

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA PAULA SOARES ZANATTA

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS INCORPORADAS EM ARGILA BENTONITA
PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PEBD/mBent**

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA PAULA SOARES ZANATTA

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS INCORPORADAS EM ARGILA BENTONITA
PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PEBD/mBent**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Porto Alegre

2018

Dedico este trabalho a todos que participaram direta ou indiretamente e que não mediram esforços para a realização do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dra. Raquel Santos Mauler pela oportunidade, orientação e confiança. Ao Instituto de Química e a UFRGS pela infraestrutura oferecida, ao CNPq pelo apoio financeiro, à Brasken S.A. pelo material fornecido. Aos colegas do laboratório K212, especialmente ao colega Kim Blume Dias pelo auxílio e ao doutorando Tales Daitx pela imensa ajuda e ensinamentos, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas Vanessa Lima e Casiano Dhein que estiveram comigo ao longo de toda a graduação, muito obrigada por todos os momentos de estudo e descontração. Aos meus pais, Edvino e Carla, e ao meu irmão João Paulo, que me deram todo o suporte e tornaram possível essa realização. Ao meu companheiro Mauro Ricardo por todo o amor e compreensão. À minha família e amigos que estiveram presentes e me deram apoio em todos os momentos importantes dessa jornada.

Inteligência é a habilidade de se adaptar à mudança. Seja curioso. Por mais difícil que possa parecer a vida, sempre haverá algo que você possa fazer e ter sucesso.

(Stephen Hawking)

RESUMO

O trabalho tem como objetivo a obtenção de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade com bentonita modificada (mBent) com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Foram preparados nanocompósitos PEBD/Bent, PEBD/mBent e PEBD/ Fe_3O_4 e com dois teores de nanocarga (3 e 5%) e utilizando dois métodos de preparação (sem e com aplicação de campo magnético externo) para análise do efeito da adição da carga e do alinhamento das nanopartículas. As nanopartículas magnéticas foram obtidas por coprecipitação dos íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} . Posteriormente, a argila bentonita (Bent) foi modificada através da obtenção de partículas magnéticas na presença de Bent. O método de preparação dos nanocompósitos se deu via intercalação por solução e os filmes foram obtidos através de *casting*. As nanopartículas foram caracterizadas por análises magnéticas, físico-químicas e térmicas, sendo possível observar a obtenção da mBent através da presença dos picos característicos de ambas as estruturas (Fe_3O_4 e Bent). Os filmes nanocompósitos foram caracterizados quanto a sua morfologia, e suas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas. Eles apresentaram melhor estabilidade térmica quando comparados ao polímero puro. Os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) demonstraram que as nanocargas não afetaram significativamente as temperaturas de cristalização e fusão da matriz, porém, o grau de cristalinidade sofreu um decréscimo com a inserção das nanocargas. Observa-se que com o alinhamento dessas nanocargas esse resultado é atenuado, devido a efeitos causados pelo alinhamento. Além disso, é possível observar uma boa interação das nanopartículas com a fase de PEBD através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, através das análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia ótica foi visto que a mBent e Fe_3O_4 apresentaram boa dispersão na matriz de PEBD e ainda evidenciou o alinhamento sofrido pelas partículas nos sistemas de preparação com a presença de campo magnético externo, o que pode garantir propriedades de barreira interessantes nesses materiais.

Palavras-Chave: PEBD. Magnetita. Nanoargila. Nanocompósitos. Alinhamento de nanopartículas. Propriedade de Barreira.

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain low density polyethylene nanocomposites with bentonite (mBent) modified by the addition of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4). LDPE/Bent, LDPE/mBent and LDPE/ Fe_3O_4 nanocomposites were prepared with two nanofillers content (3 and 5%) and using two preparation methods (with and without external magnetic field application) to investigate the effect of addition of the charge and the alignment of nanoparticles. The magnetic nanoparticles were obtained by coprecipitation of the Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in the presence of Bent. The method of preparation of the nanocomposites was via solution intercalation and the films were obtained by casting. The nanoparticles were characterized by magnetic, physicochemical and thermal analyzes, and it was possible to observe that the mBent presented the characteristic peaks of both structures (Fe_3O_4 and Bent). The nanocomposite films were characterized in terms of their morphology and their thermal, dynamic-mechanical and mechanical properties. They presented better thermal stability when compared to the pure polymer. The differential scanning calorimetry (DSC) results showed that nanofillers did not significantly affect the crystallization and melting temperatures of the matrix, but the degree of crystallinity decreased with the addition of the nanofiller. The alignment of these nanofillers resulted in attenuation of this effect due to their alignment. In addition, it was possible to observe a good interaction of the nanoparticles with the LDPE phase through the analysis of scanning electron microscopy (SEM). Finally, through the field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG) and optical microscopy, it was observed that mBent and Fe_3O_4 showed good dispersion in the LDPE matrix and also evidenced the alignment of the particles with the presence of external magnetic field, which can guarantee interesting barrier properties in these materials.

Keywords: LDPE. Magnetite. Nanoclay. Nanocomposites. Nanoparticles Alignment. Barrier Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) polietileno de baixa densidade e (b) estruturas do polietileno.....	13
Figura 2 - Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde d é a distância basal, C são os cátions intercambiáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas.	15
Figura 3 – Estrutura da magnetita a) Modelo poliédrico com camadas alternadas octaedro e tetraedro-octaedro. b) Modelo bola e palito. Célula unitária delineada. c) Modelo bola e palito do arranjo octaédrico e tetraédrico.	17
Figura 4 – Representação esquemática das várias geometrias e características espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades do compósito: (a) concentração, (b) tamanho, (c) formato, (d) distribuição, e (e) orientação.	18
Figura 5 – Esquema dos diferentes tipos de compósitos oriundos da interação de silicatos em camadas e polímeros: (a) microcompósito separado em fase; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.....	20
Figura 6 – Temperatura de Curie: (a) O arranjo dos spins dos elétrons de um material ferromagnético abaixo do ponto de Curie, (b) Disposição dos spins em um material ferromagnético acima da sua temperatura de Curie (isto é, no estado paramagnético)	28
Figura 7 – Difratoograma das amostras de Bent, mBent e Fe ₃ O ₄	32
Figura 8 – Termogramas obtidos das amostras de nanopartículas sintetizadas: (a) Fe ₃ O ₄ e (b) mBent	33
Figura 9 – Termogramas das amostras dos filmes (a) PEBD e Bent; (b) PEBD, Fe ₃ O ₄ e mBent e (c) PEBD, Fe ₃ O ₄ e mBent com CM.....	34
Figura 10 – Curvas de cristalização e fusão dos filmes das amostras: (a) e (b) PEBD puro e com Bent; (c) e (d) PEBD, Fe ₃ O ₄ e mBent e (f) e (g) PEBD, Fe ₃ O ₄ e mBent com CM.....	36
Figura 11 – Curvas do módulo de armazenamento (E') e da tan δ dos sistemas com Fe ₃ O ₄ , com mBent e mBent com CM.....	37
Figura 12 – Módulo de Elasticidade e Tensão Máxima obtidas dos sistemas com PEBD puro e com adição de diferentes teores de Bent, mBent e Fe ₃ O ₄ sem e com CM	39
Figura 13 – MEV dos filmes obtidos: (a) PEBD puro, (b) PEBD/3Bent, (c) PEBD/3mBent, (d) PEBD/3Fe ₃ O ₄ , (e) PEBD/3mBent com CM e (f) PEBD/3Fe ₃ O ₄ com CM.....	41
Figura 14 –Mapeamento de Si e Fe através de MEV-FEG: (a) Imagem da seção analisada, (b) Si em PEBD-3mBent, (c) Fe em PEBD-3mBent, (d) Si em PEBD-3mBent com CM, (e) Fe em PEBD-3mBent com CM, (f) Fe PEBD-3Fe ₃ O ₄	42

Figura 15 – Micrografias das amostras (a) PEBD/3mBent, (b) PEBD/3mBent com CM, (c) PEBD/3Fe₃O₄, (d) PEBD/3Fe₃O₄ com CM.....44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações usadas para a obtenção dos nanocompósitos	26
Tabela 2 - Resultados de DSC e TGA dos filmes obtidos a partir dos dois métodos de preparação	35
Tabela 3 – Valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e da Tan δ obtidos por DMA para os diferentes sistemas.....	38
Tabela 4 – Custos da síntese da magnetita	45
Tabela 5 – Custos da síntese da bentonita modificada	45
Tabela 6 - Custos dos nanocompósitos	46

LISTA DE SIGLAS

Bent – bentonita

DMA – análise dinâmico-mecânica

DRX – difração de raios X

DSC – calorimetria exploratória diferencial

GO – óxido de grafeno

mBent – bentonita modificada

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

m-GNPs – nanoplaquetas de grafite/Fe₃O₄

MNPs – nanopartículas magnéticas

MO – microscopia óptica

Mont – montmorilonita

NPGs – nano-plaquetas de grafeno

PCNs – nanocompósitos de polímero/argila

PEBD – polietileno de baixa densidade

PEBDL – polietileno de baixa densidade linear

T_c – temperatura de cristalização

T_{Cur} – temperatura de Curie

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão

X_c – grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	12
2. ESTADO DA ARTE.....	13
2.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	13
2.2 BENTONITA	14
2.3 MAGNETITA – Fe ₃ O ₄	16
2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	18
3. SITUAÇÃO ATUAL	22
4. OBJETIVOS	23
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	24
6. METODOLOGIA.....	25
6.1 MATERIAIS	25
6.2 SÍNTESE DA MAGNETITA (Fe ₃ O ₄)	25
6.3 MODIFICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA (mBent).....	26
6.4 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	26
6.5.1 Preparação das amostras	27
6.5.2 Difração de Raios X (DRX).....	27
6.5.3 Temperatura de Curie (T_{Cur}).....	28
6.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
6.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
6.5.6 Microscopia Óptica (MO)	30
6.5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	30
6.5.8 Resistência à Tração.....	30
6.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
6.5.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	31
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32

7.1 ESTUDO DAS NANOPARTÍCULAS	32
7.1.1 Difração de raios X (DRX).....	32
7.1.2 Temperatura de Curie (T_{Cur}).....	32
7.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	33
7.2 O EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE CARGA E DO ALINHAMENTO DA CARGA NO FILME NANOCOMPÓSITO	34
7.2.1 Propriedades Térmicas (TGA e DSC) dos nanocompósitos	34
7.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	37
7.2.3 Resistência à Tração.....	39
7.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
7.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	42
7.2.5 Microscopia Óptica (MO)	44
7.2.6 Análise de Custos	45
8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	47
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. APRESENTAÇÃO

Devido a sua funcionalidade, peso leve, facilidade de processamento e baixo custo, os polímeros substituíram os materiais convencionais em aplicações de embalagens nos últimos 20 anos. Nesses anos, ocorreu um aumento da demanda na indústria de polímeros para a produção de filmes de embalagem que são mais resistentes e mais fortes do que aqueles que já estavam no mercado. Os polímeros usados com mais frequência nas embalagens de alimentos são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC) e o poli(terifalato de etileno) (PET). No entanto, apesar de sua alta versatilidade, uma propriedade limitante dos materiais poliméricos em embalagens de alimentos é a sua inerente permeabilidade a gases e vapores, incluindo oxigênio, dióxido de carbono e vapores orgânicos.

