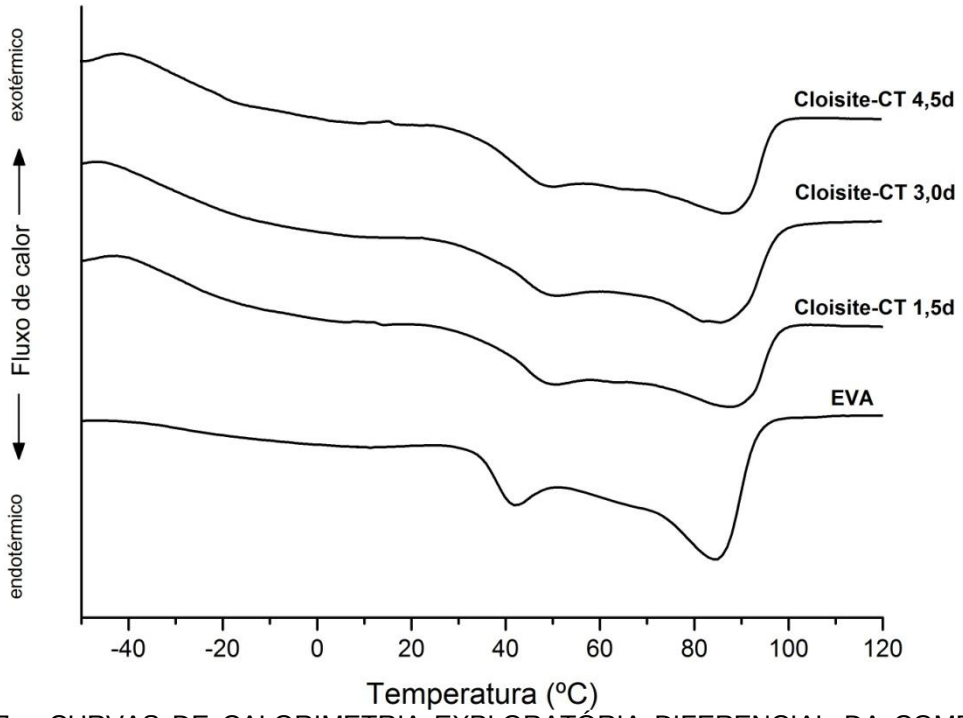


FIGURA 87 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-CT CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-CT.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 88 estão mostradas as curvas de DSC das composições EVA/Cloisite-AM. Observou-se para estas misturas o mesmo comportamento térmico apresentado pelas composições anteriores. Nas composições EVA/Cloisite-AM não se observou a tendência da relação do aumento no teor da argila organofílica e a T_g. O efeito da argila organofílica sobre a porção amorfa do polímero é mais visível nas composições com maior teor, pois se verifica a diminuição do valor, logo, a diminuição da mobilidade das cadeias do polímero. Em vista deste mesmo efeito, no entanto, a χ_c na composição EVA/Cloisite-AM 4,5d é reduzida perante ao polímero e as demais composições.

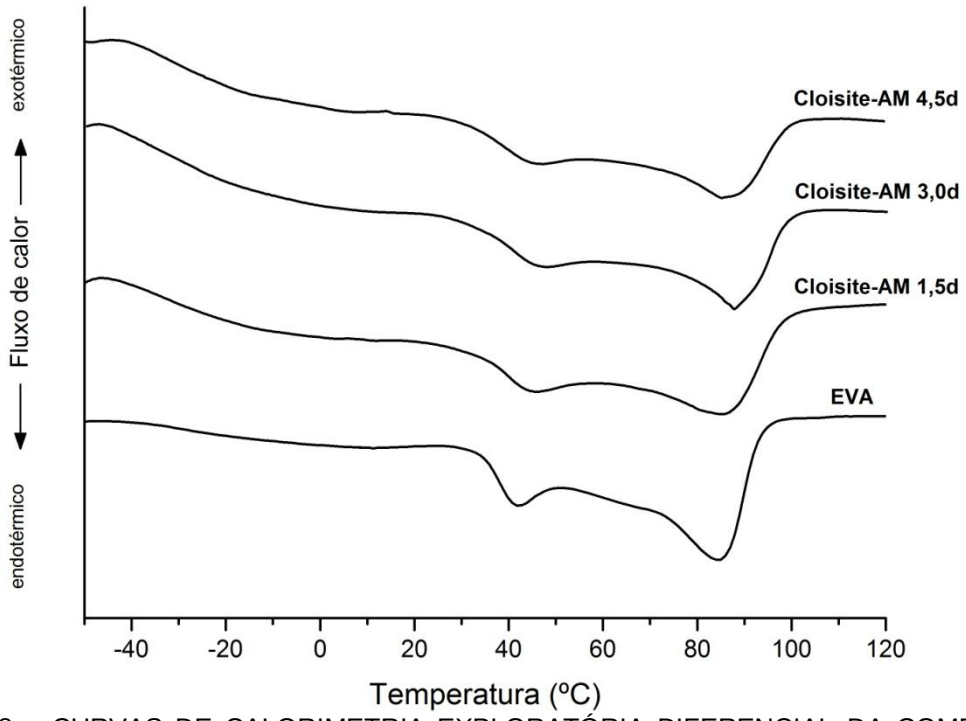


FIGURA 88 – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL DA COMPOSIÇÃO EVA/CLOISITE-AM CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA CLOISITE-AM.
REPRESENTAÇÃO DA SEGUNDA CURVA DE AQUECIMENTO, TAXA DE AQUECIMENTO DE 10ºC.min^{-1}, DE -50 A 120ºC
FONTE: O autor (2014)

6.4.4 Termogravimetria – TG

As curvas termogravimétricas, na região de 20 a 800ºC, de todas as composições processadas na extrusora dupla rosca estão no APÊNDICE.

A termodegradação do EVA seguiu basicamente um processo dividido em duas etapas: a desacetilação autocatalítica na fração do acetato e a cisão completa da cadeia principal do polímero, conforme discutido no item 5.3.5.

Na TABELA 21 estão os resultados obtidos por TG referente às composições de EVA contendo a bentonita Vulgel e as argilas organofílicas Vulgel-CT e Vulgel-AM processadas em extrusora dupla rosca. A etapa de desacetilação do EVA ocorre entre 200 a 400ºC, sendo a temperatura de perda máxima de massa ($T_{max}^{1^\circ}$) em torno de 350ºC (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; ZANETTI *et al.*, 2001a). Observa-se em todas as composições a temperatura inicial deste estágio de perda de massa ($T_{onset}^{1^\circ}$) e a $T_{max}^{1^\circ}$ está no intervalo citado na literatura e acima do valor obtido pelo EVA. Este comportamento demonstrou que a presença da bentonita e das argilas organofílicas, independente do teor ou do modificador utilizado na bentonita, não alterou a estabilidade térmica do polímero.

TABELA 21 – VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA OBTIDO POR TERMOGRAVIMETRIA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT E EVA/VULGEL-AM PROCESSADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA

AMOSTRAS	1º ESTÁGIO DE PERDA				2º ESTÁGIO DE PERDA			
	$T_{onset}^{1^\circ}$	$T_{max}^{1^\circ}$	$T_{endset}^{1^\circ}$	%	$T_{onset}^{2^\circ}$	$T_{max}^{2^\circ}$	$T_{endset}^{2^\circ}$	%
	(ºC)				(ºC)			
EVA	241,5	358,3	398,7	13,28	398,7	481,0	523,6	86,37
Vulgel 1,5d	248,2	374,6	410,6	15,78	410,6	488,9	525,9	83,03
Vulgel 3,0d	270,4	379,8	413,8	13,00	413,8	491,1	528,5	82,75
Vulgel 4,5d	278,3	368,3	411,6	13,27	411,6	486,5	526,8	83,04
Vulgel-CT 1,5d	255,9	371,2	410,6	14,10	410,6	485,5	528,8	84,91
Vulgel-CT 3,0d	287,1	365,9	409,1	13,14	409,1	485,0	526,8	85,05
Vulgel-CT 4,5d	277,8	363,9	407,2	14,04	407,2	483,1	525,9	82,69
Vulgel-AM 1,5d	295,2	370,5	413,8	14,38	413,8	491,3	535,6	84,50
Vulgel-AM 3,0d	298,1	374,4	419,6	15,01	419,6	490,8	542,4	84,77
Vulgel-AM 4,5d	265,6	368,6	415,7	14,32	415,7	493,3	544,8	85,12

FONTE: O autor (2014)

A diminuição da estabilidade térmica era esperada nas composições EVA/Vulgel devido a possibilidade de catálise da degradação pelas espécies químicas presentes na superfície da bentonita (FIGURA 89). No caso das composições contendo a argila organofílica Vulgel-CT também poderia esperar uma

diminuição na $T_{onset}^{1^o}$, pois se sabe que a temperatura utilizada durante o processamento é capaz de iniciar a degradação do modificador de amônio quaternário e este catalisar a degradação do EVA (CAMINO, *et al.*, 2000; XIE *et al.*, 2001; COSTACHE, JIANG e WILKIE, 2005). Sem um motivo aparente, a composição EVA/Vulgel-CT 3,0d apresentou uma $T_{onset}^{1^o}$ superior quando comparada com as composições de 1,5 e 4,5%.

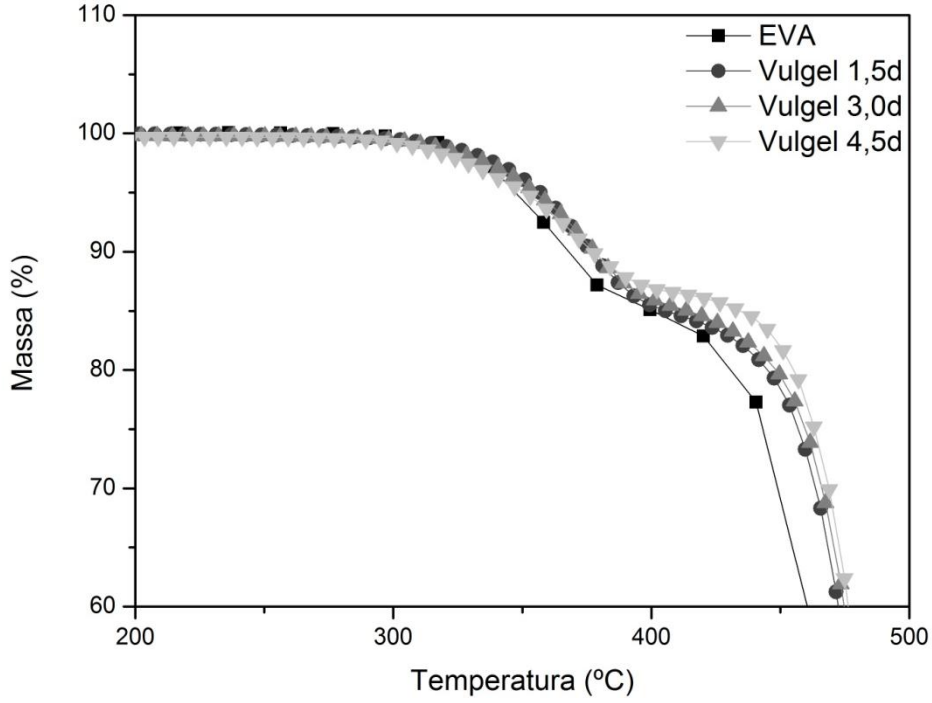


FIGURA 89 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) BENTONITA VULGEL PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Na ampliação da região de 200 a 500ºC (FIGURA 90) observa-se o segundo estágio de perda de massa máxima $T_{max}^{2^o}$ do EVA, em aproximadamente 481ºC, em que está associado à reação de cisão das ligações insaturadas no polímero devido à eliminação do hidrogênio adjacente à ligação dupla. O aumento do valor desta temperatura é observado em todas as composições, inclusive nas composições EVA/Vulgel-CT.

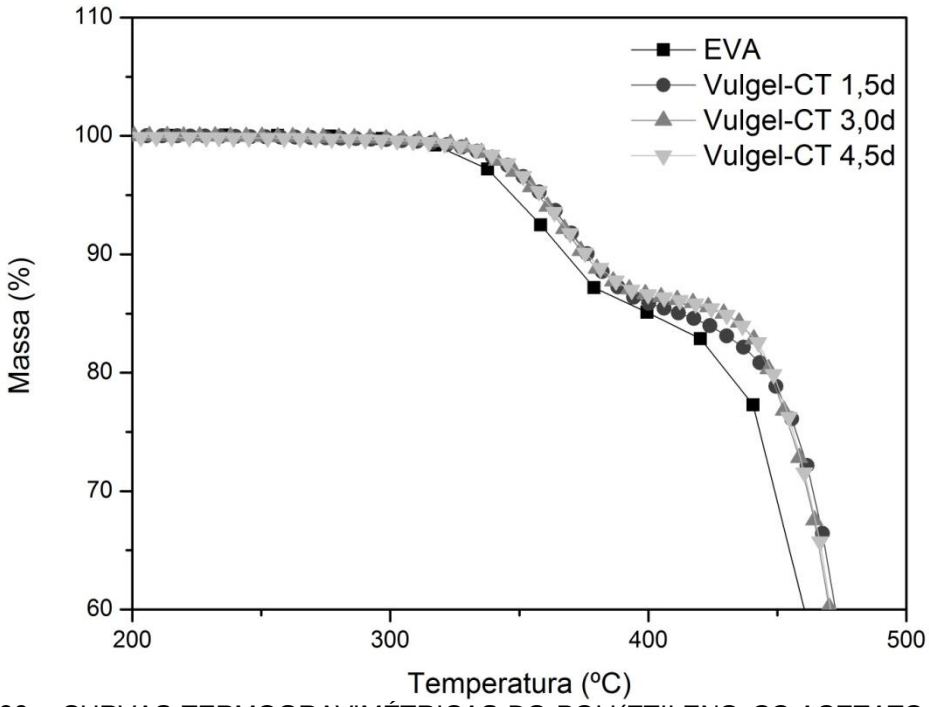


FIGURA 90 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 91 observam-se as curvas de TG das composições EVA/Vulgel-AM um deslocamento para maiores temperaturas em comparação ao polímero. Este comportamento é bem observado nas composições de 1,5 e 3,0%, em que a $T_{max}^{1^{\circ}}$ também apresenta um aumento no valor. Diante destes resultados, pode-se dizer que há uma interação favorável entre o polímero e a argila organofílica Vulgel-AM, confirmando a sugestão da formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas apresentada nos resultados de DRX.

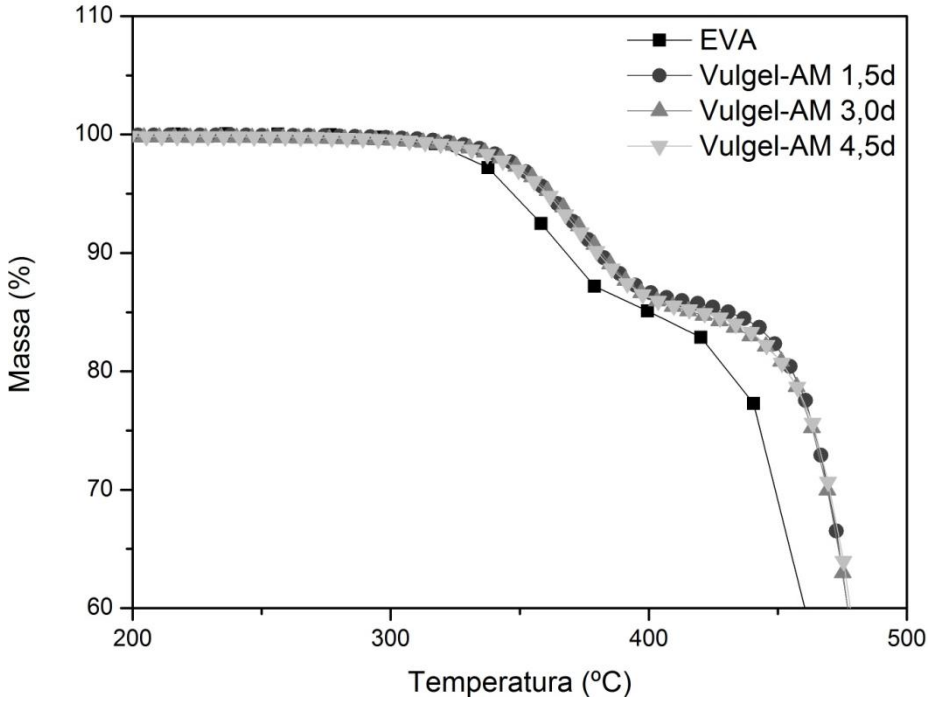


FIGURA 91 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

O perfil termogravimétrico das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM não apresentam diferença comparado às composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM (FIGURAS 92-94). No estágio referente ao processo de desacetilação, entre 200 e 400ºC, todas as composições apresentam aumento na $T_{onset}^{1^\circ}$, $T_{max}^{2^\circ}$ e $T_{endset}^{1^\circ}$. Nas composições EVA/Cloisite verifica-se uma relação do aumento no teor da bentonita com o aumento na $T_{onset}^{1^\circ}$ (TABELA 22). Este comportamento também observado nas composições EVA/Vulgel demonstra que a presença desta bentonita não promove a degradação precoce do polímero conforme os resultados obtidos por Zanetti e colaboradores (2001a; 2001b).