A penetração de gás em filmes poliméricos tem um efeito crítico o desempenho desses materiais. Pesquisas recentes sobre as propriedades de uma nova classe de materiais compósitos conhecidos como nanocompósitos polímero/argila (PCNs) indicam que elas poderiam ser empregadas para as aplicações citadas acima. Como seus nomes sugerem, os PCNs são um grupo de materiais híbridos feitos de silicatos de argila em camadas, por exemplo, montmorilonita, dispersos na matriz polimérica com espessura de camada em dimensões nanométricas. Essas nanocargas fazem as moléculas difusoras seguirem caminhos mais longos e mais tortuosos para atravessar o filme do nanocompósito. Como resultado, uma diminuição significativa na permeabilidade é observada. Propriedades como super resistência mecânica, alto módulo, redução de peso, bem como propriedades de barreira melhoradas contra líquidos, gases e vapores são alcançáveis com este novo compósito. O aumento dessas propriedades é devido à interação entre o polímero e a argila no nível da nanoescala.

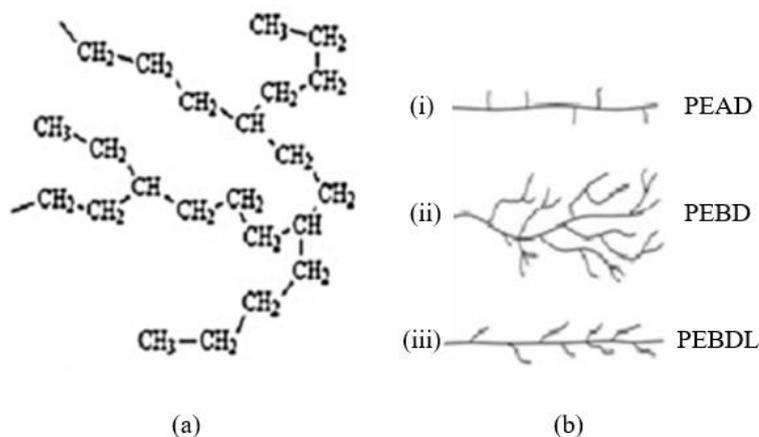
Além disso, as propriedades de barreira a gás dos nanocompósitos dependem não apenas das cargas das nanopartículas, mas também de seu alinhamento. Na prática, ainda é um desafio crítico controlar a orientação das nanopartículas dentro de compósitos de engenharia. Diversos métodos foram aplicados para alcançar este objetivo, tais como o uso de campos elétricos ou magnéticos ou estresses mecânicos. A utilização de nanopartículas magnéticas incorporadas a nanoargilas têm-se mostrado bastante eficiente neste processo. Nanopartículas magnéticas exibem muitas propriedades interessantes que podem ser exploradas em uma variedade de aplicações.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi originalmente preparado pela polimerização de alta pressão do etileno. Sua densidade baixa surge da presença de uma pequena quantidade de ramificação na cadeia (em cerca de 2% dos átomos de carbono) como pode ser visto na figura 1 (ii).¹ Quimicamente, o PEBD não é reativo à temperatura ambiente, embora seja atacado lentamente por agentes oxidantes fortes. Pode ser usado a temperaturas de até 95 °C por períodos curtos e a 80 °C, continuamente. O polietileno de baixa densidade é um sólido semicristalino com um grau de cristalinidade na faixa de 50-60% que leva a várias propriedades, tais como opacidade, resistência à tração, rigidez e resistência química, flexibilidade mesmo a baixa temperatura.^{2,3} Os tipos de PEBD mais comuns são: polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e polietileno ramificado de baixa densidade (PEBD). Eles diferem em sua densidade, grau de ramificação e disponibilidade de grupos funcionais na superfície. O PEBD tem sido comumente utilizado devido às suas características e versatilidade. A transparência razoável de filmes finos, livre de odor e toxicidade, melhor ductilidade, baixa permeabilidade ao vapor de água e capacidade de vedação térmica também são peculiaridades positivas do PEBD.¹ Essas características facilitaram a aplicação do PEBD a praticamente todo o mercado industrial, agrícola ou doméstico.

Figura 1 – (a) polietileno de baixa densidade e (b) estruturas do polietileno



Os filmes de PEBD não são barreiras absolutas contra o vapor de água, gases e substâncias orgânicas, por essa razão suas utilizações são limitadas a filmes de uso mais comum e aplicações não tão elaboradas como embalagens comerciais e de varejo, componente em fraldas, filmes termoencolhíveis (encolhem com a exposição a temperaturas elevadas), sacos de limpeza a seco e geomembranas.^{4,5} Uma vez que o polietileno é um dos plásticos menos caros produzidos em grande volume, existe, portanto, a necessidade de modificá-lo para aumentar a propriedade de barreira aos gases, podendo assim, transformar o campo de aplicação do PEBD.⁶ A difusão de gases através de um filme é determinada pela sua estrutura, espessura, área, gradiente de concentrações do gás em todo o filme, temperatura e diferenças de pressão através do filme. Na ausência de rachaduras ou outras falhas, o mecanismo primário para o fluxo de gás e vapor de água através de filmes poliméricos é o mecanismo de difusão-solução.

As diferenças na solubilidade de gases específicos em um filme particular podem determinar qual gás difunde mais facilmente através desse filme. O segundo passo do processo depende do tamanho, forma e polaridade da molécula penetrante, cristalinidade, grau de reticulação e movimento segmentar da cadeia polimérica dentro da matriz do filme. Foi demonstrado que a taxa de permeabilidade diminui com o diâmetro da molécula de gás permeado.⁷ Outro fator de complicação é o efeito de orientação molecular do polímero.⁸ Em um polímero completamente amorfo, a permeabilidade se deve principalmente a uma diminuição da difusividade com a orientação das moléculas. No entanto, se houver alguma cristalinidade, a restrição adicionada à liberdade molecular na fase não cristalina leva a uma orientação molecular mais eficiente e a uma queda significativa na taxa de permeação.⁴

2.2 BENTONITA

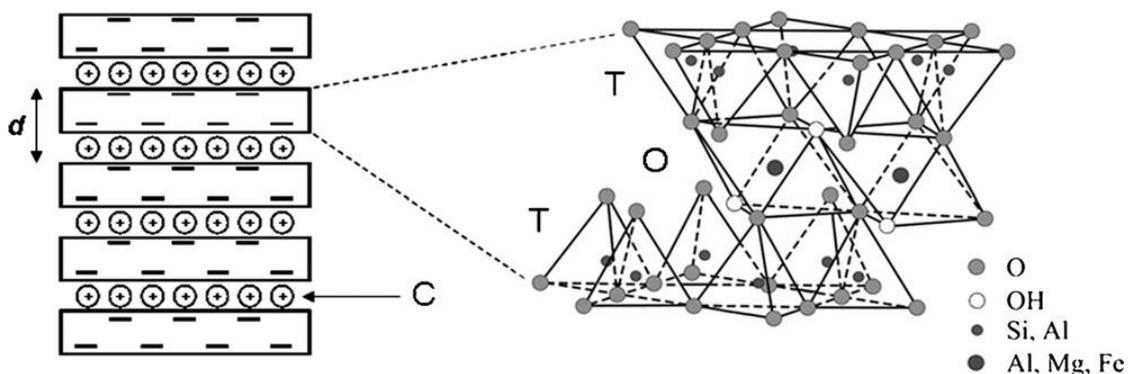
A utilização do termo bentonita (Bent) é muito usual para designar o mineral constituído principalmente pelo argilomineral do tipo filossilicato montmorilonita (Mont), também anteriormente denominada esmectita, ou por materiais com alto teor de esmectitas.^{9,10} A bentonita é formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água.¹⁰ Existem dois tipos de argilas bentoníticas para uso industrial: as que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante e que não incham em presença de água, e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante. As bentonitas cálcicas em suspensão aquosa não se esfoliam, o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente, e por essas razões, não possui aplicabilidade como nanocarga. Por outro lado, as bentonitas sódicas adsorvem água continuamente inchando e

aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos e exclusivos. O Brasil não possui reservas de bentonitas sódicas, apenas cálcica. Toda bentonita sódica disponível no país é importada ou deriva de um processo de produção a partir do beneficiamento (ativação) da bentonita cálcica, usando carbonato de sódio.⁹

Os filossilicatos possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas bidimensionais empilhadas, as lamelas têm pouco menos de 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela pode ser formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura tetraédrica ou octaédrica. Os diferentes grupos de argilas são classificados de acordo com o modo com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, podendo formar lamelas: 1:1 – na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica, como exemplo a caulinita; e 2:1 – na qual uma folha octaédrica está intercalada entre duas folhas tetraédricas. Entre as argilas 2:1, a montmorilonita está entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes.⁹

A montmorilonita possui fórmula química geral dada por $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ onde M é um cátion monovalente e x o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de $\sim 0,5 \mu\text{m}$ e formato de placas ou lâminas.¹¹ A sua estrutura consiste em camadas constituídas por dois átomos de silício coordenados tetraedricamente, fundidos a uma folha octaédrica com cantos compartilhados com hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio, conforme a figura 2. Cada folha em camadas é de cerca de 1 nm de espessura e seu comprimento varia de dezenas de nanômetros a mais de um micron, dependendo do silicato em camadas.