Em contraste aos resultados discutidos nas composições EVA/Vulgel-CT, as composições contendo a Cloisite-CT apresentam um aumento na $T_{onset}^{1^\circ}$ de cerca de 50ºC quando comparado ao EVA demonstrando que, neste caso, a presença do modificador de amônio não influencia a temperatura inicial de degradação. Mesmo com a sugestão da formação de um material com morfologia de microcompósito, conforme os resultados de DRX (FIGURA 80), esta composição apresenta estabilidade térmica maior que as demais processadas na extrusora dupla rosca.

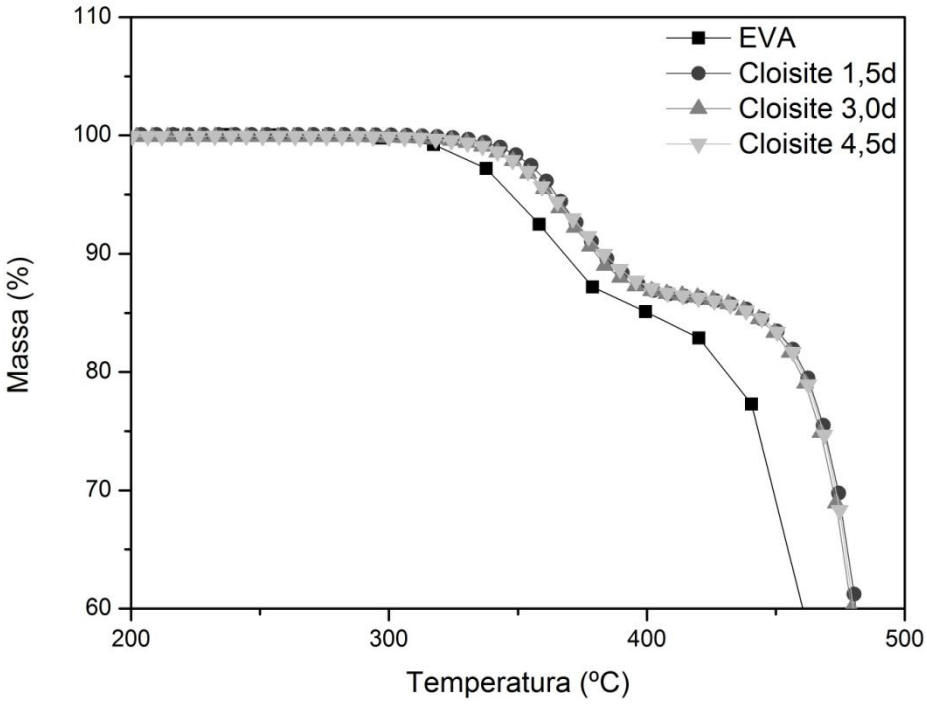


FIGURA 92 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) BENTONITA CLOISITE PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

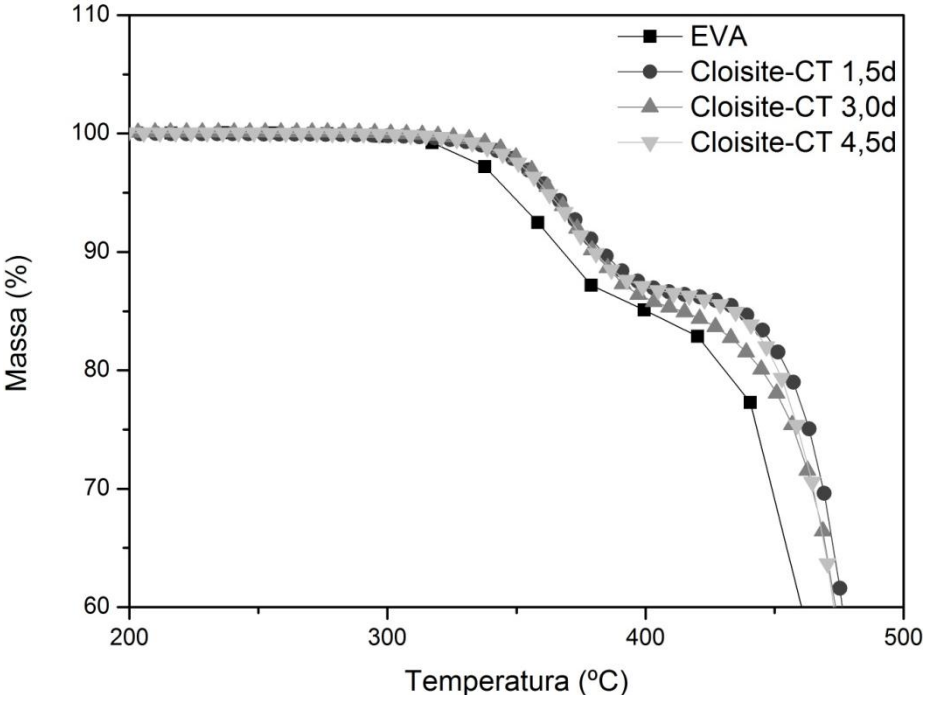


FIGURA 93 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Na FIGURA 94 observa-se as curvas de TG das composições EVA/Cloisite-AM. Em vista da temperatura de início de termodegradação, verifica-se que o aumento no teor da argila organofílica promove a diminuição gradual da temperatura. Isto é, a presença da argila promove o aumento na estabilidade térmica da composição EVA/Cloisite-AM 1,5, ao passo que, quando é aumentado a quantidade no polímero, este se torna mais susceptível à temperatura. O comportamento térmico apresentado pela composição EVA/Cloisite-AM 4,5d pode ser discutido conforme o resultado apresentado na discussão de difração de raios X (FIGURA 75). A ausência do pico de difração referente ao espaçamento basal da argila não é um comportamento esperado para uma composição com teor de argila relativamente alto, devido à diminuição da capacidade de homogeneização durante o processo de mistura, logo, promovendo a formação de aglomerado e desta maneira, a estabilidade térmica do material possivelmente seria afetada.

TABELA 22 – VALORES DE TEMPERATURA E PORCENTAGEM DE PERDA DE MASSA OBTIDO POR TERMOGRAVIMETRIA PARA AS COMPOSIÇÕES DE EVA/CLOISITE, EVA/ CLOISITE-CT E EVA/ CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA

AMOSTRAS	1º ESTÁGIO DE PERDA				2º ESTÁGIO DE PERDA			
	$T_{onset}^{1^\circ}$	$T_{max}^{1^\circ}$	$T_{endset}^{1^\circ}$	%	$T_{onset}^{2^\circ}$	$T_{max}^{2^\circ}$	$T_{endset}^{2^\circ}$	%
	(ºC)				(ºC)			
EVA	241,5	358,3	398,7	13,28	398,7	481,0	523,6	86,37
Cloisite 1,5d	271,8	366,1	413,8	13,69	413,8	493,3	538,9	86,31
Cloisite 3,0d	295,2	370,5	415,7	13,47	415,7	487,9	538,0	86,30
Cloisite 4,5d	296,6	370,5	424,0	14,04	424,0	492,3	538,5	83,38
Cloisite-CT 1,5d	291,8	372,5	423,9	13,69	423,9	488,9	539,0	85,40
Cloisite-CT 3,0d	292,3	373,5	411,3	15,22	411,3	485,0	538,5	82,69
Cloisite-CT 4,5d	267,5	370,2	413,8	13,70	413,8	486,9	536,1	83,59
Cloisite-AM 1,5d	281,1	372,5	415,7	17,30	415,7	477,0	546,5	81,79
Cloisite-AM 3,0d	259,7	366,1	415,7	19,16	415,7	477,7	545,3	80,05
Cloisite-AM 4,5d	257,7	368,6	417,7	17,30	417,7	478,7	547,7	80,12

FONTE: O autor (2014)

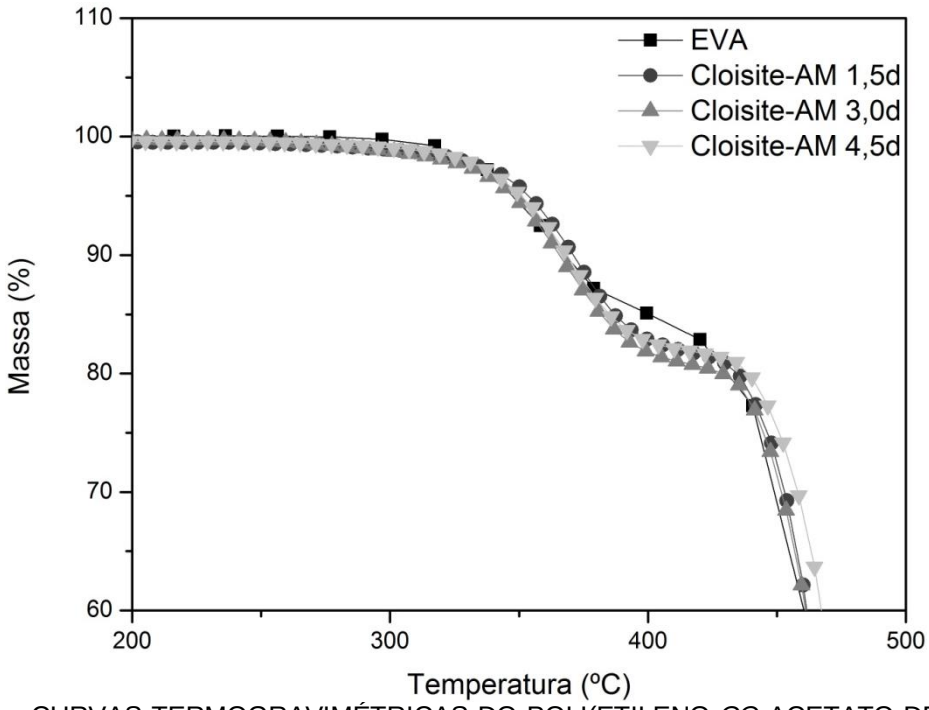


FIGURA 94 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM PROCESSADO EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA. REGIÃO DE 200 A 500ºC. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC
FONTE: O autor (2014)

Assim como nas composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM, todas as composições EVA/Cloisite não apresentam mudança no perfil da temperatura de degradação do segundo estágio.

6.4.5 Ensaio mecânico de tração

Na TABELA 23 estão os valores dos parâmetros mecânicos referente às composições EVA/Vulgel, EVA/Vulgel-CT e EVA/Vulgel-AM obtidas em extrusora dupla rosca.

TABELA 23 – PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/VULGEL, EVA/VULGEL-CT e EVA/VULGEL-AM PROCESSADAS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA

COMPOSIÇÕES	MÓDULO DE ELASTICIDADE (*E*) (MPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPa)	ALONGAMENTO (%)
EVA	7,3 ± 0,4	8,0 ± 0,1	388,5 ± 12,1
Vulgel 1,5d	6,4 ± 0,3	8,2 ± 0,1	515,6 ± 24,0
Vulgel 3,0d	6,7 ± 0,3	8,2 ± 0,2	488,9 ± 20,5
Vulgel 4,5d	6,2 ± 0,2	8,3 ± 0,1	538,1 ± 17,5
Vulgel-CT 1,5d	7,2 ± 0,2	8,7 ± 0,1	469,4 ± 14,2
Vulgel-CT 3,0d	6,8 ± 0,2	8,4 ± 0,1	493,4 ± 25,4
Vulgel-CT 4,5d	6,3 ± 0,3	8,3 ± 0,1	528,3 ± 31,3
Vulgel-AM 1,5d	6,8 ± 0,2	8,5 ± 0,1	486,5 ± 15,5
Vulgel-AM 3,0d	6,8 ± 0,1	8,4 ± 0,1	489,0 ± 23,0
Vulgel-AM 4,5d	6,4 ± 0,2	8,4 ± 0,2	530,5 ± 16,0

FONTE: O autor (2014)

Verifica-se que nestas composições a presença da bentonita Vulgel e das argilas organofílicas, Vulgel-CT e Vulgel-AM, promoveu a diminuição no valor do módulo de elasticidade e o aumento no alongamento. As propriedades mecânicas de nanocompósitos polímero-argila estão associadas ao grau de esfoliação e de dispersão das lamelas da argila no polímero. Assim, uma boa dispersão destas lamelas atua de forma a aumentar a resistência à tração e o módulo de elasticidade quando comparado ao polímero puro (TJONG, 2006).

No caso das composições EVA/Vulgel, não há nenhuma melhora em termos de módulo de elasticidade e a resistência à tração aumentou em relação ao EVA. Este efeito está relacionado à pouca interação entre a bentonita natural e o polímero, pois não há a presença do modificador que atua aumentando o espaçamento basal da bentonita, além de promover a interação entre o polímero-argila. Segundo os estudos Peeterbroeck e colaboradores (2005), este comportamento é tipicamente esperado em compósitos contendo bentonitas naturais, isto é, sem modificadores. Os parâmetros mecânicos de tração

contradizem os resultados de DRX apresentado no item 6.4.2, que sugere a predisposição da intercalação do polímero na região interlamelar, verificada pelo aumento na distância interplanar basal (d_{001}) da bentonita, isto é, a interação entre o polímero e a argila.

Para as composições de EVA contendo a argila organofílica Vulgel-CT, os valores de *E* e da resistência à tração são maiores na composição contendo menor quantidade da argila organofílica, quando se compara este grupo de amostras. A tendência do aumento na resistência à tração em quantidades menores da argila organofílica indica que, o efeito de reforço foi alcançado devido à melhor dispersão da argila no polímero, logo, favorecendo a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Com base nos resultados de DRX, as composições EVA/Vulgel-CT 3,0d e EVA/Vulgel-CT 4,5d apresentam um pico referente a distância interplanar basal da argila organofílica, evidenciando a presença de possíveis aglomerados da argila organofílica, ou seja, a dispersão desta no polímero pouco eficiente. Ainda, verifica-se entre as composições que o alongamento tem o comportamento inverso ao *E* e a resistência à tração em virtude do efeito de reforço estabelecido em teores menores de argila.

O comportamento mecânico de tração das composições EVA/Vulgel-AM apresentou similaridade aos da EVA/Vulgel-CT. Esta conduta é esperada devido à utilização de argilas organofílicas. O tratamento das bentonitas naturais com surfactantes permite a compatibilização do polímero de caráter mais hidrofóbico com as bentonitas mais hidrofílicas. Observa-se neste caso que os valores de *E* são menores comparado ao EVA, contudo, os valores na resistência à tração são superiores. Isto demonstrou o efeito de reforço promovido pela argila Vulgel-AM ao polímero. A composição EVA/Vulgel-AM 1,5d indica um comportamento mecânico de tração com maior efeito de reforço, sendo confirmado com os resultados de DRX e MET, em que não há evidências de aglomerados, logo, sugere-se uma estrutura intercalada ou esfoliada.

Segundo alguns autores são fundamentais a escolha adequada de um sistema de mistura e os parâmetros de processamento para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila compatíveis (DENNIS *et al*., 2001; ARORA, CHOUDHARY e SHARMA, 2011; HEJAZI, SEYFI e SADEGHI, 2011). A preparação destes nanocompósitos segue o mecanismo de esfoliação das lamelas da argila no polímero, através da desagregação dos aglomerados formados pela sobreposição

das lamelas, reduzindo o tamanho. Este processo é regido pela intensidade do cisalhamento e pela intercalação por meio da difusão das cadeias do polímero nas galerias da argila, intensificado pela afinidade física e química entre o polímero e a superfície da argila (BORSE e KAMAL, 2009). Desta maneira, Gianelli e colaboradores (2004) investigaram o efeito nas condições de processamento a fim de obter nanocompósitos de EVA-MMT e confirmaram que houve maior esfoliação da argila utilizando o processamento com extrusora dupla rosca ou invés de monorrosca com misturador intensivo.

Na TABELA 24 estão os valores dos parâmetros mecânicos, módulo de elasticidade (*E*), alongamento e resistência à tração na ruptura, das composições EVA/Cloisite, EVA/Cloisite-CT e EVA/Cloisite-AM.