Figura 2 - Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde d é a distância basal, C são os cátions intercambiáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas.¹²



O empilhamento dessas placas é regido por forças de Van der Waals e entre as placas existem lacunas chamadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares. A substituição isomórfica pode ocorrer dentro da folha, uma vez que Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} e Mg^{2+} por Li^+ . As plaquetas carregadas negativamente são contrabalançadas por cátions alcalinos e alcalinos-terrosos (Na^+ , Ca^{2+} , etc.) localizados nas galerias, o que aumenta o caráter hidrofílico da argila.^{10,12} Os cátions trocáveis na Mont estão presentes nas galerias (cerca de 80%) e 20% nas superfícies laterais.¹⁰

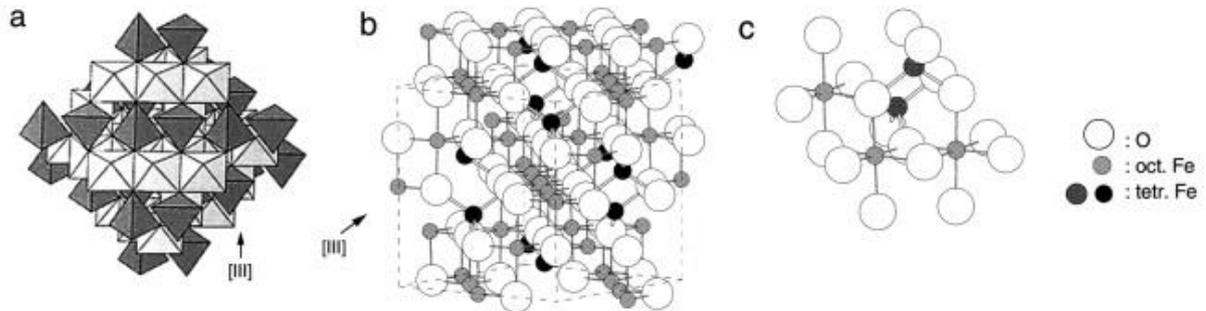
As argilas esmectíticas demonstraram, recentemente, uso crescente em incontáveis aplicações como em fertilizantes, catalisadores, adsorventes, tintas, cargas para polímeros e elastômeros, etc. Isso acontece devido ao grande número de argilas existentes e as propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas, etc. Devido a possibilidade de modificação dessas argilas podemos ampliar os horizontes no que diz respeito a aplicações. O principal foco atual vem sendo direcionado a ciência dos materiais, na aplicação de esmectitas em nanocompósitos poliméricos.¹¹

Uma abordagem eficaz para melhorar as propriedades de barreira a gás de um polímero é incorporar cargas em forma de plaquetas na matriz compósita. As plaquetas impermeáveis, como a mica ou argila esfoliada, nano-folhas de grafite, grafeno e silicato, mesmo com uma pequena quantidade de carga, são capazes de forçar as moléculas difusoras a seguir um caminho mais tortuoso através do polímero se comportando como uma barreira e resultando em uma redução da permeabilidade ao gás de 50-500 vezes.¹³

2.3 MAGNETITA – Fe_3O_4

A magnetita é diferente da maioria dos outros óxidos de ferro, devido ao fato de que ela contém ambos os ferros, divalente e trivalente. Sua fórmula é descrita como $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$ onde $\text{X} = \text{Fe}^{\text{II}}$, $\text{Y} = \text{Fe}^{\text{III}}$ e os colchetes indicam sítios octaédricos. Oito sítios tetraédricos estão distribuídos entre Fe^{II} e Fe^{III} , os íons trivalentes ocupam ambos os sítios, tetraédricos e octaédricos. A estrutura consiste de camadas octaédricas e composições tetraédricas/octaédricas empilhadas (figura 3a). A figura 3b mostra a sequência das camadas de Fe e O e uma seção dessa estrutura com três octaedros e dois tetraedros é mostrada na figura 3c.¹⁴

Figura 3 – Estrutura da magnetita a) Modelo poliédrico com camadas alternadas octaedro e tetraedro-octaedro. b) Modelo bola e palito. Célula unitária delineada. c) Modelo bola e palito do arranjo octaédrico e tetraédrico.¹⁴



A magnetita é um mineral comum encontrado disseminado como um complemento através da segregação magmática, a magnetita pode se tornar um dos principais constituintes da rocha, e, portanto, pode formar grandes minérios. Seu nome provavelmente deriva da localidade Magnesia, na fronteira da Macedônia.¹⁵ A magnetita também é conhecida como óxido de ferro preto, minério de ferro magnético, pedra-ímã, ferrite ferrosa ou pedra de Hércules. Ela exibe o magnetismo mais forte de qualquer óxido de metal de transição.¹⁶ As distintas redes e estados de valência de ferro (Fe(II) e Fe(III)) contribuem para as propriedades magnéticas da magnetita.¹⁷

Nos últimos anos, as nanopartículas de magnetita (MNPs) desempenharam um papel muito importante no campo da nanotecnologia. Entre os vários nano-óxidos que exibem propriedades magnéticas, a magnetita (Fe_3O_4) é atualmente a mais utilizada. Este alto nível de interesse nesta substância é causado por seu superparamagnetismo, conectividade magnética, baixa temperatura de Curie, baixa citotoxicidade, boa biocompatibilidade e estabilidade em uma variedade de condições fisiológicas.^{18,19} As propriedades magnéticas das nanopartículas dependem do tamanho, distribuição de tamanho, forma e química da superfície.¹⁷ Dependendo do método de síntese, é possível obter MNPs com morfologia, microestrutura e composição química definidas e possuindo propriedades magnéticas e de superfície específicas. Os métodos aplicados, na maioria das vezes, conduzem a um produto cristalino com diâmetros de partículas geralmente abaixo de 30 nm.¹⁹

As propriedades de barreira de gases dos nanocompósitos dependem não apenas das cargas inseridas, mas também do seu alinhamento. Foi previamente demonstrado, teoricamente, que as nanopartículas regularmente alinhadas poderiam melhorar drasticamente as propriedades de barreira a gases. Na prática, ainda é um desafio crítico controlar a orientação das

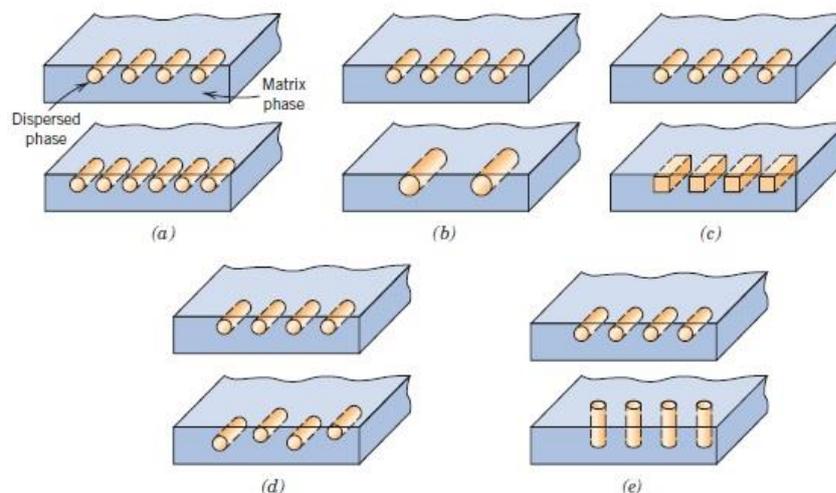
nanopartículas em compósitos de engenharia, e a utilização da magnetita tem se mostrado bastante eficiente neste processo.^{13,20-22}

2.4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De um modo geral, um compósito é considerado qualquer material multifásico, artificialmente feito, que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor combinação de propriedades seja adquirida. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. De acordo com este princípio de ação combinada, melhores combinações de propriedades são formadas pela combinação criteriosa de dois ou mais materiais distintos.

Muitos materiais compósitos são compostos de apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, a carga ou reforço, muitas vezes chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são consequentes das propriedades das fases presentes, suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e a orientação das partículas). Essas características estão representadas na figura 4.²³

Figura 4 – Representação das várias geometrias e características espaciais das partículas da fase dispersa que podem influenciar as propriedades do compósito: (a) concentração, (b) tamanho, (c) formato, (d) distribuição, e (e) orientação.



Os nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que pelo menos um dos materiais tem dimensões nanométricas. Um dos componentes serve de matriz, como acontece nos compósitos tradicionais, onde as partículas do segundo componente se encontram dispersas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de origem inorgânica/orgânica,

orgânica/orgânica e inorgânica/inorgânica.²⁴ A inclusão de cargas inorgânicas em polímeros gera materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores.²⁵⁻²⁷ Cargas com dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam ainda, uma área superficial elevada, provocando melhor dispersão na matriz polimérica e por isso melhora das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.²⁴

A primeira aplicação comercial desses materiais foi o uso dos nanocompósitos nylon-6/argila na capa da correia dentada dos carros da Toyota Motor Corporation em 1991. Pouco depois disso, a Unitika introduziu nanocompósitos de nylon-6 para capas de motores nos motores com injeção direta de gasolina da Mitsubishi Motors. Além das aplicações automotivas, os nanocompósitos de polímero/argila foram usados para melhorar a resistência de barreira em aplicações no setor de bebidas. A Alcoa CSI aplicou nanocompósitos multicamadas de polímero/argila como materiais para aplicações em proteção e isolamento. A Honeywell desenvolveu produtos comerciais de nanocompósitos de poliamida-6/argila, resinas Aegis® NC, para aplicações em embalagens de bebidas. Mais recentemente, a Mitsubishi Gas Chemical e a Nanocor desenvolveram nanocompósitos Nylon-MXD6 para aplicação em garrafas de polietileno tereftalato (PET) de múltiplas camadas.²⁸

Existem três métodos para a preparação de nanocompósitos: polimerização *in situ*, intercalação no estado fundido ou *melt-mixing* e intercalação em solução:²⁹

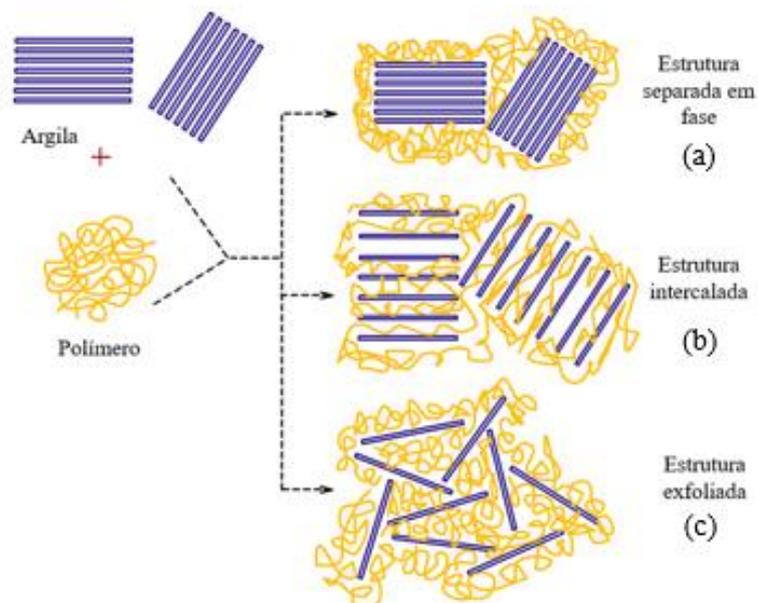
- **Polimerização *in situ*:** Nesta técnica, o silicato em camadas é inchado dentro de um monômero líquido (ou uma solução de monômero), de modo que a formação do polímero pode ocorrer entre as folhas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador orgânico.³⁰
- **Intercalação no estado fundido:** a argila e a matriz polimérica são misturadas no estado fundido. Esse processo depende do cisalhamento para ajudar a delaminar a argila e pode ser menos eficaz do que a polimerização *in situ* na produção de um nanocompósito esfoliado.³¹

Intercalação em solução: No método de elaboração de nanocompósitos por solução tanto o polímero quanto a argila organofílica são dissolvidos em um solvente orgânico polar como água, clorofórmio ou tolueno. A dessorção das moléculas de solvente ocasiona o aumento da entropia, e possibilita às cadeias poliméricas a difusão entre as camadas de argila. Após a evaporação do solvente é obtido um polímero intercalado.

Este método facilita a produção de filmes finos com camadas de argila orientadas e intercaladas em polímeros.³²

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, três principais tipos de nanocompósitos podem ser obtidos quando uma argila em camadas é associada a um polímero (figura 5). Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas da argila, um nanocompósito separado em fase é alcançado (figura 5a), cujas propriedades permanecem na mesma extensão do que os microcompósitos tradicionais. Outros dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos: estrutura intercalada (figura 5b) - onde uma única ou mais de uma cadeia polimérica estendida é intercalada entre as camadas do silicato resultando em uma morfologia em camadas bem ordenada, construída com camadas inorgânicas e poliméricas alternadas; e a esfoliada ou delaminada - quando as camadas de silicato estão completa e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica (figura 5c).³⁰

Figura 5 – Esquema dos diferentes tipos de compósitos oriundos da interação de silicatos em camadas e polímeros: (a) microcompósito separado em fase; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.³³



O desempenho da barreira de gás dos nanocompósitos polímero/argila (PCNs) é determinado principalmente por três fatores: propriedades da carga (resistência à difusão de gás, relação de aspecto e fração de volume), a propriedade intrínseca da matriz de polímero e a “qualidade” de dispersão (aglomeração/interface específica, volume livre gerado pela interface e a textura/orientação das nanopartículas). O ponto crucial do desenvolvimento bem-sucedido

de PCNs está atrelado com os níveis de esfoliação das nanocargas em camadas na matriz polimérica.³⁴

3. SITUAÇÃO ATUAL

O termo “plástico de barreira” é aplicado a vários grupos de polímeros que apresentam baixa permeabilidade a gases ou a vapor d’água. Os polímeros de barreira desempenham um papel crítico em muitas aplicações de embalagem e proteção, como na indústria de alimentos, produtos farmacêuticos e proteção de dispositivos eletrônicos, onde são necessárias altas forças mecânicas, bem como a estabilidade térmica e química.³⁵

Os polímeros tornaram-se os principais materiais utilizados para aplicação com propriedade de barreira devido à sua leveza, flexibilidade, baixo custo e facilidade de processamento em comparação com o vidro e filmes metalizados. No entanto, a fabricação de filmes finos de polímeros com propriedades de barreira a gases é extremamente desafiadora, devido a maioria dos polímeros serem desprovidos ou apresentarem precária propriedade de barreira a gases.³⁶ Pesquisas recentes sobre as propriedades de uma nova classe de materiais compósitos conhecidos como nanocompósitos de polímero/argila (PCNs) indicam que esses materiais poderiam ser empregados nas aplicações citadas acima.³⁷

Muitos artigos foram publicados sobre o desenvolvimento desses materiais. Orcun Yucel *et al.*³⁸ desenvolveram um filme híbrido multicamadas de poliamida-imida/argila em que uma camada intermediária contendo argila esfoliada foi intercalada entre camadas de poliamida-imida pura usando organoargila montmorilonita. Como resultado, foram observados filmes híbridos de múltiplas camadas com propriedades melhoradas de barreira a gases e flexibilidade sem sacrificar a baixa expansão térmica. Em geral, os valores de permeabilidade diminuíram mais de 50% em comparação com os filmes puros de poliamida-imida. Yinmin Zhang *et al.*³⁹ prepararam uma série de compósitos de borracha de butadieno estireno (SBR) utilizando caulinita modificada como carga, preparados por intercalação no estado fundido. Eles concluíram que a caulinita pode reduzir drasticamente a permeabilidade a gás dos compósitos SBR/caulinita, entretanto, a redução do tamanho das partículas de caulinita e a elevação do teor da carga pode aprimorar a barreira a gases do compósito. Sivan Peretz Damari *et al.*³⁵ sintetizaram nanocompósitos de poliuretano (PU) carregados com nano-plaquetas de grafeno (NPGs). Eles reportaram que a inclusão de vários tamanhos de nano-plaquetas na matriz de poliuretano provou ser eficiente em melhorar a barreira de vapor d’água. A maior redução na permeabilidade de vapor d’água foi obtida para as NPGs com maior tamanho lateral, 25 µm, que estavam parcialmente alinhadas no filme. O aprimoramento das propriedades mecânicas também foi obtido usando o mesmo tamanho de NPG.

4. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e argila bentonita modificada com Fe_3O_4 (mBent) visando à obtenção de um material com elevada propriedade de barreira a gases.

São objetivos específicos desse projeto:

- 1) Sintetizar magnetita (Fe_3O_4) através de um método simples e efetivo de coprecipitação;
- 2) Incorporar o Fe_3O_4 na argila Bentonita (Bent), a fim de realizar sua modificação (mBent);
- 3) Obter nanocompósitos de PEBD/Bent, PEBD/mBent e PEBD/ Fe_3O_4 pelo processo de intercalação em solução;
- 4) Como inovação tecnológica, aplicar campo magnético para induzir o alinhamento das nanopartículas nos nanocompósitos citados acima e verificar a possível melhoria em suas propriedades de barreira a gases;
- 5) Realizar uma comparação entre as características morfológicas (dispersão, esfoliação e alinhamento) das nanopartículas nos nanocompósitos com e sem a ação do campo magnético;
- 6) Avaliar propriedades térmicas e mecânicas, obtidas através de técnicas instrumentais específicas, dos nanocompósitos e compará-las com as propriedades do PEBD puro;
- 7) Elaborar uma análise de custos envolvidos nos processos presentes nesse projeto.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste projeto é a modificação da nanoargila Bent utilizando um material magnético (Fe_3O_4) para que possa ser aplicado um campo magnético externo, através de um ímã, de forma a induzir o alinhamento das nanopartículas nos nanocompósitos de PEBD.

Vários modelos empíricos sobre permeabilidade de nanocompósitos a diversos gases foram propostos em vários estudos para prever suas propriedades de barreira, como Cussler, Nielsen, Fredrickson, Bicerano, Gusev e Lusti⁴⁰⁻⁴⁴. De acordo com o modelo de Nielsen, quando a orientação das partículas é perpendicular à direção de difusão, a maximização do fator de tortuosidade sofrido pelas moléculas de gás é obtida e, portanto, a maior redução da permeabilidade é alcançada.⁴⁵

Foi reportado recentemente que campo elétrico e campo magnético podem ser usados para alcançar a orientação das nanopartículas dentro de compósitos de engenharia.⁴⁶ Jiao *et al.*¹³ sintetizaram nanocompósitos de resina epóxi (EP) com nanoplacas de grafite/ Fe_3O_4 (m-GNPs) altamente ordenadas através do revestimento das nanoplacas de grafite com nanopartículas magnéticas e alinhamento das nanoplacas de grafite modificadas na resina polimérica epóxi usando campo magnético. Para os compósitos ordenados preparados com 1,0% em peso de m-GNPs, as propriedades de barreira a gás melhoraram uma ordem de grandeza em comparação com o compósito de EP em branco e mais de 65% em comparação com os compósitos desordenados EP/GNPs, respectivamente, demonstrando assim um futuro promissor na substituição dos tanques de metal por tanques compósitos.

Ren Peng-Gang *et al.*⁴⁷ prepararam partículas magnéticas de óxido de grafeno (GO) com magnetita (Fe_3O_4) através da reação *in situ* da suspensão de GO/água. Em seguida, filme nanocompósito de álcool polivinílico (PVA)/ Fe_3O_4 @GO incorporado e orientado com propriedades de barreira a gases muito altas foi facilmente obtido com o auxílio de um campo magnético externo. A adição de somente 0,072% (em volume) de Fe_3O_4 @GO diminuiu a permeabilidade ao O_2 através do filme de PVA de 21.17×10^{-15} para 0.2126×10^{-15} $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, reduzindo em mais de duas ordens de grandeza. Isso foi atribuído à impermeabilidade e alta orientação do Fe_3O_4 @GO, boa interação interfacial entre a matriz PVA e o GO, especialmente a estrutura incorporada de Fe_3O_4 @GO, ao invés de ser atribuído a mudança na cristalinidade da matriz. Este nanocompósito demonstra corresponder a alta demanda de materiais com alta barreira a gases no setor de alimentos.

6. METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Cloreto de Ferro(II) Tetra hidratado, ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 98%, de P.M. 198.81 g/mol comercializado pela Sigma-Aldrich
- Peróxido de Hidrogênio 30% (v/v) P.A. de P.M. 34,01 g/mol comercializado pela Nuclear
- Hidróxido de Amônio 25% (v/v) P.A. de densidade 0,900 g/ml a 20° C comercializado pela Chemistry® Chemicals for Laboratory
- Polietileno de Baixa Densidade LD5000A de densidade 0,921 g/cm³ fornecido pela Braskem
- Argila Bentonita (nome comercial Argel T) fornecida por Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda., composta predominantemente por montmorilonita na forma sódica (Mont-Na⁺)
- Xilol (Xileno) P.A. de densidade 0,867 g/ml a 20° C comercializado pela F. Maia Indústria e Comércio Ltda.