TABELA 24 – PARÂMETROS MECÂNICOS DAS COMPOSIÇÕES EVA/CLOISITE, EVA/ CLOISITE-CT e EVA/CLOISITE-AM PROCESSADOS EM EXTRUSORA DUPLA ROSCA

COMPOSIÇÕES	MÓDULO DE ELASTICIDADE (*E*) (MPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA (MPa)	ALONGAMENTO (%)
EVA	7,3 ± 0,4	8,0 ± 0,1	388,5 ± 12,1
Cloisite 1,5d	7,0 ± 0,2	8,4 ± 0,1	479,1 ± 22,4
Cloisite 3,0d	6,8 ± 0,3	8,3 ± 0,2	488,2 ± 23,0
Cloisite 4,5d	6,4 ± 0,3	8,3 ± 0,1	528,4 ± 21,9
Cloisite-CT 1,5d	6,7 ± 0,2	8,4 ± 0,2	492,9 ± 17,9
Cloisite-CT 3,0d	6,6 ± 0,2	8,3 ± 0,2	506,1 ± 21,6
Cloisite-CT 4,5d	6,4 ± 0,4	8,2 ± 0,1	520,9 ± 37,2
Cloisite-AM 1,5d	6,6 ± 0,2	8,1 ± 0,3	453,6 ± 6,8
Cloisite-AM 3,0d	6,5 ± 0,1	8,2 ± 0,2	481,5 ± 8,9
Cloisite-AM 4,5d	6,5 ± 0,2	8,2 ± 0,2	509,2 ± 15,9

FONTE: O autor (2014)

Verifica-se que nestas composições a presença da bentonita Cloisite e das argilas organofílicas, Cloisite-CT e Cloisite-AM, não promove um aumento no valor do módulo de elasticidade. As composições EVA/Cloisite demonstram o mesmo comportamento apresentado pelas composições contendo a Vulgel. Verifica-se a diminuição do valor de *E* e o aumento na resistência à tração em função do aumento no teor da Cloisite. Este caso deve-se à forma natural da bentonita, conferindo menor interação entre polímero-argila, talvez pela maior presença de argila na forma de aglomerados. Este fato pode ser confirmado pelo perfil dos difratogramas de DRX, em que o aumento no teor da argila organofílica promove o aparecimento do pico de difração em torno de 7,0º em 2θ, correspondente à distância interplanar basal da argila, indicando a presença de argila na forma de aglomerados. Mesmo a

composição EVA/Cloisite 4,5d não apresentando uma melhora significativa no comportamento mecânico de tração, a estabilidade térmica (item 6.4.4, p. 161) não diminuiu em relação ao EVA, indicando que não ocorreu perda de propriedade mecânica devido a processos termodegradativos.

As composições de EVA contendo a argila organofílica Cloisite-CT apresentam valores de *E* e de resistência à tração próximos das composições contendo a Cloisite. Diante destes resultados, esperava-se que houvesse uma alteração nos valores devido à argila ser modificada com o surfactante CT. Verifica-se que o aumento no teor da argila organofílica diminui a resistência à tração, comportamento confirmado pelos resultados de DRX que sugere a presença de aglomerados de argila.

As composições de EVA/Cloisite-AM apresentam valores menores de *E* e semelhantes de resistência à tração quando comparados ao EVA, assim como, mostrados pelas composições contendo a Cloisite e a Cloisite-CT. Sabe-se que a presença do modificador auxilia na interação polímero-argila, pois este atua afastando as lamelas da argila, logo, diminuindo a atração entre elas, o que favorece durante o processamento pelo método do estado fundido do polímero. Em especial, a melhoria nos parâmetros mecânicos de tração das composições EVA/Cloisite-AM, possivelmente é em função da interação entre as partes.

Os resultados das propriedades mecânicas de tração das composições preparadas em extrusora dupla rosca, apresentam características que apontam a influência do tipo de bentonita e o tipo da argila organofílica no parâmetro de resistência à tração. A quantidade destes materiais no polímero também interfere no comportamento mecânico.

6.4.6 Permeação a vapor d'água

O valor de TPVA foi calculado para as composições Vulgel 1,5d, Vulgel-CT 1,5d, Vulgel-AM 1,5d e para o EVA.

Por meio da regressão linear obtiveram-se os valores de G/t através do coeficiente angular da reta (APÊNDICE). Comparando os valores de TPVA do polímero com os das composições, verificou-se os dois efeitos possíveis sobre este parâmetro, a diminuição do valor nas composições Vulgel 1,5d e Vulgel-AM 1,5d e o aumento na Vulgel-CT 1,5d. Desta forma, não foi possível diferenciar os resultados pelo tipo argila, ou seja, entre argilas organofílicas e a bentonita natural.

Mas, o efeito da adição da bentonita e das argilas organofílicas pôde ser analisado. O efeito das diferenças de espessuras das composições foi eliminado a partir do cálculo do coeficiente de permeabilidade (P). Os valores de P para a Vulgel 1,5d e Vulgel-AM 1,5d foram menores comparado ao EVA, demonstrando que a presença destas duas espécies diminui a permeabilidade à vapor d'água, porém a primeira apresentou um percentual de redução de permeabilidade maior, 40%. Esse comportamento está de acordo com os resultados relatados na literatura, pois pode justificar o aumento pela tortuosidade, isto é, a presença das argilas organofílicas pode dificultar a passagem do vapor de forma a se tornar uma barreira física (LU e MAI, 2007; MORELLI e RUVOLO, 2010).

TABELA 25 – VALORES DOS PARÂMETROS DO ENSAIO DE PERMEAÇÃO

COMPOSIÇÃO	ÁREA (10^{-3} m^2)	G/t (10^{-4} $g.h^{-1}$)	ESPESSURA (10^{-4} m)	TPVA ($g.m^{-2}.h^{-1}$)	P ($g.m^{-1}.h^{-1}.Pa^{-1}$)	REDUÇÃO P (%)
EVA	1,26	2,99	1,33	$2,37 . 10^{-1}$	$1,02 . 10^{-8}$	-
Vulgel 1,5d	1,26	1,89	1,26	$1,50 . 10^{-1}$	$6,13 . 10^{-9}$	40
Vulgel-CT 1,5d	1,26	3,11	1,27	$2,47 . 10^{-1}$	$1,02 . 10^{-8}$	0
Vulgel-AM 1,5d	1,26	1,96	1,29	$1,55 . 10^{-1}$	$6,48 . 10^{-9}$	36

FONTE: O autor (2014)

A composição Vulgel-CT 1,5d apresentou valor do P igual ao do EVA, indicando que a permeabilidade do polímero não foi alterada. Contudo, este comportamento pode ser correlacionado as demais propriedades investigadas anteriormente neste trabalho, ou seja, o difratograma indica a presença de

aglomerados da argila, logo, demonstra que não há uma efetiva dispersão das lamelas no polímero e, portanto, não atua como um nanocompósito.

6.5 CONCLUSÃO PARCIAL

As misturas do poli(etileno-*co*-acetato de vinila) com as bentonitas Vulgel e Cloisite e as argilas organofílicas com dois diferentes modificadores foram preparadas utilizando uma extrusora dupla rosca e, posteriormente, moldados pelo método de injeção. A metodologia e os parâmetros utilizados nos equipamentos foram todos iguais, demonstrando, em geral, a uniformidade nas condições de preparo de todas as composições, indiferente da origem e da quantidade da bentonita, a presença ou não do modificador orgânico ou da argila organofílica.

Pela análise visual, as composições foram avaliadas qualitativamente e mostraram uniformidade quanto à distribuição das bentonitas e das argilas organofílicas no polímero. Contudo, a coloração variou significativamente e foi dependente da presença de uma bentonita natural e das argilas organofílicas, além do teor adicionado. A alteração na coloração das composições foi intensificada pelo aumento no teor, além de estar mais pronunciada nas composições contendo a bentonita Vulgel. Neste caso, a presença da bentonita natural pode estar atuando como sítio ativo no processo de degradação do polímero. Em consideração as composições contendo as argilas organofílicas, provavelmente este processo tenha ocorrido em menor grau, uma vez que a coloração foi menos alterada.

Os corpos de prova injetados apresentaram morfologia que podem indicar uma tendência à intercalação do polímero à bentonita e a argila organofílica, como no caso da EVA/Vulgel e EVA/Cloisite e da EVA/Vulgel-AM. Em contraste, as composições contendo o modificador CT sugerem estruturas de microcompósitos, devido à presença de frações da argila organofílica na forma de tactóides, observado pela presença dos picos relativamente bem intensos do plano cristalográfico (001) da MMT. O aumento no grau de cristalinidade foi afetado pela maior quantidade de argila no polímero devido ao aumento relativo de núcleos para a formação dos cristalitos.

Pelas imagens de MET observaram-se aglomerados da bentonita e a ausência de regiões com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas nas composições EVA/Vulgel. Este comportamento foi modificado nas composições EVA/Vulgel-AM e EVA/Vulgel-CT, em que verifica-se uma indução da formação de uma estrutura mais intercalada, contudo, não demonstrado pelos resultados de DRX.

Em relação ao comportamento térmico, entre as composições EVA/Vulgel há dois efeitos atuando no polímero, um promovendo o aumento na cristalinidade associado ao aumento na interação da bentonita com as cadeias do polímero e aumentando o valor da T_g e o outro, a presença da Vulgel pode estar atuando como um obstáculo físico retardando o processo de cristalização. Entre as composições contendo as argilas organofílicas notaram-se semelhanças no perfil das curvas de DSC.

Em geral, todas as composições apresentam a temperatura inicial e a temperatura máxima de perda de massa dentro do intervalo citado na literatura e acima do valor obtido pelo EVA. Este comportamento evidenciou que a presença da bentonita e das argilas organofílicas, independente do teor ou do modificador utilizado na bentonita, não altera significativamente a estabilidade térmica do polímero, embora verificam-se diferenças quanto a estes parâmetros em função da origem e do teor da argila.

Os resultados mecânicos de tração confirmam comportamentos que indicam o aumento da resistência à tração, assim como, composições em que há a diminuição em determinados parâmetros. Estes resultados podem ser relacionados às possíveis morfologias sugeridas através das micrografias de MET. Ainda, é possível verificar a diferença nos parâmetros mecânicos, principalmente nos valores de resistência à tração entre as bentonitas Vulgel e a Cloisite e entre as argilas organofílicas, seja entre as de mesmo modificador ou comparando-os.

Em relação ao teste de permeabilidade, foi possível distinguir as composições Vulgel 1,5d e Vulgel-AM 1,5d do polímero puro, devido à redução do valor do coeficiente de permeabilidade de 40 e 36%, respectivamente, indicando o efeito de barreira a vapor d'água, conforme esperado à nanocompósitos poliméricos.

Os resultados obtidos pelas análises das composições processadas em extrusora dupla rosca foram importantes, pois demonstraram ou diferenças comportamentais em função do teor da bentonita ou da argila organofílica e do tipo do modificador, e por fim, permitiram a melhor compreensão da influência das argilas organofílicas sobre o poli(etileno-*co*-acetato de vinila).

6.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE MONORROSCA E DUPLA ROSCA

A comparação entre os dois procedimentos adotados para a preparação das misturas de EVA com as bentonitas e/ou argilas organofílicas, monorrosca e dupla rosca, permitiu identificar algumas características que diferem uma técnica da outra.

O aspecto visual demonstra a intensificação da coloração em todas as composições preparadas em monorrosca quando comparada com as preparadas em dupla rosca. Este comportamento pode ser decorrente do efeito da degradação mais acentuada no primeiro caso, devido às condições de pré mistura no homogeneizador intensivo.

A morfologia das composições de ambos os procedimentos apresentaram indicativos de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Nas composições contendo o modificador CT verificou a presença de expressivas frações da argila na forma de aglomerados, fato observado nas micrografias de MET e no caso das composições preparadas em monorrosca os difratogramas indicaram a presença de picos relativamente intensos, referente ao argilomineral. De modo geral, a morfologia não apresentou diferenças ao adotar diferentes procedimentos de misturas.

A estabilidade térmica apresentou valores dentro do intervalo citado na literatura e acima dos valores do polímero para as composições obtidas em dupla rosca. Verificou-se a independência do teor ou do modificador utilizado na bentonita na estabilidade térmica das composições. Ao contrário das composições em monorrosca, a presença da bentonita Vulgel reduziu a temperatura inicial do primeiro estágio de perda de massa indicando a diminuição na estabilidade térmica, sendo que, este fato pode ser associado à coloração mais escura observada nos corpos de prova. Houve diferença quanto aos valores de temperatura das etapas de degradação das composições com as argilas modificadas com AM e CT. A estabilidade térmica das composições contendo o CT foi reduzida quando comparada com as composições equivalentes contendo o AM.

Os resultados mecânicos de tração demonstraram comportamentos diferentes entre as composições obtidas em mono e dupla rosca. As composições preparadas em monorrosca demonstraram a influência do tipo de bentonita utilizada, pois valores de *E* aumentaram nas composições EVA/Cloisite e diminuíram nas composições EVA/Vulgel em função do teor no polímero e quando comparado com

o EVA. Para estas mesmas composições, porém processadas em dupla rosca, o efeito da redução no *E* foi verificada em ambas as bentonitas. Para as composições contendo a argila organofílica Vulgel-AM, em monorrosca, estas apresentaram um perfil semelhante às composições EVA/Vulgel-CT, no entanto, destacou-se a EVA/Vulgel-AM 3,0 pelo aumento no *E* e na resistência a tração. A composição EVA/Vulgel-AM 1,5d, em dupla rosca, indicou maior efeito de reforço sugerindo a presença de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas.

7 CONCLUSÃO DO TRABALHO

Diante dos resultados obtidos, observou-se a importância dos vários fatores na preparação das composições, a fim de buscar estruturas intercaladas e/ou esfoliadas das argilas no polímero. A influência destes fatores foi determinante para distinguir as composições preparadas na extrusora monorrosca e dupla rosca, por exemplo, pelo aspecto visual.

A escolha da utilização da Vulgel CN45 e da Cloisite® Na e ainda, dos modificadores AMS-32™ e CTAB, para obtenção final de composições com o EVA, ajudou a compreender melhor as alternativas de materiais com finalidade na aplicação industrial. Neste quesito, a disponibilidade comercial, os custos da matéria prima e do processo fizeram parte da elaboração do contexto, mesmo não mencionado ao longo do trabalho.

Assim, a proposta de preparar um material com finalidade a barreira a vapor d'água, visando aplicação em embalagens alimentícias foi conseguido, a partir de um filme de poli(etileno-*co*-acetato de vinila) contendo uma argila organofílica isento de sal de amônio.

Finalmente, a composição EVA/Vulgel-AM 1,5d apresentou melhores propriedades e características satisfatórias, tornando-a uma alternativa relevante para a área de estudo.

REFERÊNCIAS

ADAME, D.; BEALL, G. W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 545-552, 2009.

ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H. Polymer nanocomposites characterization by microscopy. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 49, p. 141–180, 2009.

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

ALLEN, R. D.; NEWMAN, S. T.; MITCHELL, S. R.; TEMPLE, R. I.; JONES, C. L.; BOER, C. R.; DULIO, S. Design of experiments for the qualification of EVA expansion characteristics. **Robotics and Computer-Integrated Manufacturing**, v. 21, p. 412-420, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 837**: Standard test method for methylene blue index of clay. Pennsylvania: United States, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. Pennsylvania: United States, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96/96M**: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Pennsylvania: United States, 2013.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ARORA, A.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D. K. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 4, p. 843-857, 2011.

AVALOS, F.; ORTIZ, J. C.; ZITZUMBO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; VERDEJO, R.; ARROYO, M. Phosphonium salt intercalated montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 27-32, 2009.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, v. 20, n. 3, 2000.

BABAIENEJAD, M.; BAGHERI, R. Role of nanoclay distribution on morphology and mechanical behavior of rubber-modified polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 20, 2015.

BAKER, C.; SHAH, I.S.; HASANAIN, S.K. Magnetic behavior of iron and iron-oxide nanoparticles/polymer composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 280, n. 2-3, p. 412-418, 2004.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, n. 1-6, p. 1-3, 2001.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Amsterdã: Elsevier, 2006. 1 v.

BLOG DA PACK. Interatividade com o mercado de embalagem. **A Laticínios Porto Alegre lança linha de queijos fatiados**. Disponível em: < http://www.pack.com.br/blog/index.php/2013/08/07/a-laticinios-porto-alegre-lanca-linha-de-queijos-fatiados/>. Acesso em: 03/02/2015.