6.2 SÍNTESE DA MAGNETITA (Fe_3O_4)

As nanopartículas foram sintetizadas por coprecipitação de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , na razão de 1:2, em solução aquosa a temperatura ambiente^{48,49}. Uma solução de 120 mL de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,15M) foi preparada e em 40 mL da solução foi adicionado o peróxido de hidrogênio (10 v/v) para que ocorresse a oxidação dos íons Fe^{2+} em íons Fe^{3+} . As soluções foram reagrupadas e na mistura resultante, sob agitação magnética constante, foi adicionado hidróxido de amônio até a precipitação das nanopartículas.

O precipitado foi filtrado sob vácuo e deixado na capela por 24h para secagem. Posteriormente foi feita a pulverização das nanopartículas utilizando um moinho Analytical Mill 4301-00 Cole-Parmer Instrument Co.

6.3 MODIFICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA (mBent)

O método de modificação utilizado foi estabelecido através de métodos descritos na literatura.^{48,49} Utilizando o mesmo procedimento para a obtenção de Fe_3O_4 , citado anteriormente, 10 g de argila foram adicionadas a aproximadamente 530 mL de solução aquosa de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a mistura foi aquecida a 40 °C e agitada por 3 h. Posteriormente, aproximadamente 270 mL de solução oxidada de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a mistura original e foi realizada a agitação por mais 30 min. A solução final foi novamente precipitada com hidróxido de amônio, filtrada a vácuo e seca em capela. Também foi realizada a pulverização com o moinho citado anteriormente.

6.4 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos, foram obtidos por *casting* na forma de filmes poliméricos pelo método de intercalação por solução utilizando xileno como solvente. Para nanocompósitos preparados via intercalação por solução os principais métodos de dispersão utilizados são ultrassom e dispersores homogeneizadores como o Ultra-Turrax[®].

Foram preparadas as seguintes amostras:

Tabela 1 – Formulações usadas para a obtenção dos nanocompósitos

Alinhamento	Sistemas	Bent*	mBent*	Fe₃O₄*
-	PEBD puro (PEBD)	-	-	-
-	PEBD/3% Bent (PEBD/3Bent)	3	-	-
-	PEBD/5% Bent (PEBD/5Bent)	5	-	-
Amostras sem campo magnético externo	PEBD/3% Fe₃O₄ (PEBD/3Fe₃O₄)	-	-	3
	PEBD/5% Fe₃O₄ (PEBD/5Fe₃O₄)	-	-	5
	PEBD/3% mBent (PEBD/3mBent)	-	3	-
	PEBD/5% mBent (PEBD/5mBent)	-	5	-
Amostras com campo magnético externo	PEBD/3% Fe₃O₄ (PEBD/3Fe₃O₄ com CM)	-	-	3
	PEBD/5% Fe₃O₄ (PEBD/5Fe₃O₄ com CM)	-	-	5
	PEBD/3% mBent (PEBD/3mBent com CM)	-	3	-
	PEBD/5% mBent (PEBD/5mBent com CM)	-	5	-

* Percentual de carga em relação à massa total de polímero utilizada

Para a obtenção dos nanocompósitos, 3,66g de PEBD foram dissolvidos em 100 mL de xileno a 125 °C por 15 min sob agitação magnética. Paralelamente, nas amostras contendo 3% e 5% de nanocarga, foram adicionadas 0,108 e 0,180 g, respectivamente, em 10 mL de xileno,

sob agitação e aquecimento a 50 °C por 15 min. As soluções foram misturadas e dispersadas em Ultra-Turrax® IKA® T25 digital a 10.000 rpm por 20 min. As soluções foram vertidas em 2 placas de petri de 10,5 cm cada e colocadas na estufa a 65 °C por 18 h. Nas amostras que foram preparadas com campo magnético, um ímã circular com medidas aproximadas as das placas de petri foi posicionado abaixo das mesmas.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.5.1 Preparação das amostras

As nanopartículas (Bent, Fe₃O₄ e mBent) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), temperatura de Curie (T_c) e análise termogravimétrica (TGA).

Os nanocompósitos foram analisados por TGA, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Ótica, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Ensaio de Tração, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e acoplada a um canhão de aplicação de um campo elétrico (MEV-FEG), Microscopia Ótica (MO) e Teste de Permeabilidade.

Para a análise de MEV as amostras foram fraturadas criogenicamente para avaliação da superfície dúctil-frágil do material. Posteriormente, as amostras foram recobertas com ouro de modo a aumentar a condutividade elétrica.

Para as demais análises, nenhuma preparação especial precisou ser realizada.

6.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Nos equipamentos analíticos de difração, a geração de raios X acontece através do bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia. Estes elétrons de alta energia promovem a ejeção de elétrons próximos ao núcleo para regiões mais afastadas, assim um elétron da próxima camada passa a ocupar o espaço deixado pelo elétron anteriormente ejetado. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons ocasionam a emissão de fótons de radiação X. A técnica exige que o feixe de radiação seja monocromático, e uma das alternativas é a utilização de um cristal analisador com estrutura bem definida, que atua como uma grade de difração.⁵⁰

O funcionamento segue a lei de Bragg (equação 1), sendo assim possível calcular a distância entre as camadas de argila (plano d₀₀₁) e, portanto, demonstrar a difusão da magnetita

entre as lamelas de argila, provocando seu afastamento e conseqüentemente aumentando a distância interlamelar.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

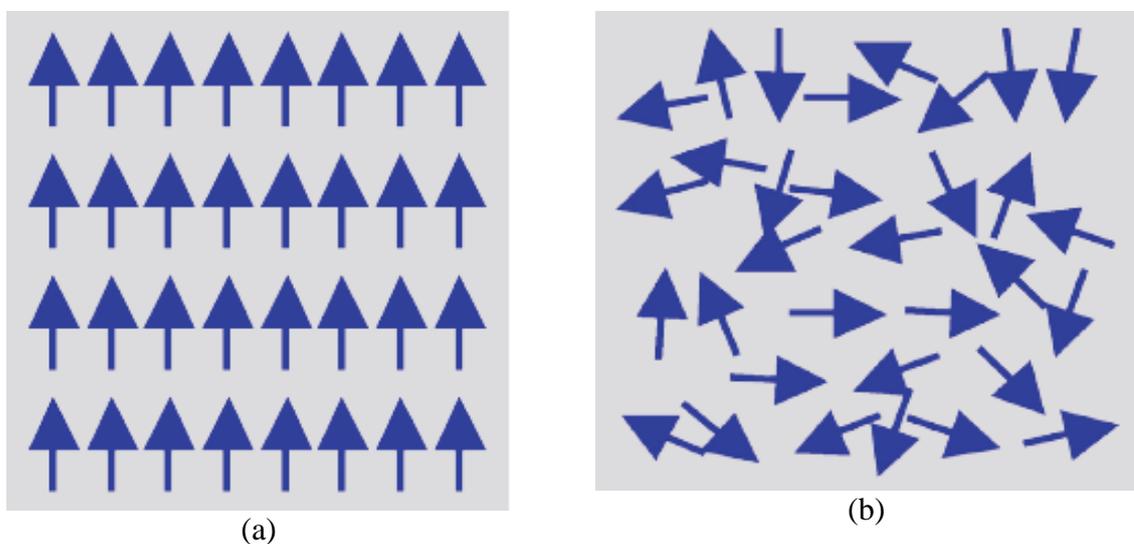
Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

6.5.3 Temperatura de Curie (T_{Cur})

A temperatura de Curie ou ponto de Curie (T_{Cur}) é a temperatura acima da qual um material ferromagnético perde completamente suas propriedades ferromagnéticas e se torna paramagnético (figura 6). A transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético é uma mudança de fase de segunda ordem e pode ser observada através de uma alteração nas propriedades magnéticas ou através de uma alteração na capacidade calorífica.⁵¹

A T_{Cur} de um material pode ser determinado por análise termogravimétrica (TGA) com aplicação de um campo magnético externo e medindo a mudança de peso aparente. Isto é feito facilmente, colocando um ímã acima ou abaixo do cadinho do sensor contendo a amostra ferromagnética.

Figura 6 – Temperatura de Curie: (a) O arranjo dos spins dos elétrons de um material ferromagnético abaixo do ponto de Curie, (b) Disposição dos spins em um material ferromagnético acima da sua temperatura de Curie (isto é, no estado paramagnético)



Abaixo do ponto de Curie, o material é magnético e seu peso parece menor (ímã acima) ou maior (ímã abaixo). Acima do ponto de Curie as propriedades magnéticas do material desaparecem. Não há mais nenhuma força atrativa entre a amostra e o ímã e o instrumento TGA mede o peso real da amostra.⁵¹

A técnica foi efetuada em um aparelho TA modelo Q50, usando em torno de 30,0 mg de amostra a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

6.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta técnica, a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. O modo de análise utilizado foi o convencional, onde a amostra é aquecida ou resfriada em um ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada.

Para materiais poliméricos as curvas de TGA possibilitam a obtenção de informações sobre a estabilidade térmica, determinação de umidade, os mecanismos de decomposição, entre outros.⁵⁰

A técnica foi efetuada em um aparelho TA Instruments modelo Q 50, usando em torno de 12,0 mg de amostra a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 700 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

6.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesta técnica, amostra (A) e referência (R) são inseridas em cápsulas idênticas e aquecidas por uma única fonte de calor. Uma vez que ΔT é proporcional à variação de entalpia, o calor é transferido para as cápsulas.⁵⁰ Algumas transições dos polímeros podem ser observadas, como a transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), variação da entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c). A cristalinidade dos polímeros pode ser determinada empregando-se a relação:

$$X_c = [\Delta H_m] / [\Delta H_m^\circ] \times 100\% \quad (1)$$

Onde: $[\Delta H_m]$ é o calor de fusão da amostra, $[\Delta H_m^\circ]$ é o calor de fusão do polímero 100% cristalino.⁵⁰

As análises foram feitas em um aparelho TA Instruments modelo Q 20, utilizando entre $5,0 \pm 3,0$ mg de amostra (em forma de filme) a uma faixa de temperatura de 0°C a 160°C sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A T_c foi obtida no primeiro resfriamento (ciclo 2) e a T_m e a ΔH_m foram obtidas no segundo aquecimento (ciclo 3).

6.5.6 Microscopia Óptica (MO)

Os cristais nos filmes do polímero puro e das misturas de polímero/argila e polímero/magnetita, com e sem aplicação de campo magnético externo, foram analisadas através de microscopia ótica com luz polarizada a temperatura ambiente em um equipamento Olympus BX41. Foram tiradas micrografias com aumento de 5x e resolução de $20\ \mu\text{m}$.

6.5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas por DMA, em um equipamento TA Instrument QA800 operando no modo “*tension film*”, utilizando uma amplitude de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas em um intervalo de temperatura de -80°C até 100°C , com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\ \text{min}^{-1}$.

6.5.8 Resistência à Tração

A análise das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos é de extrema importância, visto que diferentes materiais devem ter exigências diversas de acordo com a sua aplicação. Nesta análise, uma força longitudinal crescente é aplicada a um corpo de prova até o seu rompimento, e neste intervalo de tempo são medidas as variações no comprimento e a força necessária para provocar essa variação.

As análises foram conduzidas em uma máquina EMIC DL 10000 com célula de carga de 500N. No experimento, cinco exemplares de cada amostra, medindo $3 \times 0,7$ cm, foram utilizados e a média e o desvio padrão foram calculados.

6.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um MEV consiste em usar um feixe de elétrons de diâmetro diminuto para investigar a superfície da amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. O feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular, por um sistema de bobinas de deflexão. O sinal da imagem provem da interação do feixe incidente com a superfície da amostra.⁵²

As imagens dos filmes foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060, operando a uma tensão de 10 kV, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

6.5.9.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, nos permite a obtenção de imagens e a identificação da dispersão elementar através de espectros de EDS (microanálise química quantitativa por níveis de energia dispersiva de raios X).⁵³

Os mapeamentos elementares dos filmes foram realizados no Microscópio Eletrônico Zeiss Auriga, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

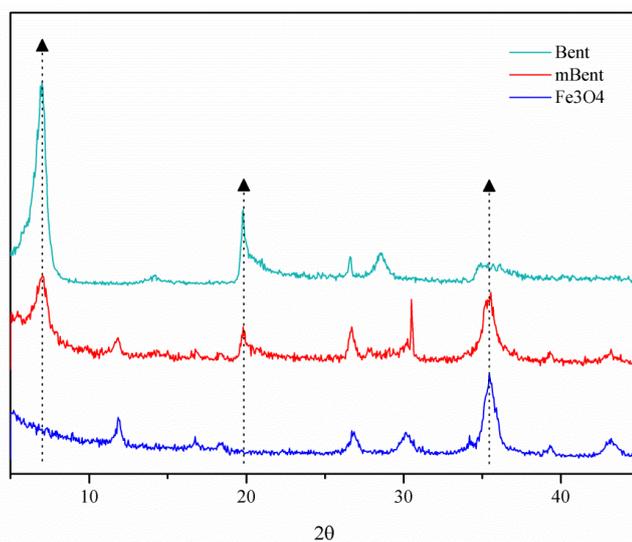
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 ESTUDO DAS NANOPARTÍCULAS

7.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 7 apresenta os difratogramas de DRX das nanopartículas Fe_3O_4 , Bent e mBent. É possível observar que a amostra mBent possui picos associados a Bent e à Fe_3O_4 , indicando que a nanopartícula sintetizada apresenta ambas as espécies na mesma estrutura. A reflexão correspondente ao plano (001) da argila em $2\Theta = 7,0^\circ$ foi mantida, demonstrando que as nanopartículas de magnetita não penetraram entre as lamelas da argila e, conseqüentemente, o espaçamento basal não sofreu alterações. No entanto, esse pico apresenta menor intensidade em comparação com a argila pura devido ao efeito de diluição pela presença da magnetita no material.

Figura 7 – Difratograma das amostras de Bent, mBent e Fe_3O_4



7.1.2 Temperatura de Curie (T_{Cur})

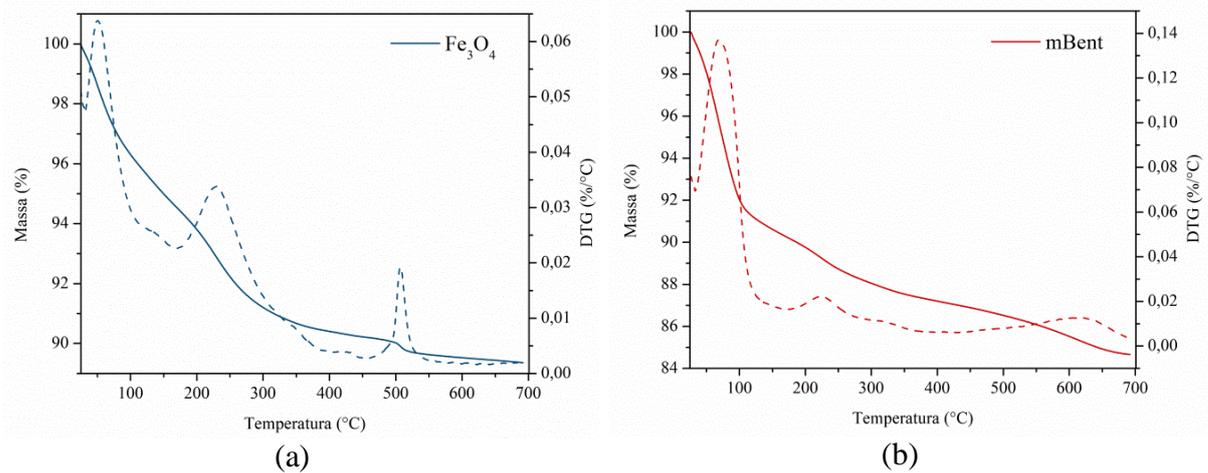
Através das análises de TGA com a aplicação do campo magnético externo, a temperatura de Curie observada para a magnetita foi de 558°C e para a bentonita modificada foi de 676°C . Na literatura, a temperatura de Curie da magnetita encontra-se entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$, corroborando com o valor observado.⁵⁴ A inserção do Fe_3O_4 na Bent fez com que a T_{Cur} se elevasse, possivelmente, a presença da argila atuou como um obstáculo frente a interação da

temperatura com as partículas magnéticas, aumentando a temperatura de trabalho sem ocasionar a perda das propriedades magnéticas da nanocarga.

7.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na figura 8 podemos ver os termogramas das amostras de Fe_3O_4 e mBent sintetizadas em laboratório. Na figura (a) a amostra de Fe_3O_4 apresenta perda de massa total de 11% referente majoritariamente a perda de água entre 50-100 °C. As perdas seguintes a 231 e 507 °C são referentes a dessorção das impurezas e transformação completa da magnetita sintetizada em hematita (Fe_2O_3).⁵⁵

Figura 8 – Termogramas obtidos das amostras de nanopartículas sintetizadas: (a) Fe_3O_4 e (b) mBent



Observa-se na figura 8 (b), uma perda de massa total de 15%, a 74 °C ocorre a maior parte da perda de massa que é referente a perda de água. A perda em torno de 220 °C está relacionada a presença de água coordenada com a argila, e o pico em 616 °C pode estar associado com a decomposição de minerais argilosos.⁵⁶

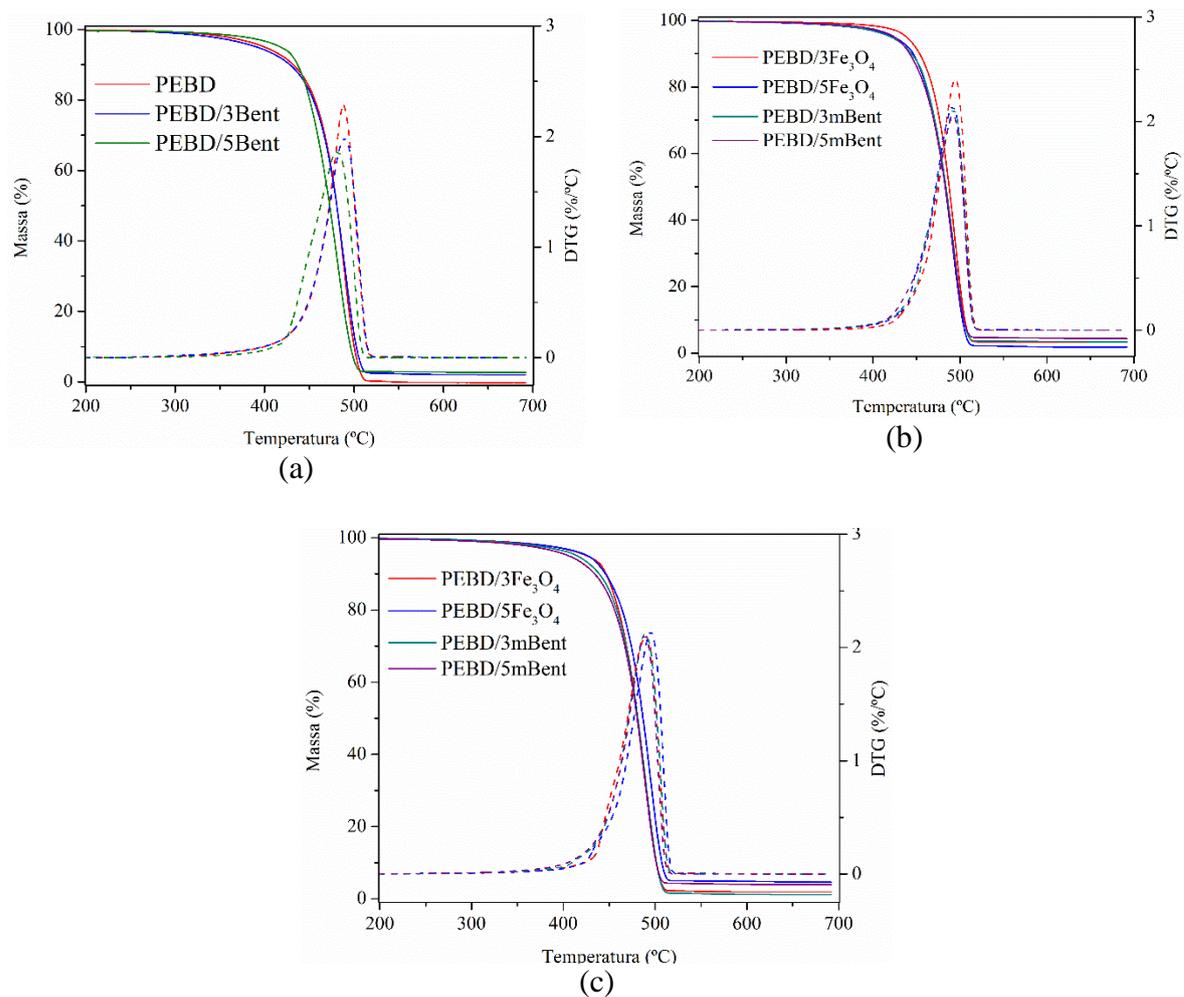
7.2 O EFEITO DE DIFERENTES TEORES DE CARGA E DO ALINHAMENTO DA CARGA NO FILME NANOCOMPÓSITO

7.2.1 Propriedades Térmicas (TGA e DSC) dos nanocompósitos

A análise de TGA foi utilizada para verificar o comportamento térmico dos sistemas com diferentes teores de carga e obtidos pelos métodos de preparação com e sem aplicação de campo magnético externo.