BLOG DO PLÁSTICO. Informação atualizada sobre a Indústria de Plásticos. **Empresa alemã desenvolve filme fabricado a partir de poliamida de base biológica da DSM**. Disponível em: <https://blogdoplastico.wordpress.com/2013/07/02/empresa-alema-desenvolve-filme-fabricado-a-partir-de-poliamida-de-base-biologica-da-dsm/>. Acesso em: 03/02/2015.

BORSE, N. K.; KAMAL, M. R. Estimation of stresses required for exfoliation of clay particles in polymer nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 4, 2009.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1999.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argilas organofílicas visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, 2009.

CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. **Applied Clay Science**, v. 40, p. 90-98, 2008.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CAMINO, G.; SGOBBI, R.; ZAOPO,A.; COLOMBIER, S.; SCELZA, C. Investigation of flame retardancy in EVA. Fire and Materials, v. 24, n. 2, p. 85-90, 2000.

CARLI, L. N.; BIANCHI, O.; MACHADO, G.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 932-937, 2013.

CHAUDHARY, D. S.; PRASAD, R.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 433, p. 187-195, 2005.

CHAVARRIA, F.; NAIRN, K.; WHITE, P.; HILL, A. J.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Morphology and properties of nanocomposites from organoclays with reduced cation exchange capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 2910-2924, 2007.

CHO, Y. G.; KAMAL, M. R. Estimation of stress for separation of two platelets. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, 2004.

CIPIRIANO, B. H.; KASHIWAGI, T.; RAGHAVAN, S. R.; YANG, Y.; GRULKE, E. A.; YAMAMOTO, K.; SHIELDS, J. R.; DOUGLAS, J. F. Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 6086-6096, 2007.

CLEM, A. G.; DOEHLER, R. W. Industrial applications of bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 10, n. 1, p. 272-283, 1961.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P.S; SANTOS, H. S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COLONNA, S.; CUTTICA, F.; FRACHE, A. Aging of EVA/organically modified clay: Effect on dispersion, distribution and combustion behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 107, p. 184-187, 2014.

COSTACHE, M. C.; JIANG, D. D.; WILKIE, C. A. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 6947-6958, 2005.

CUI, L.; KHRAMOV, D. M.; BIELAWSKI, C. W.; HUNTER, D. L.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer**, v. 49, p. 3751-3761, 2008.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DELBEM, M. F.; VALERA, T. S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; DEMARQUETTE, N. R. Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 309-315, 2010.

DELLA-LUCIA, S. M.; MINIM, V. P. R.; SILVA, C. H. O.; MINIM, L. A. Fatores da embalagem de café orgânico torrado e moído na intenção de compra do consumidor. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 485-491, 2007.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

DE PAOLI, M-A. **Degradação e estabilização de polímeros**, São Paulo: Artliber Editora, 2008, p. 16-22.

DI VENTRA, M.; EVOY, S.; JR., J. R. H. **Introduction to nanoscale science and technology**, Kluwer Academic Publishers, 2004.

DUCHET-RUMEAU, J.; LIVI, S.; PHAM, T. N.; GERARD, J. F. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 424-433, 2010.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 1-24, 2011.

EMBALAGEM SUSTENTÁVEL. **Embalagens metalizadas flexíveis**. Disponível em: < http://embalagemsustentavel.com.br/2012/06/18/embalagens-metalizadas-i/>. Acesso em: 03/02/2015.

EVA FILMS. Disponível em: < http://www.evafilm.org/index.html>. Acesso em: 03/02/2015.

EVERTIS. **Packaging Solutions**. Disponível em: < http://www.evertis.com/pt/evertis_products_high_barrier_solution>. Acesso em: 03/02/2015.

FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Uso da difração de raios X para controle do processo de organofilização. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 1, p. 28-36, 2006.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FLOODY, M. C.; THENG, B. K. G.; REYES, P.; MORA, M. L. Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. **Clay Minerals**, v. 44, p. 161-176, 2009.

FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nylon-6 Nanocomposites from alkylammonium-modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1793-1798, 2004.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5915-5933, 2002.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 24, p. 7545-7556, 2003.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of Clay minerals: II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994-1006, 1953.

FRANCO-URQUIZA, E. A.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; VELÁZQUEZ-INFANTE, J. C.; SANTANA, O.; BENASAT, A. M.; MASPOCH, M. L. Effect of the strain rate and drawing temperature on the mechanical behavior of EVOH and EVOH Composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 32, p. E287-E296, 2013.

GAO, F. Clay/polymer composites: the story. **Materials Today**, v. 7, n. 11, p. 50-55, 2004.

GARCIA, E. E. C. **Nanocompósitos: Novas opções em materiais de embalagem**. Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.cetea.ital.sp.gov.br>. Acesso em: 29/01/2014.

GHEYSARI, D.; BEHJAT, A. The effect of high-energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 6, p. 1087-1093, 2002.

GIANELLI, W.; CAMINO, G.; DINTCHEVA, N. T.; VERSO, S.; MANTIA, F. P. EVA-Montmorillonite nanocomposites: effect of processing conditions. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, p. 238-244, 2004.

GIMÉNEZ, E.; LAGARÓN, J. M.; MASPOCH, MA. L.; CABEDO, L.; SAURA, J. J. Uniaxial tensile behavior and thermoforming characteristics of high barrier EVOH-based blends of interest in food packaging. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 598-608, 2004.

GONÇALVES, A. A.; PASSOS, M. G.; BIEDRZYCKI, A. Percepção do consumidor com relação à embalagem de alimentos: tendências. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, n. 3, p. 271-283, 2008.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais**... Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

GRANADO, A.; EGUIAZÁBAL, J. I. Poly(amino ether)/organoclay nanocomposites: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, 41239, 2014.

GRIM, R. E.; GUVEN, N. **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and uses**, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral. Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 255-256, 1995.

HASEGAWA, H. O. N.; KATO, M.; USUKI, A.; SATO, N. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry. **Polymer**, v. 44, p. 2933-2937, 2003.

HE, H.; DING, Z.; ZHU, J.; YUAN, P.; XI, Y.; YANG, D.; FROST, R. L. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v.53, n.3, p. 287-293, 2005.

HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 180-188, 2007.

HEJAZI, I.; SEYFI, J.; SADEGHI, G. M. M. Assessment of rheological and mechanical properties of nanostructured materials based on thermoplastic olefin blend and organoclay. **Materials & Design**, v. 32, n. 2, p. 649-655, 2011.

HENDERSON, A. M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: A general review, **IEEE Electrical insulation magazine**, v. 9, n. 1, 1993.

HU, Y.S.; PRATTIPATI, V.; MEHTA, S.; SCHIRALDI, D.A.; HILTNER, A.; BAER, E. Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2685-2698, 2005.

HU, Z.; HE, G.; LIU, Y.; DONG, C.; WU, X.; ZHAO, W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 75-76, p. 134-140, 2013.

IOTO INTERNATIONAL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. Bianca Iodice *et al.* **Processo de Obtenção de Nanoargila Modificada para a Produção de Nanocompósitos Poliméricos e Nanoargila Modificada**. PI1001312-1, 10 mar. 2010, 01 nov. 2011.

ISHAK, Z. A. M.; KUSMONO; CHOW, W. S.; TAKEICHI, R. Effect of organoclay modification on the mechanical, morphology, and thermal properties of injection molded polyamide 6/polypropylene/montmorillonite nanocomposite. In: Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, 2008, Salerno – Itália. *Proceedings*, 2008.

JEON, C.H.; RYU, S. H.; CHANG, Y-W. Preparation and characterization of ethylene vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocompósito. **Polymer International**, v. 52, n. 1, p. 153-157, 2003.

JOHANSSON, C.; CLEGG, F. Hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) and bentonite nanocomposites thereof: Barrier, mechanical, and aesthetic properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 13, p. 132-145, 2015.

JOSEPH, S.; FOCKE, W. W. Poly(ethylene-vinyl-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: mechanical, morphology, and thermal behavior. **Polymer Composites**, p. 252-258, 2011.

KALAMBUR, S. B.; RIZVI, S. S. H. Rapid report starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing. **Polymer International**, v. 53, p. 1413-1416, 2004.

KALKAR, A. K.; DESHPANDE, A. A. Kinetics of isothermal and non-isothermal crystallization of poly(butylene terephthalate)/liquid crystalline polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, p. 1597-1615, 2001.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1-7, 2004.

LANXESS. Energizing Chemistry. **For cables and artificial moons**. Disponível em: < http://webmagazine.lanxess.com/removable-without-remorse/for-cables-and-artificial-moons.html>. Acesso em: 03/02/2015.

LEAL, A. S. C.; ARAÚJO, C. J.; LIMA, A. G. B.; SILVA, S. M. L. Thermomechanical behavior of high performance epoxy/organoclay nanocomposites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1-6, 2014.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LEE, J-H.; JUNG, D.; HONG, C-E.; RHEE, K. Y.; ADVANI, S. G. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1996-2002, 2005.

LEE, J. W.; LIM, Y. T.; PARK, O. O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 45, n. 2, p. 191-198, 2000.

LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p. 410-415, 2004.

LEITE, I. F.; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 195-203, 2011.

LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J.R. Polymer/montmorillonite nanocomposites thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.

LI, X.; HA, C-S. Nanostructure of EVA/organoclay nanocomposites: Effects of kinds of organoclays and grafting of maleic anhydride onto EVA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 12, p. 1901-1909, 2003.

LIU, Z.; CHEN, K.; YAN, D. Crystallization, morphology, and dynamic mechanical properties of poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 12, p. 2359-2366, 2003.

LOGISMARKET. **O diretório industrial**. Disponível em: < http://www.logismarket.ind.br/nz-philpolymer/extrusora-mono-rosca-para-laboratorio/1774441968-4202097517-p.html>. Acesso em: 02/12/2014.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

LÓPEZ-RUBIO, A. Ethylene-vinyl alcohol (EVOH) copolymers. **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**, p. 261-284, 2011.

MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, K.; STRAWHECKER, L.; LU, B.; CHUNG, T. C. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3516-3523, 2001.

MANRICH, S. Introdução à estrutura e propriedades dos polímeros. In.___. **Processamento de termoplásticos. Rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.** São Paulo: Artliber Editora, 2005, p. 19-64.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. **Journal of Food Science**, v. 72, p. R39-R55, 2007.

McGRATTAN, B. J. Examining the decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymers using TG/GC/IR. **Applied Spectroscopy**, v. 48, n. 12, 1994.

MEHRABZADEH, M.; KAMAL, M. R. Melt processing of PA-66/Clay, HDPE/Clay and HDPE/PA-66/Clay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 6, p. 1152-1161, 2004.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A. Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 36-43, 2008.

MESTRINER, Fabio. Design de embalagem – curso básico. 2º. ed. São Paulo: Makron Books, 2002.

MOHAMADI, M.; GARMABI, H.; KESHAVARZI, F. Structural characterization of high-density polyethylene nanocomposites: effect of compatibilizer type and high aspect ratio organoclay platelets. **Polymer Bulletin**, v. 71, n. 10, p. 2709-2731, 2014.

MOKWENA, K. K.; TANG, J. Ethylene vinyl alcohol: A review of barrier properties for packaging shelf stable foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, p. 640-650, 2012.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr. **X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. New York: Oxford University Press, 2 ed., 1997.

MORELLI, F. C.; RUVOLO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 8, p. 1329-1338, 2003.

MORTLAND, M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation and structure. **Clay Minerals**, v. 16, p. 393-398, 1968.

LAGALY, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Minerals**, v. 16, p. 1-21, 1981.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

LU, C.; MAI, Y-W. Permeability modelling of polymer-layered silicate nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2895-2902, 2007.

NAMBIAR, S.; YEOW, J. T. W. Polymer-Composite materials for radiation protection. **Applied Materials and Interfaces**, v. 4, p. 5717-5726, 2012.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. A. P. L. V. Revisão: principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazil Journal of Food Technology**, v. 7, n. 2, p. 161-165, 2004.

OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KAWASUMI, M.; INAGAKI, S.; USUKI, A.; SUGIYAMA, S.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. **Composite material and process for manufacturing same**. U.S. Patent 4,739,007, 1988.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 194-200, 2007.

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

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

PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 288-294, 2005.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, 2007.

PISTOR, V.; LIZOT, A.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J. Influence of physical interaction between organoclay and poly(ethylene-co-vinyl acetate) matrix and effect of clay content on rheological melt state. **Polymer**, v. 51, p. 5165-5171, 2010.

PLÁSTICO. O portal da revista Plástico Moderno. **Filmes: setor se esforça para assegurar o desenvolvimento de embalagens com propriedades diferenciadas**. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/plastico/plastico/filmes-setor-esforca-assegurar-desenvolvimento-embalagens-propriedades-diferenciadas/>. Acesso em: 03/02/2015.

PRAHSARN, C.; ROUNGPAISAN, N.; SUWANNAMEK, N.; KLINSUKHON, W.; HAYASHI, H.; KAWASAKI, K.; EBINA, T. Influence of molecular structure of quaternary phosphonium salts on thai bentonite intercalation. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 1, p. 13-19, 2014.

PRAMANIK, M.; SRIVASTAVA, S. K.; SAMANTARAY, B. K.; BHOWMICK, A. K. EVA/Clay nanocomposite by solution blending: Effect of aluminosilicate layers on mechanical and thermal properties. **Macromolecular Research**, v. 11, n. 4, p. 260-266, 2003.

QIU, Z. Q.; BOXMAN, A.; CHOWDHRY, U. Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 5-6, p. 567-572, 2003.

QUEIROZ, D. D.; SOUZA, P. M. S.; BERTUCCI, J. E. S.; VIEIRA, A. F. M.; MORALES, A. R.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L. Influência das condições de mistura e dos teores de Acetato de Vinila e de argila nas propriedades de nanocompósitos de EVA/montmorilonita organofílica. **Polímeros,** v. 24, n. 5, p. 579-586, 2014.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RAY, S.; EASTEAL, A.; QUEK, S. Y.; CHEN, X. D. The potential use of polymer–clay nanocomposites in food packaging. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 4, art. 5, 2006.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging: Principles and practice**. Taylor & Francis Group, p. 28, 2013.

RODRIGUES, S. C. G.; CABRAL, S. B.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 21-28, 2009.

RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, M.; LIAUW, C. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; FONTAN, E. Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 e Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 154-164, 2006.

RUBAN, Y. J. V.; MON, S. G.; ROY, D. V. Chemical resistance/thermal and mechanical properties of unsaturated polyester-based nanocomposites. **Applied Nanoscience**, v. 4, n. 2, p. 233-240, 2014.

SÁNCHEZ-VALDES, S., ORONA-VILLARREAL, F., LOPEZ-QUINTANILLA, M., YAÑEZ-FLORES, I., DE VALLE, L. F. R. AND GUERRERO-SALAZAR, C. Performance of multilayer films using maleated linear low-density polyethylene blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 150-155, 1998.

SANDLER, J.; SHAFFER, M. S. P.; PRASSE, T.; BAUHOFER, W.; SCHULTE, K.; WINDLE, A.H. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5967-5971, 1999.

SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, C. M. P. Técnico em alimentos. Recife: EDUFRPE, 2011.

SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. 1 v.

SARIER, N.; ONDER, E.; ERSOY, S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: an easy intercalation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 371, p. 40-49, 2010.

SEFAPI. **Solução em EVA e rubber**. Disponível em: < http://sefapi.com.br/aplicacoes.php>. Acesso em: 03/02/2015.

SEYIDOGLU, T.; YILMAZER, U. Modification and characterization of bentonite with quaternary ammonium and phosphonium salts and its use in polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials,** p. 1-25, 2013.

SHAFIEE, M.; RAMAZANI, A. S. A. Investigation of barrier properties of poly(ethylene vinyl acetate)/organoclay nanocomposites films prepared by phase inversion method. **Macromolecular Symposia**, v. 264, p. 1-5, 2008.

SHI, Y.; KASHIWAGI, T.; WALTERS, R. N.; GILMAN, J. W.; LYON, R. E.; SOGAH, D. Y. Ethylene vinyl acetate/layered silicate nanocomposites prepared by a surfactant-free method: Enhanced flame retardant and mechanical properties. **Polymer**, v. 50, n. 15, p. 3478-3487, 2009.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1766-1782, 2011.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay modification by the use of organic cations. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 21-25, 2012.

SOUSA, L. C. F. S.; SOUSA, J. S.; BORGES, M. G. B.; MACHADO, A. V.; SILVA, M. J. S.; FERREIRA, R. T. F. V.; SALGADO, A. B. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico. **Agropecuária científica no Semiárido**, v. 8, n. 1, p. 19-27, 2012.

SOUZA, C. M. G.; TAVARES, M. I. B. High-resolution solid-state NMR and SEM study of the interaction behavior of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/poly(vinyl acetate) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 1, p. 116-124, 2002.