As curvas de perda de massa e DTG vs. temperatura são apresentadas na Figura 9 e os valores obtidos estão contidos na Tabela 1.

Figura 9 – Termogramas das amostras dos filmes (a) PEBD e Bent; (b) PEBD, Fe_3O_4 e mBent e (c) PEBD, Fe_3O_4 e mBent com CM



Na figura 9 (a), pode-se observar as curvas referentes ao polímero puro e aos filmes PEBD/argila, enquanto na figura 9 (b) as curvas referentes aos filmes com magnetita e com argila modificada e na figura 9 (c) os filmes preparados com magnetita e com argila modificada pelos métodos com e sem aplicação de campo magnético externo.

Na figura 9 verifica-se que as curvas de degradação não são significativamente influenciadas pelo teor de carga adicionado nos filmes e pelo alinhamento das nanopartículas. O perfil de perda de massa é semelhante para todas as amostras, sendo possível observar uma perda de massa bem característica, ou seja, um processo de degradação térmica relacionada à decomposição do PEBD.

Em relação à estabilidade térmica, observa-se que embora o perfil das curvas seja semelhante, os resultados da tabela 1 indicaram que tanto a adição de mBent, quanto a adição de Fe_3O_4 , elevou a temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) em até 40°C , proporcionando maior estabilidade térmica, mais perceptível nas amostras PEBD-3 Fe_3O_4 e PEBD-3mBent. Não foram observadas variações significativas na temperatura máxima de degradação (T_p).

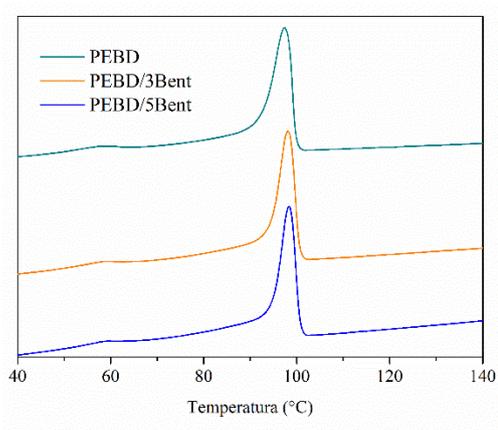
Tabela 2 - Resultados de DSC e TGA dos filmes obtidos a partir dos dois métodos de preparação

Alinhamento	Amostra	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	X_c (%)	$T_{5\%}$ ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	Resíduo (%)
-	PEBD	97	110	70	400	488	0,0
-	PEBD/3Bent	98	109	69	391	489	2,0
-	PEBD/5Bent	98	109	54	418	482	2,7
Amostras sem campo magnético externo	PEBD/3Fe_3O_4	98	109	57	439	495	3,2
	PEBD/5Fe_3O_4	98	110	67	424	492	1,8
	PEBD/3mBent	98	109	57	420	493	3,4
	PEBD/5mBent	98	109	39	424	492	4,4
Amostras com campo magnético externo	PEBD/3Fe_3O_4	98	110	60	426	490	1,9
	PEBD/5Fe_3O_4	98	110	75	427	495	4,6
	PEBD/3mBent	98	110	67	414	488	1,2
	PEBD/5mBent	98	109	48	406	489	3,9

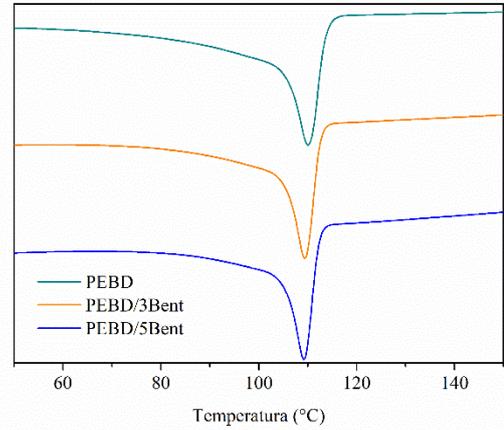
A técnica de DSC foi utilizada para investigar a influência das nanopartículas nas características de cristalização e fusão dos filmes. Na figura 10 encontram-se os termogramas referentes ao primeiro resfriamento e ao segundo aquecimento das amostras de filme.

Conforme a tabela 1 e figura 10 as análises indicaram que as nanopartículas utilizadas não influenciaram as temperaturas características de cristalização (T_c) e fusão (T_m) do material.

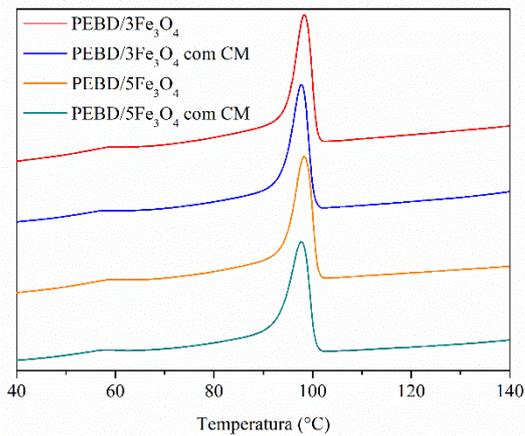
Figura 10 – Curvas de cristalização e fusão dos filmes das amostras: (a) e (b) PEBD puro e com Bent; (c) e (d) PEBD, Fe_3O_4 e mBent e (f) e (g) PEBD, Fe_3O_4 e mBent com CM



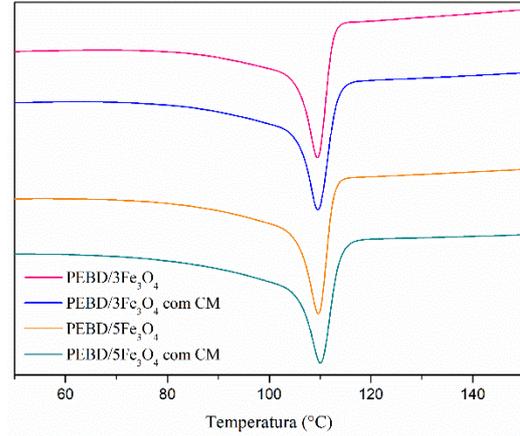
(a)



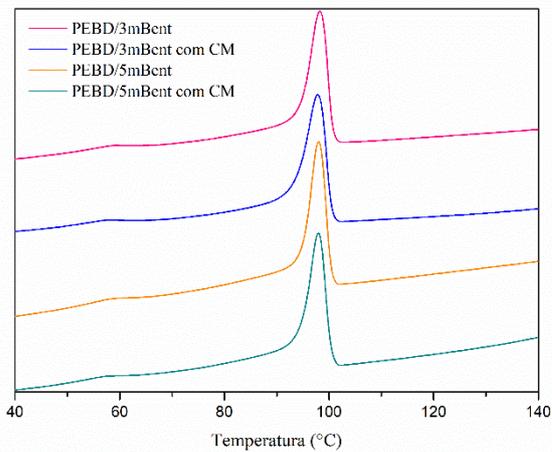
(b)



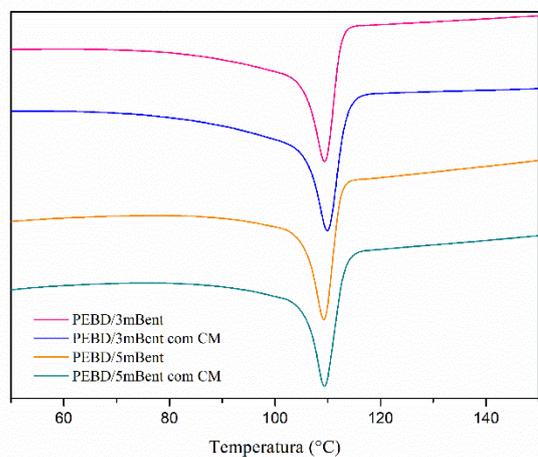
(c)



(d)



(e)