SUIN, S.; MAITI, S.; SHRIVASTAVA, N. K.; KHATUA, B. B. Mechanically improved and optically transparent polycarbonate/clay nanocomposites using phosphonium modified organoclay. **Materials and Design**, v. 54, p. 553-563, 2014.

SZÉP, A.; SZABÓ, A.; TÓTH, N.; ANNA, P.; MAROSI, G. Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene vinyl acetate copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 593-599, 2006.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXIERA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOMAS, P. S.; SREEKUMAR, P. A.; APREM, A. S.; THOMAS, S. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/calcium phosphate nanocomposites: Mechanical, gas permeability, and molecular transport properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1974-1983, 2011.

TIAN, Y.; YU, H.; WU, S.; JI, G.; SHEN, J. Study on the structure and properties of EVA/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 4301-4303, 2004.

TIWARI, R. R.; KHILAR, K. C.; NATARAJAN, U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 203-208, 2008.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v. 53, p. 73-197, 2006.

TJONG, S. C.; MENG, Y. Z. Impact-modified polypropylene-vermiculite nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 2332-2341, 2003a.

TJONG, S. C.; MENG, Y. Z. Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 1476–1484, 2003b.

TJONG, S. C.; MENG, Y. Z.; XU, Y. Structure and properties of polyamide-6/vermiculite nanocomposites prepared by direct melt compounding. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2860-2870, 2002.

UGEL, E.; GIULIANO, G.; MODESTI, M. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Clay Nanocomposites: Effect of clay nature and compatibilising agents on morphological thermal and mechanical properties. **Soft Nanoscience Letters**, v. 1, p. 105-119, 2011.

URRESTI, O.; GONZÁLEZ, A.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; IRUIN, J. J.; IRUSTA, L. Oxygen permeability through poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. **Journal of Membrane Science**, v. 373, p. 173-177, 2011.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VAN OSS, C. J.; GIESE, R. F. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p. 474-477, 1995.

VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; MIRALLES, L.; ORTIZ, S.; MASPOCH, M. L.; SÁNCHEZ-SOTO, M.; SANTANA, O. Poly(propylene)/PET/Undecyl ammonium montmorillonite nanocomposites. Synthesis and characterization. **Macromolecular Symposia**, v. 221, n. 1, p. 63-74, 2005.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W-P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4837-4845, 2002.

XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 113-123, 2009.

YAMAKI, S.B.; PRADO, E.A.; ATVARS, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 1811-1826, 2002.

YOO, Y.; SPENCER, M.W.; PAUL, D. R. Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 52, p. 180-190, 2011.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 453-461, 2003.

WANG, K.; CHEN, L.; WU, J.; TOH, M. L.; HE, C.; YEE, A. F. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms. **Macromolecules**, v. 38, p. 788-800, 2005.

WANG, L.; HE, X.; WILKIE, C. A. The utility of nanocomposites in fire retardancy. **Materials**, v. 3, p. 4580-4606, 2010.

WEAVER, C. E. **Clays, muds and shales. Developments in sedimentology**. Amsterdã: Elsevier, 1989. 44 v.

WILSON, R.; GEORGE, S. M.; MARIA, H. J.; PLIVELIC, T. S.; KUMAR S, A.; THOMAS, S. clay intercalation and its influence on the morphology and transport properties of EVA/clay nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 20002-20014, 2012.

WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985-2007, 2004.

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Thermal Behaviour of Poly(propylene) layered silicate nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 176-180, 2001a.

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 4501-4507, 2001b.

ZARAGOZA, M.V.; VARGAS, E.R.; RODRÍGUEZ, F.J.M.; MARTÍNEZ, B.M.H. Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP-EP/EVA/organoclay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1319-1325, 2006.

ZHANG, F.; SUNDARARAJ, U. Nanocomposites of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and organoclay prepared by twin-screw melt extrusion. **Polymer Composites**, v. 25, n. 5, p. 535-542, 2004.

ZHANG, G.; YAN, D. Crystallization kinetics and melting behavior of nylon 10,10 in nylon 10,10-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 9, p. 2181-2188, 2003.

ZHANG, M.; DING, P.; DU, L.; QU, B. Structural characterization and related properties of EVA/ZnAl-LDH nanocomposites prepared by melt and solution intercalation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 206-211, 2008.

ZHANG, W-A.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y-E. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7953-7961, 2003.

ZHANG, W-A.; FANG, Y-E. Enhancement of radiation-resistant effect in ethylene–vinyl acetate copolymers by the formation of ethylene–vinyl acetate copolymers/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 2532-2538, 2005.

ZHOU, Q.; FROST, R. L.; HE, H.; XI, Y.; ZBIK, M. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, n. 1, p. 24-37, 2007.

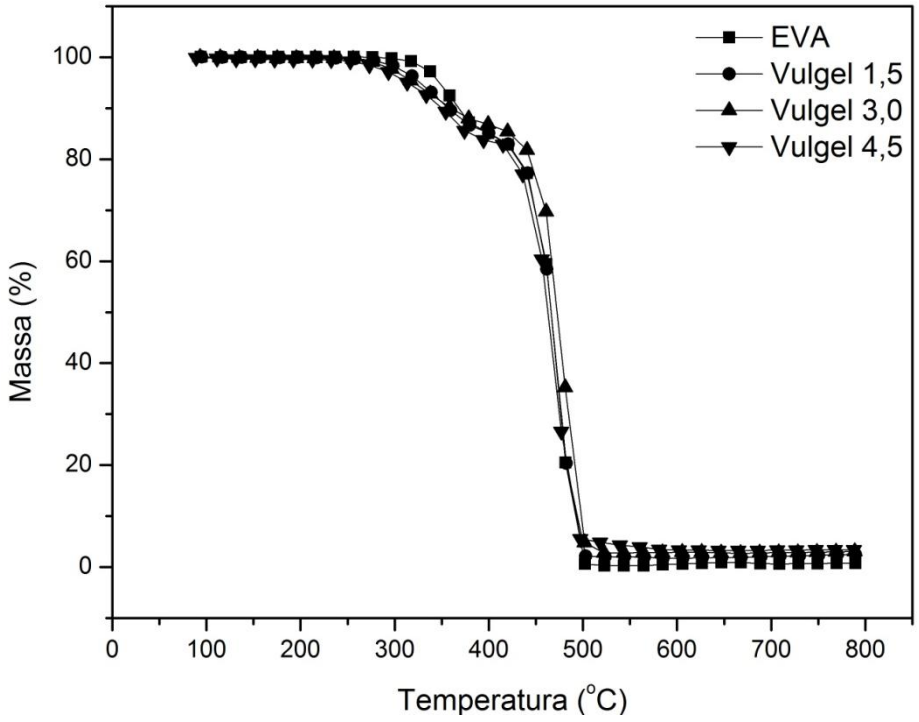
ZHU, J.; HE, H.; GUO, J.; YANG, D.; XIE, X. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA+ pillared montmorillonites. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, p. 368-372, 2003a.

ZHU, L., CHEN, B., TAO, S., CHIOU, C.T. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 4001-4006, 2003b.

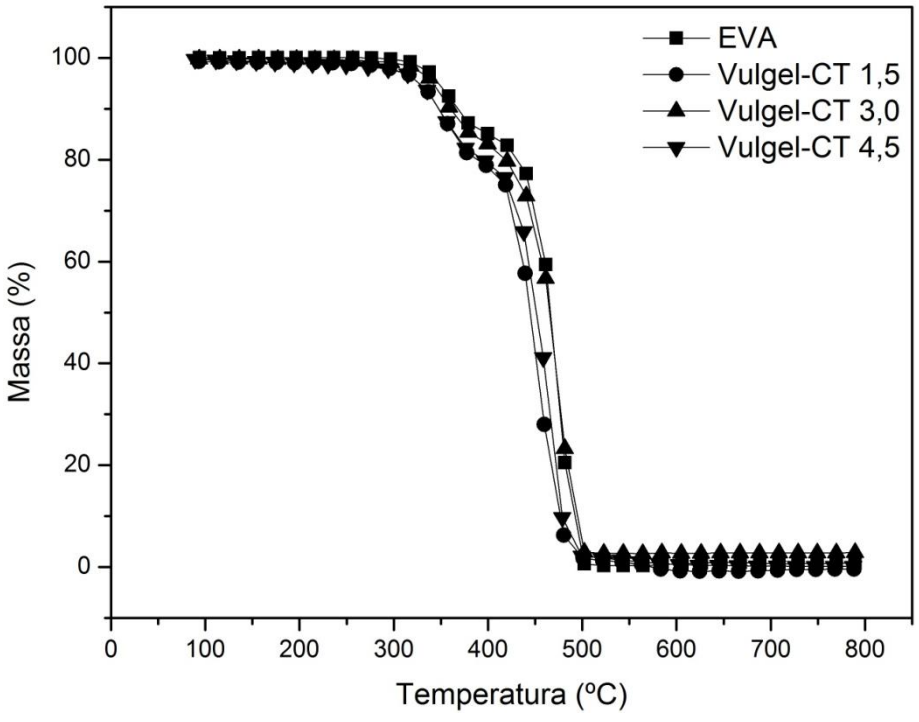
ZHU, R.; ZHU, L.; ZHU, J.; XU, L. Structure of cetyltrimethylammonium intercalated hydrobiotite. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 224-231, 2008.

APÊNDICES

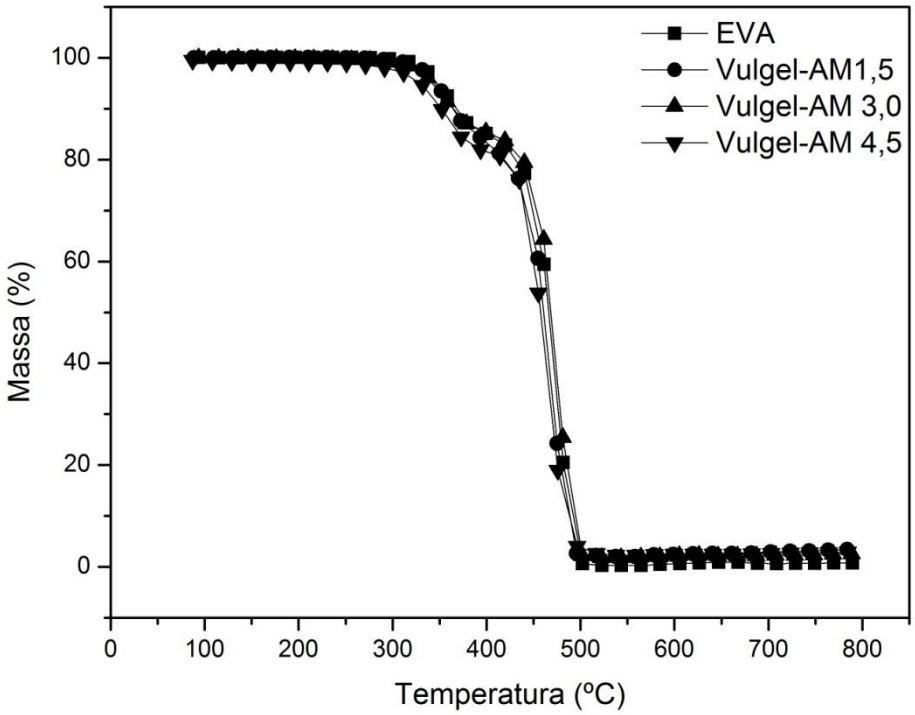
APÊNDICE 1 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



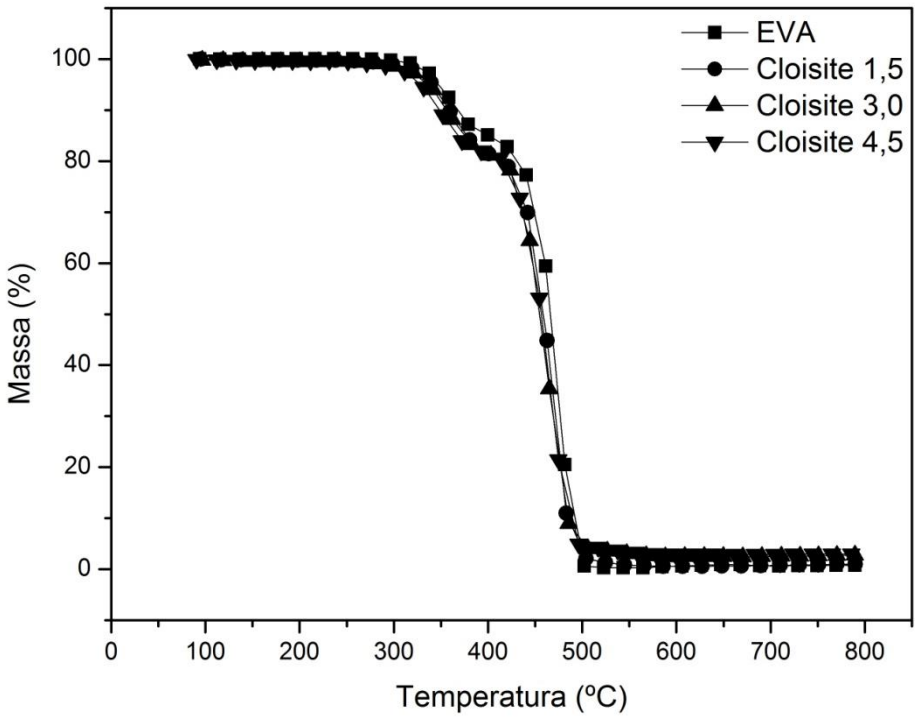
APÊNDICE 2 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



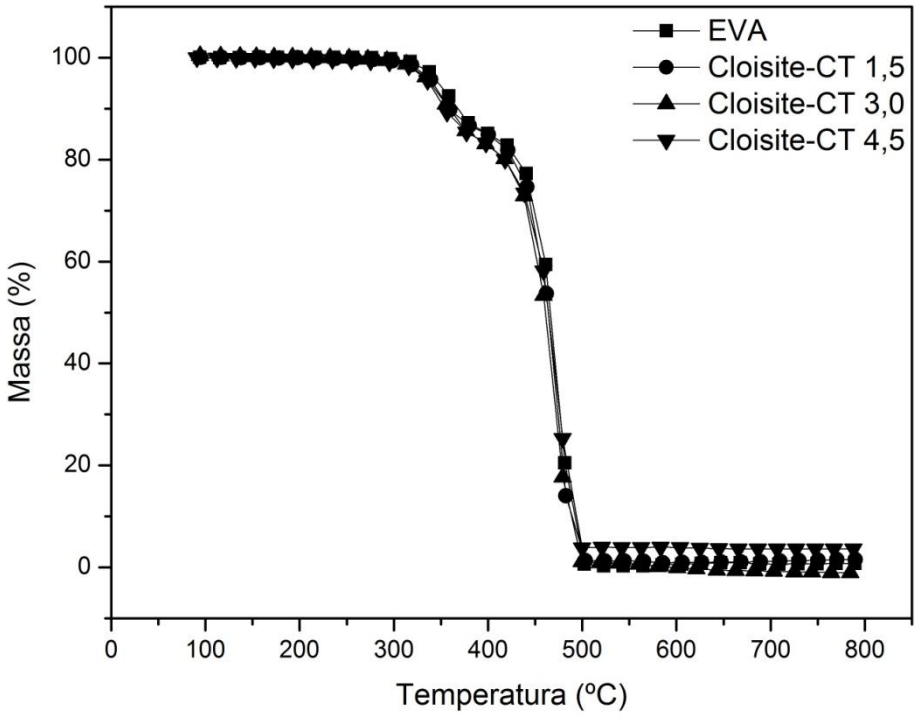
APÊNDICE 3 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



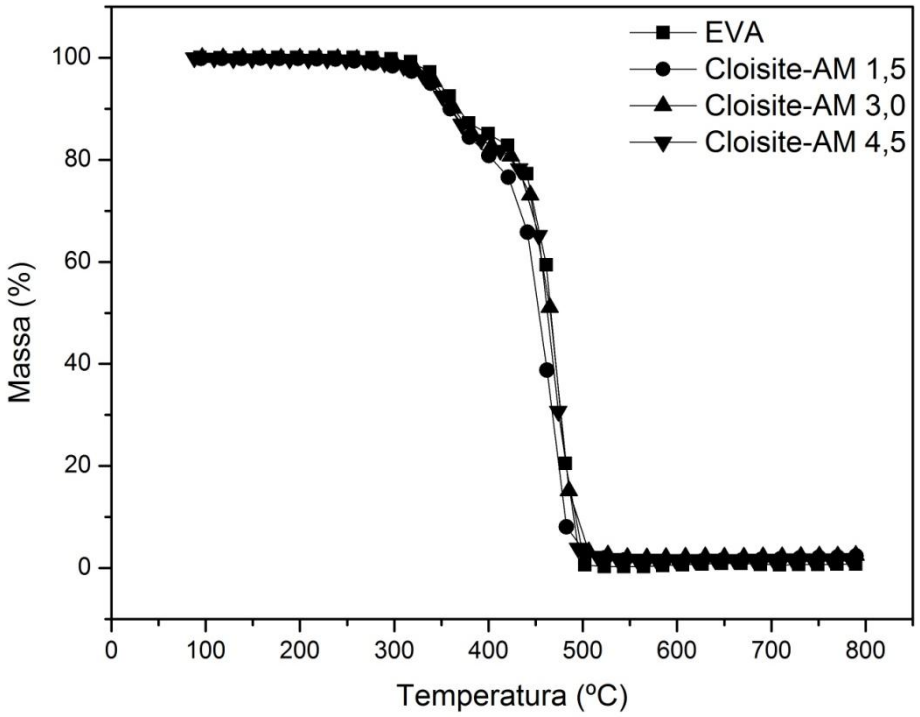
APÊNDICE 4 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



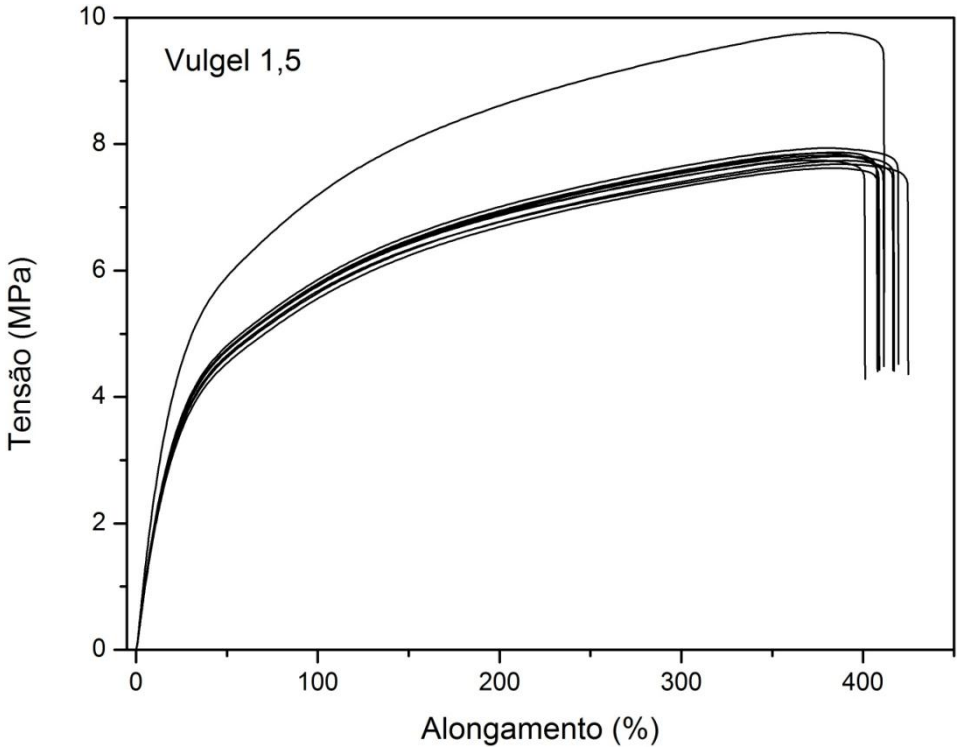
APÊNDICE 5 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



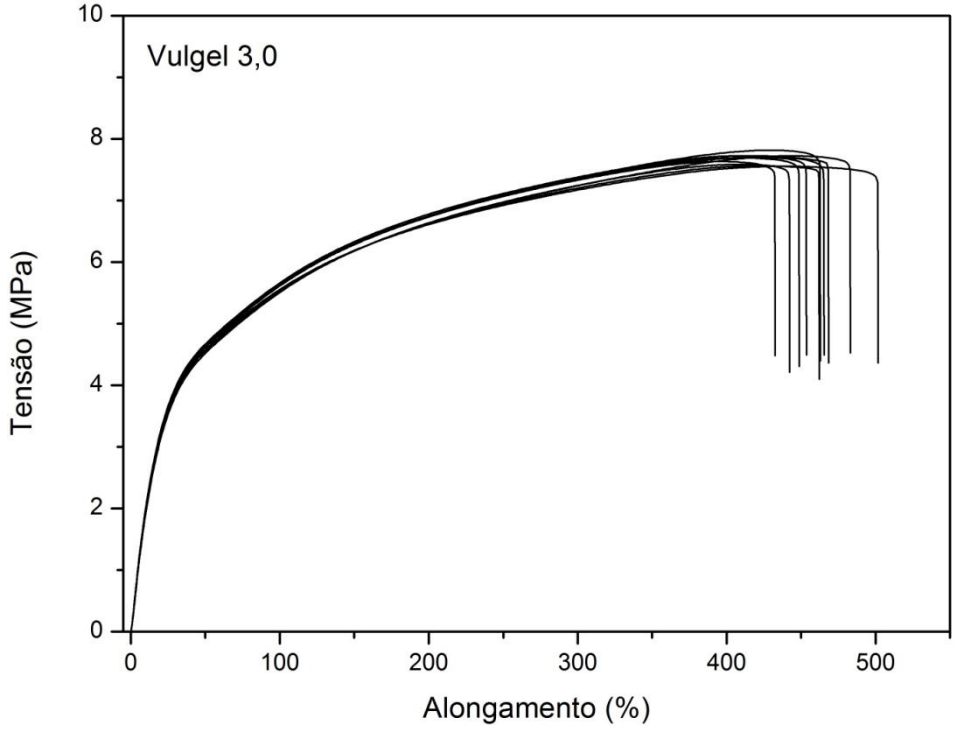
APÊNDICE 6 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM PROCESSADA EM MONORROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



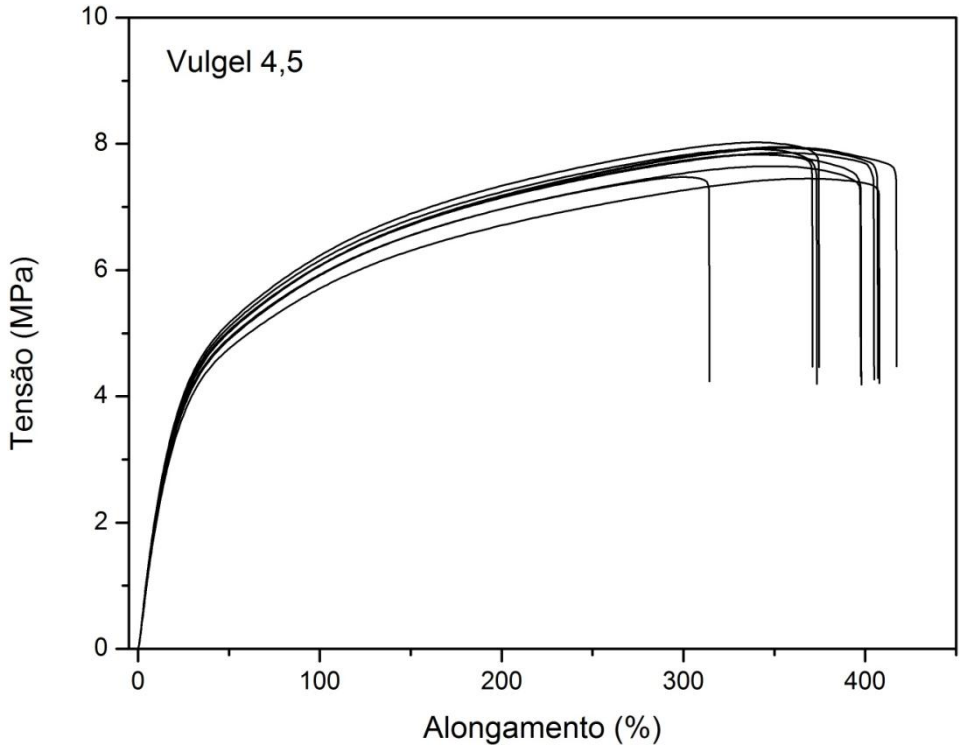
APÊNDICE 7 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL PROCESSADA EM MONORROSCA



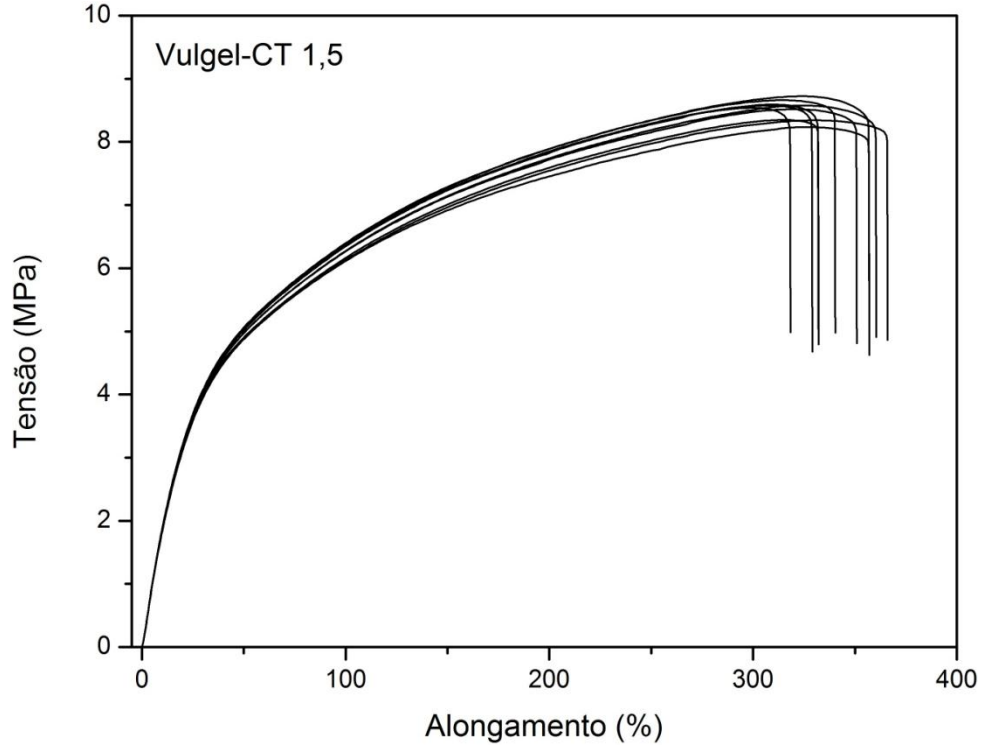
APÊNDICE 8 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 3,0% (m/m) DA BENTONITA VULGEL PROCESSADA EM MONORROSCA



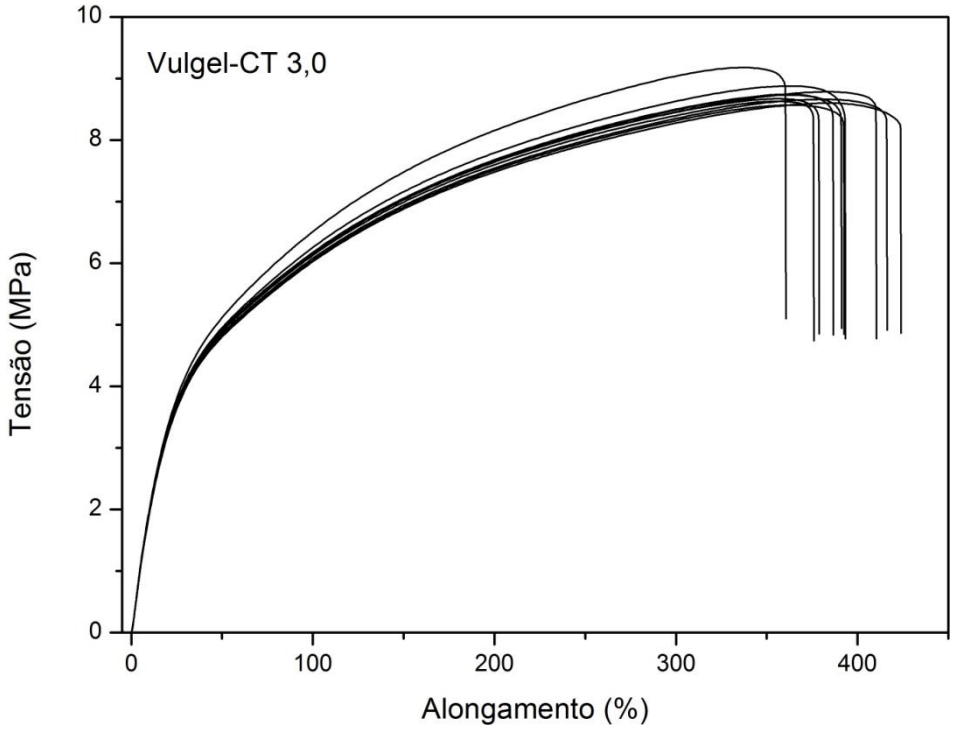
APÊNDICE 9 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL PROCESSADA EM MONORROSCA



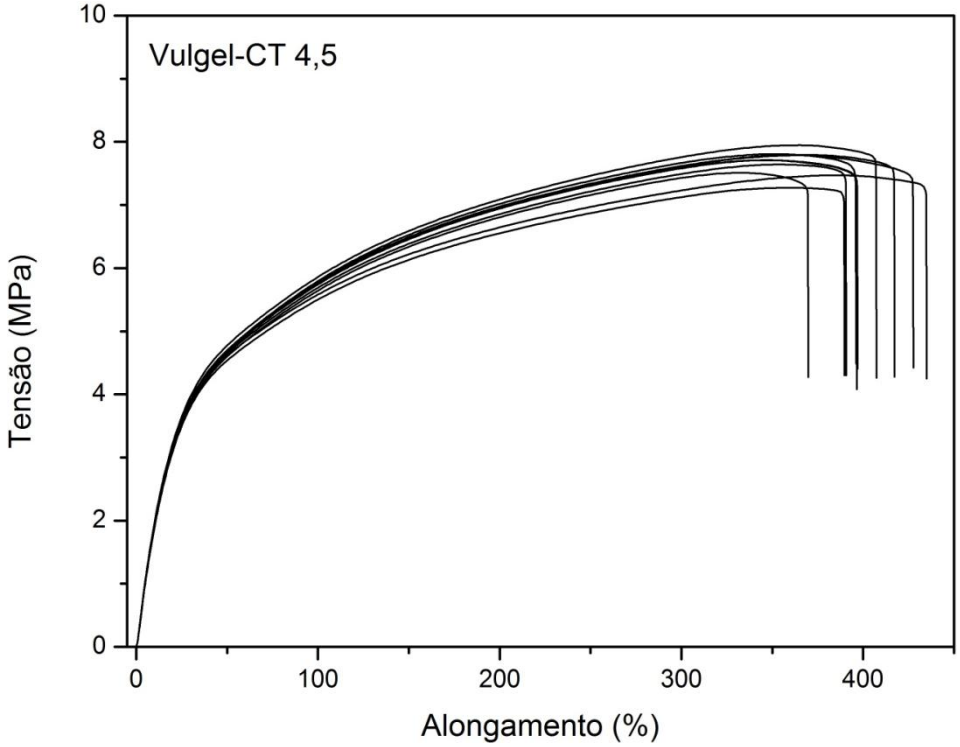
APÊNDICE 10 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADA EM MONORROSCA



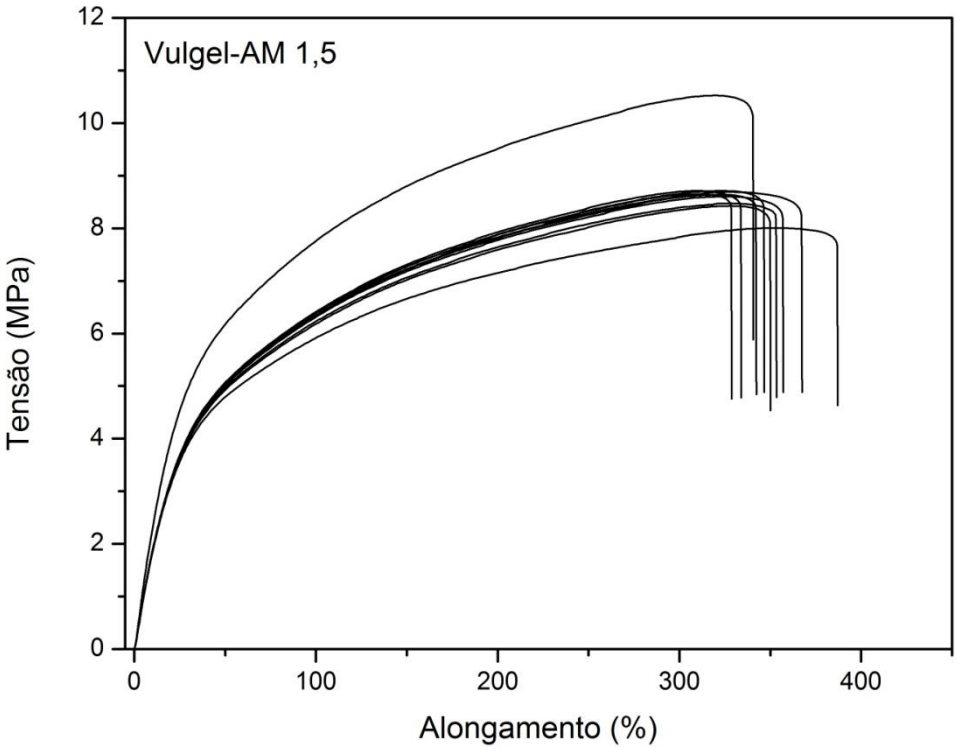
APÊNDICE 11 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 3,0% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADA EM MONORROSCA



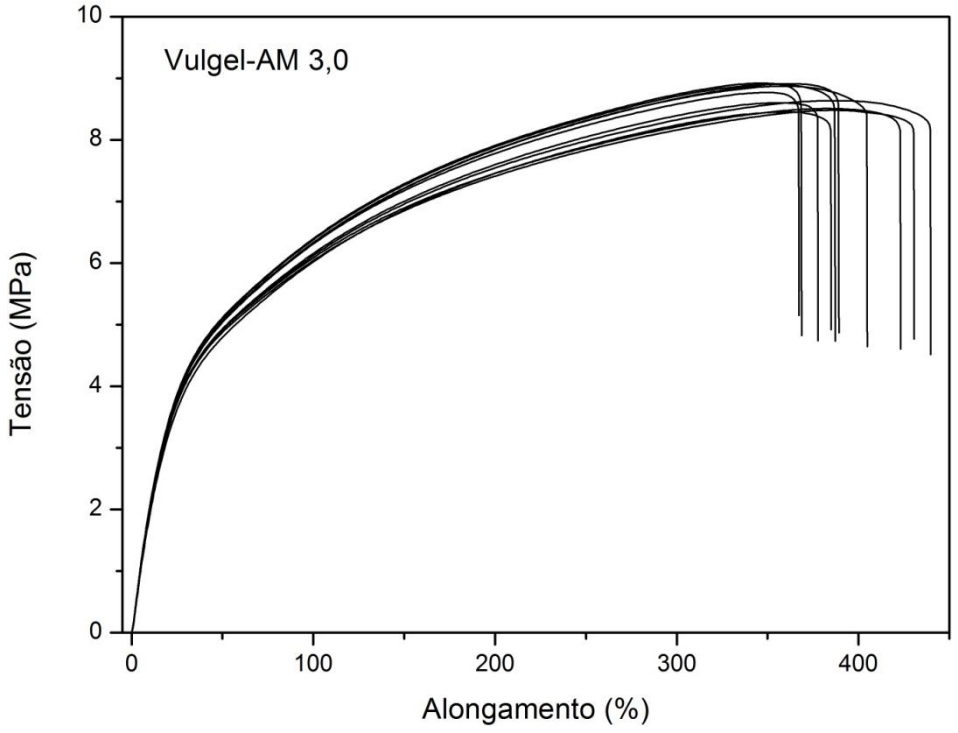
APÊNDICE 12 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADA EM MONORROSCA



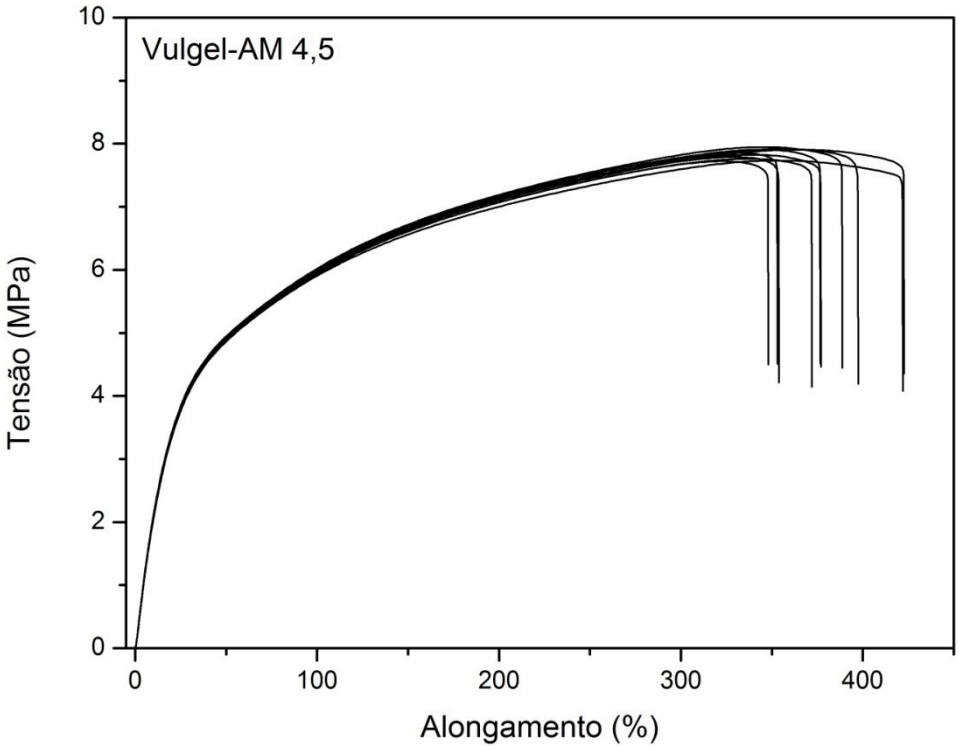
APÊNDICE 13 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADA EM MONORROSCA



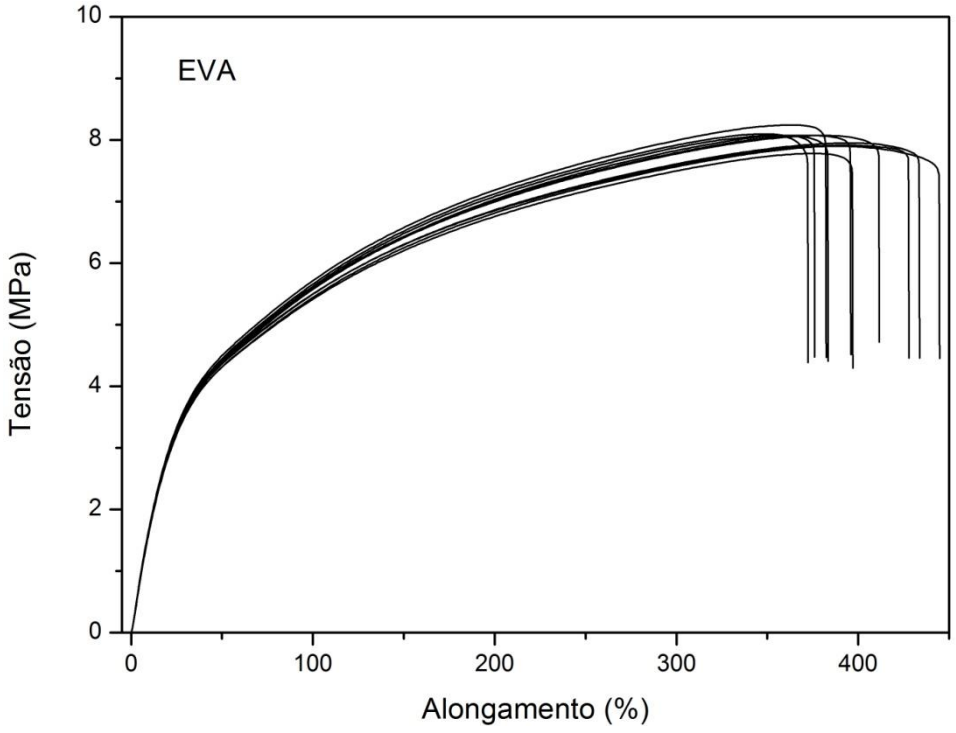
APÊNDICE 14 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 3,0% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADA EM MONORROSCA



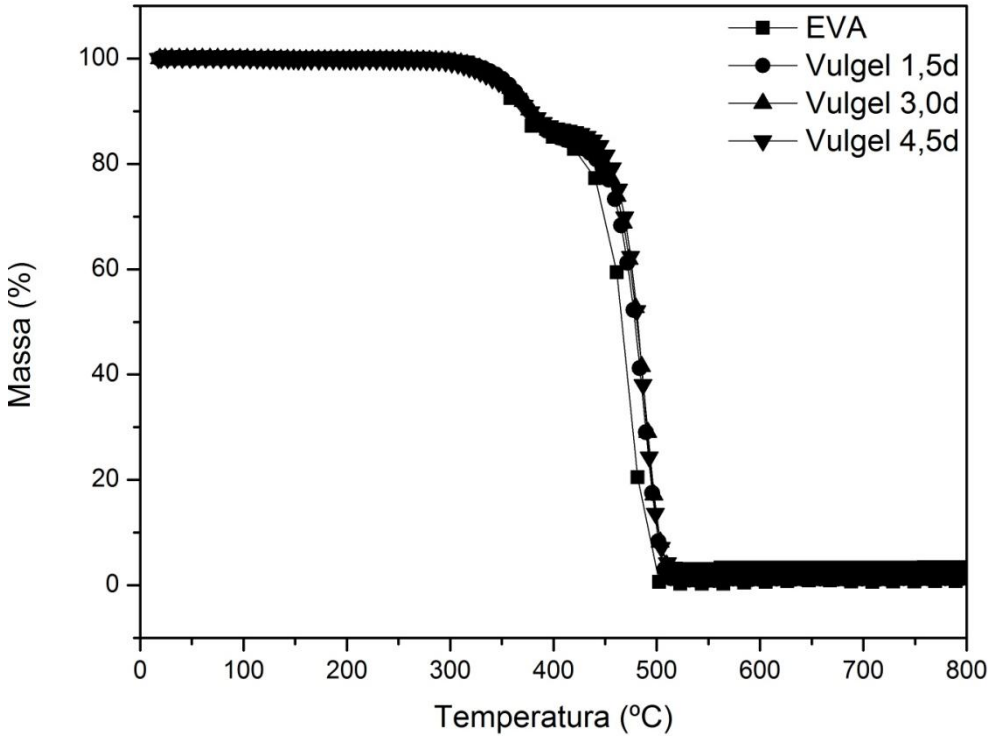
APÊNDICE 15 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADA EM MONORROSCA



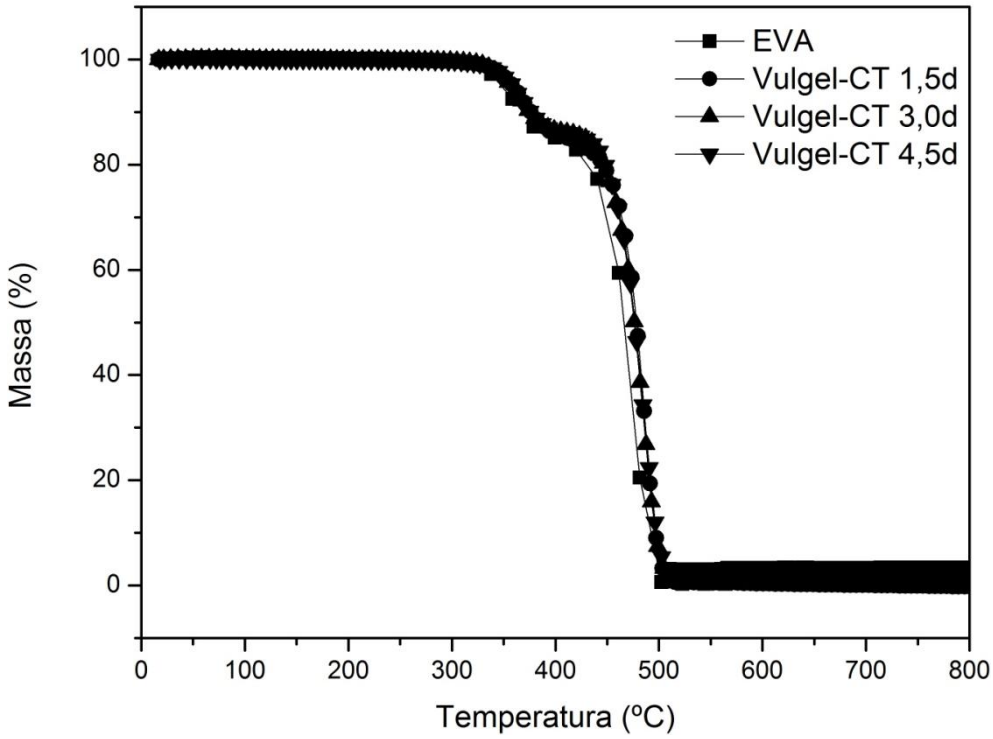
APÊNDICE 16 – CURVAS DE TENSÃO *VERSUS* ALONGAMENTO DO ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA)



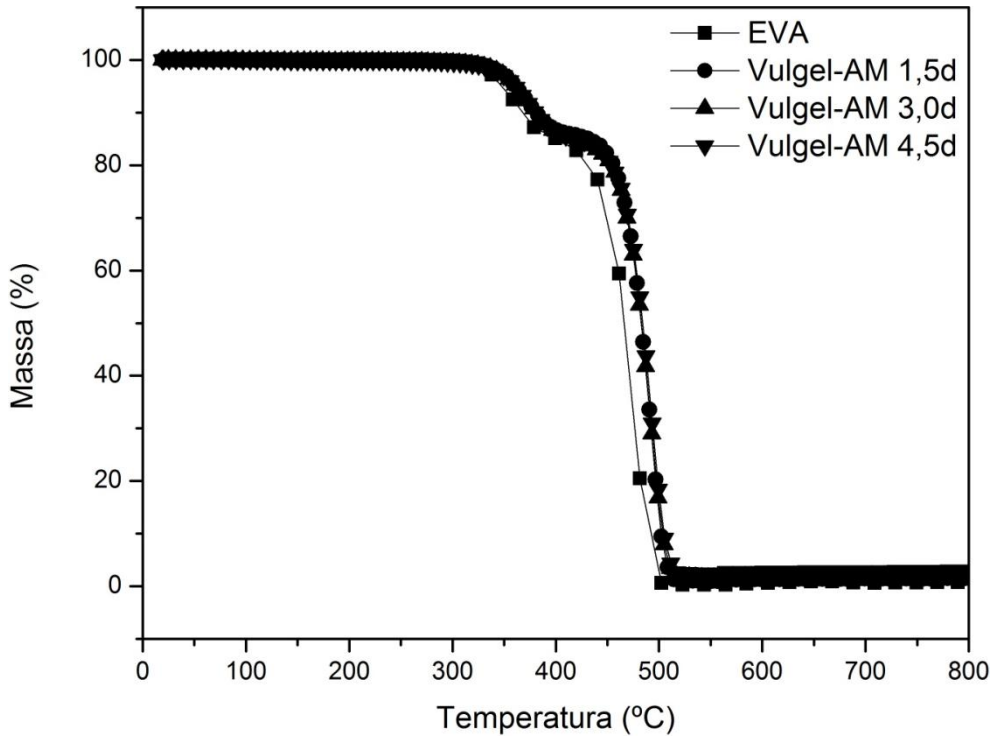
APÊNDICE 17 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



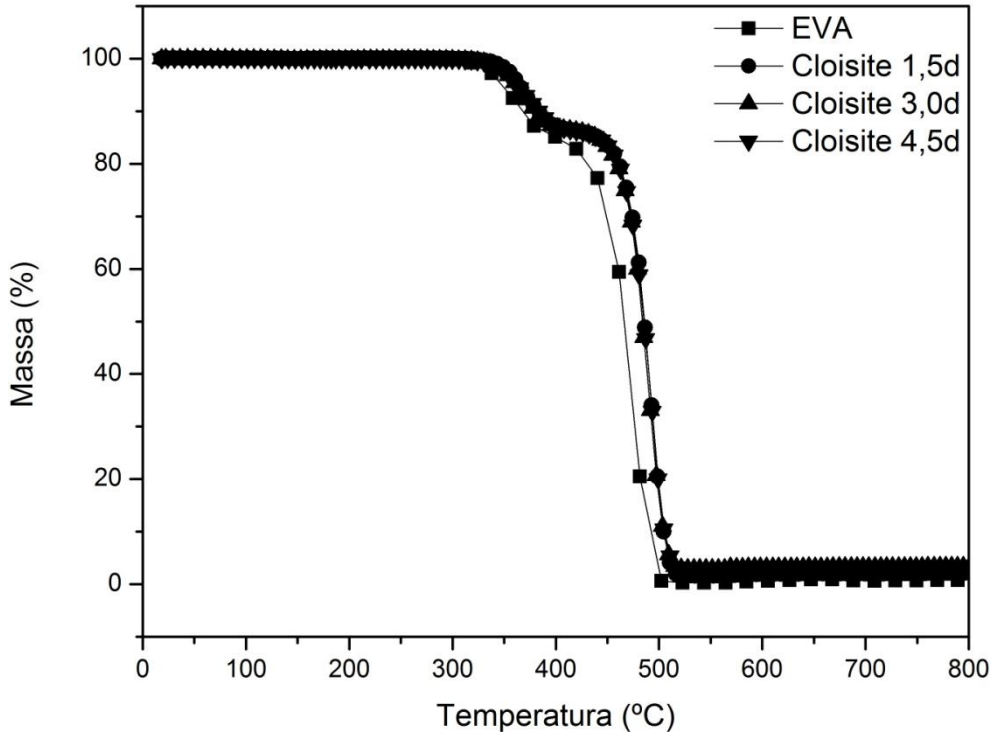
APÊNDICE 18 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



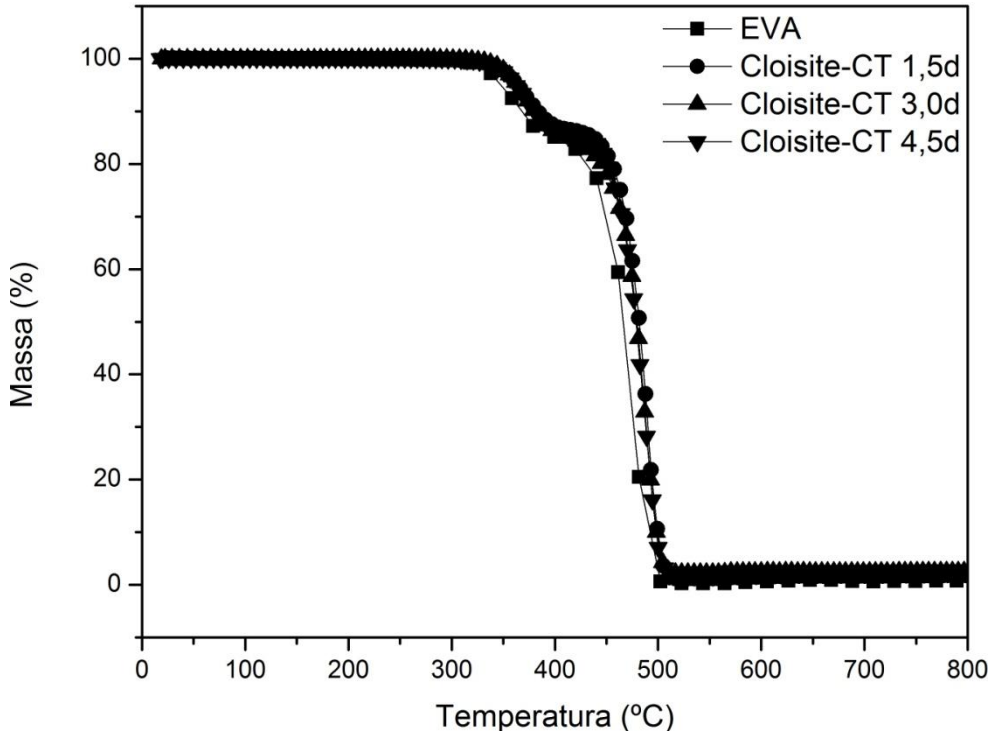
APÊNDICE 19 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



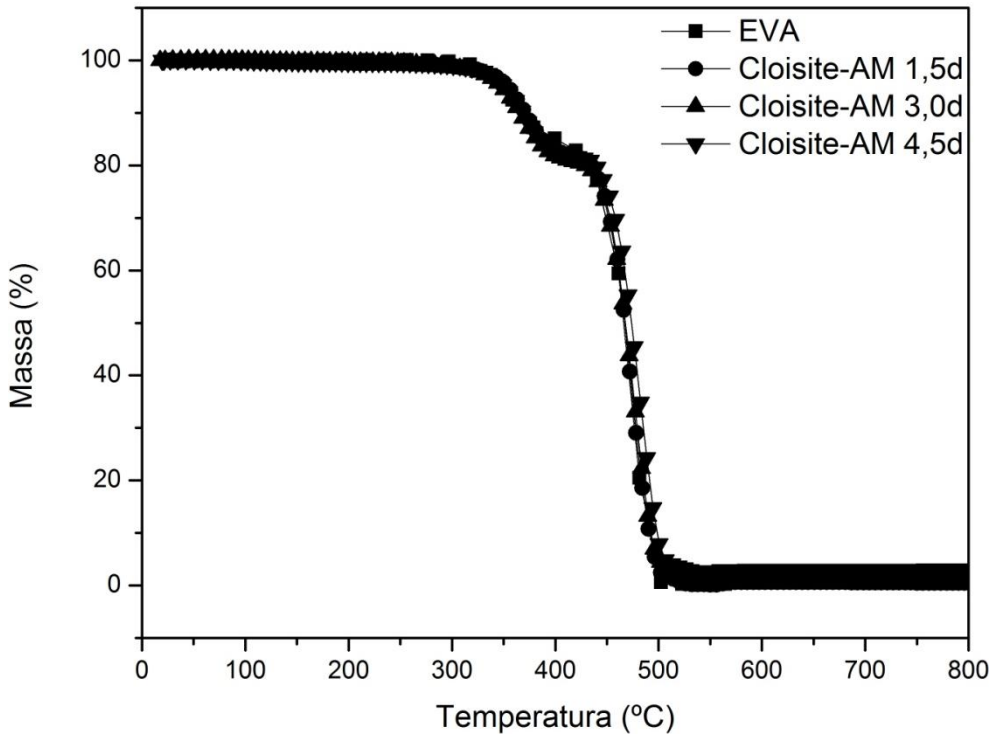
APÊNDICE 20 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA BENTONITA CLOISITE PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



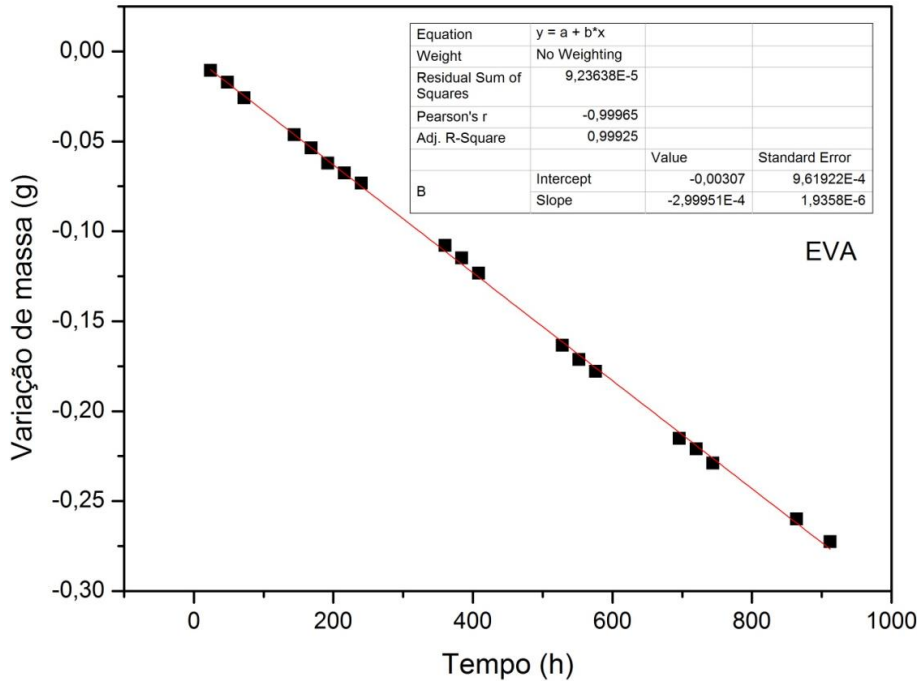
APÊNDICE 21 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-CT PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



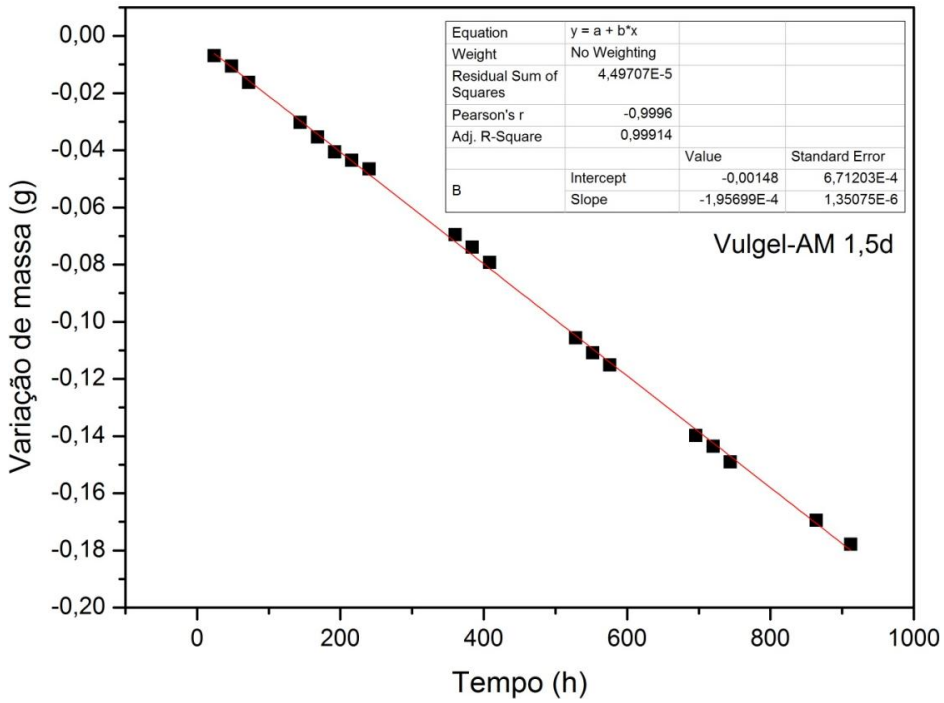
APÊNDICE 22 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) E DAS COMPOSIÇÕES CONTENDO 1,5, 3,0 E 4,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA CLOISITE-AM PROCESSADA EM DUPLA ROSCA. ATMOSFERA OXIDANTE E TEMPERATURA DE ATÉ 800ºC



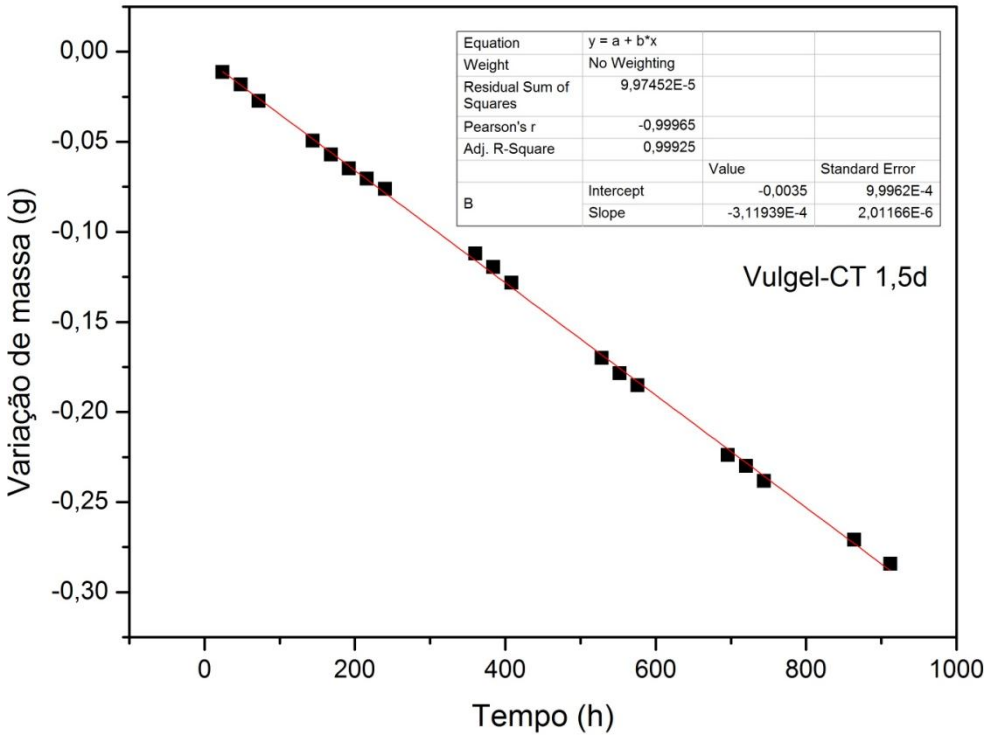
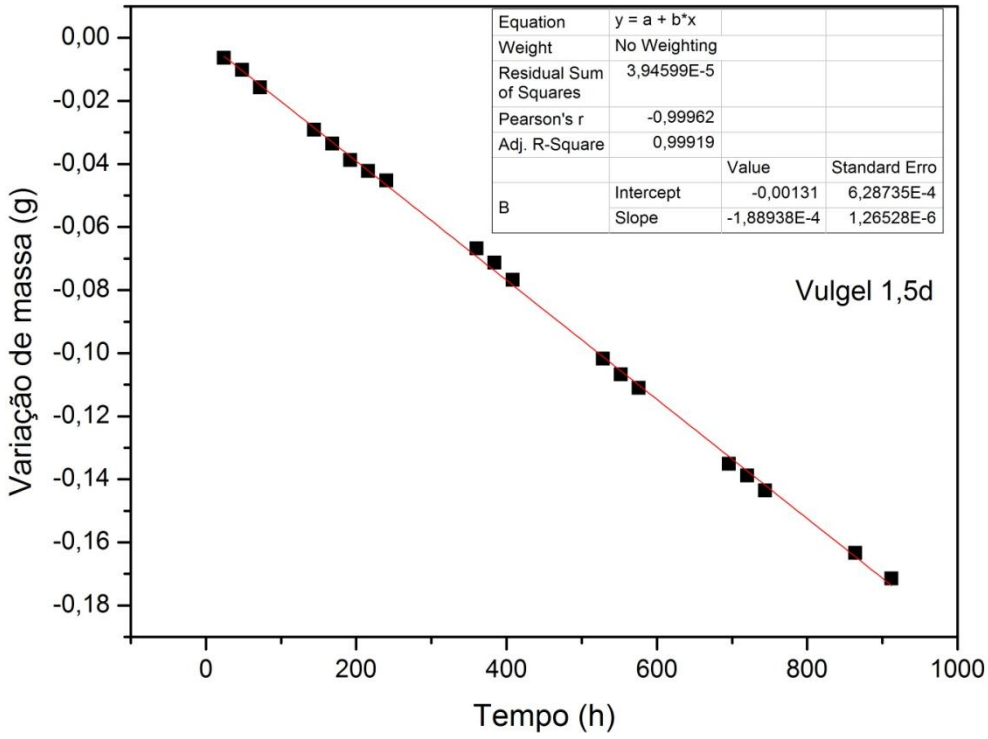
APÊNDICE 23 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE MASSA *VERSUS* TEMPO E A REGRESSÃO LINEAR REFERENTE AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA ATRAVÉS DE FILME DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA)



APÊNDICE 24 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE MASSA *VERSUS* TEMPO E A REGRESSÃO LINEAR REFERENTE AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA ATRAVÉS DE FILME DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-AM



APÊNDICE 25 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE MASSA *VERSUS* TEMPO E A REGRESSÃO LINEAR REFERENTE AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA ATRAVÉS DE FILME DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA ARGILA ORGANOFÍLICA VULGEL-CT



APÊNDICE 26 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE MASSA *VERSUS* TEMPO E A REGRESSÃO LINEAR REFERENTE AO ENSAIO DE PERMEAÇÃO À VAPOR D'ÁGUA ATRAVÉS DE FILME DE POLI(ETILENO-*CO*-ACETATO DE VINILA) CONTENDO 1,5% (m/m) DA BENTONITA VULGEL