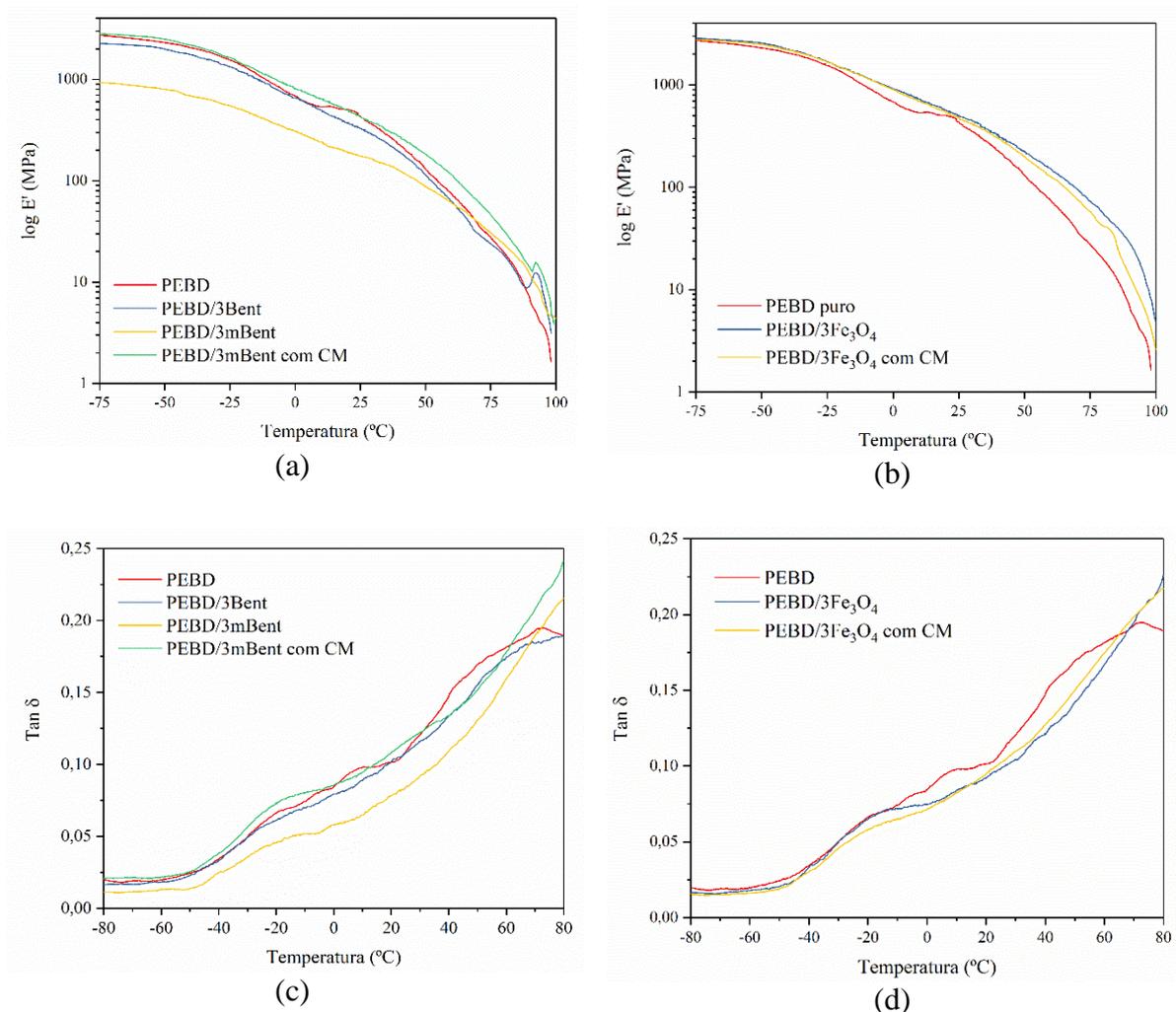
(f)

Em relação ao grau de cristalinidade (X_c), é possível observar um decréscimo quando as nanopartículas são adicionadas, porém, é possível verificar que com o uso de campo magnético, o grau de cristalinidade sofre um ligeiro acréscimo quando comparado com os nanocompósitos sem o uso de campo. Possivelmente o alinhamento das nanopartículas pode estar favorecendo a cristalização do material e assim reduzindo sua fase amorfa. Tal comportamento pode ocasionar um melhoramento nas propriedades de barreira a gases.

7.2.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As características dinâmico-mecânicas dos filmes obtidos através dos diferentes sistemas, foram avaliadas por DMA e são apresentadas na Figura 12.

Figura 11 – Curvas do módulo de armazenamento (E') e da $\tan \delta$ dos sistemas com Fe_3O_4 , com mBent e mBent com CM



Para os filmes com adição de Bent e mBent é possível observar através da figura 11 (a) que a temperaturas mais baixas todos os sistemas apresentam módulos de armazenamento com valores muito próximos. À medida que a temperatura aumenta, verifica-se que os módulos de armazenamento do polímero puro e com argila sofrem um decréscimo, evidenciando a melhor resposta dinâmico-mecânica dos nanocompósitos com adição de argila modificada e com o alinhamento das nanopartículas magnéticas.

Na figura 11 (b) podemos perceber que os sistemas com magnetita e magnetita orientada apresentam módulo de armazenamento superior ao polímero puro em toda a faixa de temperatura, demonstrando que as partículas magnéticas e sua orientação podem melhorar as propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos estudados.

Através da tabela 2 podemos constatar que os sistemas com partículas magnéticas e com alinhamento através da exposição ao campo magnético externo, apresentaram melhor módulo de armazenamento e de perda na temperatura de trabalho.

Tabela 3 – Valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e da $\text{Tan } \delta$ obtidos por DMA para os diferentes sistemas

Alinhamento	Amostra	E' (MPa) 23 °C	E'' (MPa) 23 °C	Tan δ	
				β (°C)	α (°C)
-	-	-	-	β (°C)	α (°C)
-	PEBD	480	49	-19	44
-	PEBD/3Bent	343	36	-28	60
Amostras sem campo magnético externo	PEBD/3Fe₃O₄	527	51	-17	40
	PEBD/3mBent	182	15	-17	46
Amostras com campo magnético externo	PEBD/3Fe₃O₄	505	50	-19	33
	PEBD/3mBent	450	51	-18	46

Na tabela 2 podemos ver os valores das transições β e α para os nanocompósitos apresentados. Observa-se que as relaxações β , geralmente atribuídas ao efeito de pontos de ramificação na fase amorfa do polietileno, não sofreram deslocamentos dos picos com o teor de nanocarga inserido, exceto pela amostra com 3% de Bent. Nas amostras que sofreram influência do campo magnético externo, também não é possível observar variações significativas.

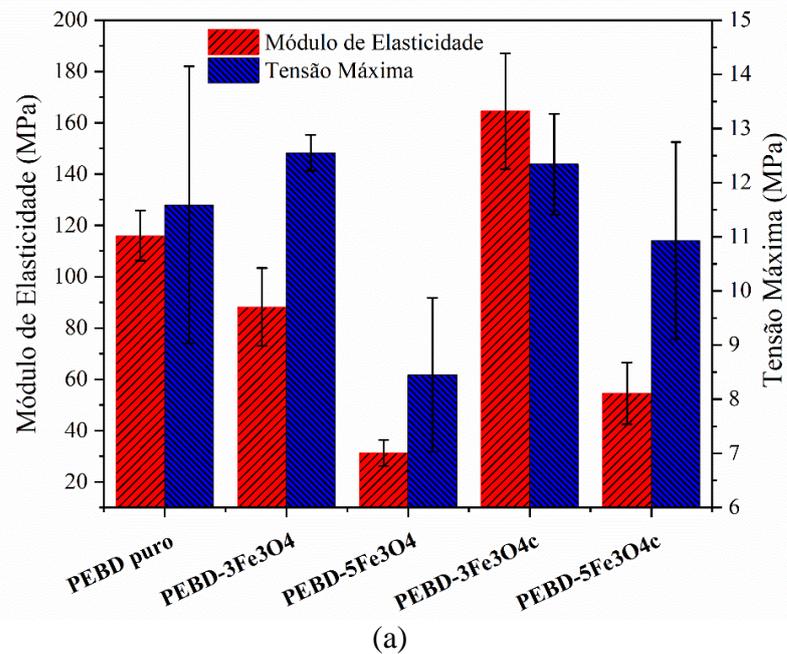
As transições α , relacionadas a fase cristalina, mostraram deslocamento dos picos nas amostras com 3% de Bent e 3% de Fe₃O₄ com CM, porém, esse deslocamento não demonstrou

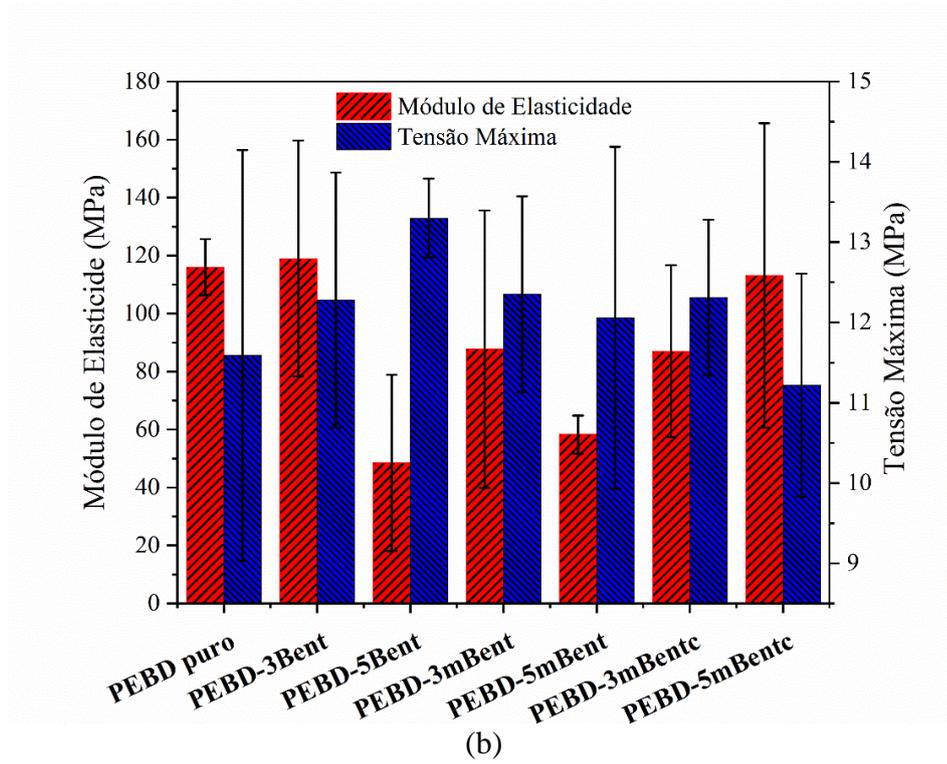
estar relacionado diretamente com a aplicação de campo magnético externo, visto que houve pouca ou nenhuma variação nas amostras com alinhamento.

7.2.3 Resistência à Tração

De acordo com a figura 12, podemos perceber que as análises mecânicas de tração mostram que com o aumento do teor de argila pura ocorre um decréscimo no módulo de elasticidade, evidenciando que a adição da carga torna o filme menos rígido em comparação com a matriz polimérica pura. Em relação a adição da mBent e da Fe_3O_4 observa-se que, embora o acréscimo das cargas também demonstre uma diminuição do módulo de elasticidade dos filmes, o alinhamento das nanopartículas faz com que o módulo de elasticidade sofra um considerável acréscimo, aumentando a resistência à tração e diminuindo a deformação dos nanocompósitos obtidos, corroborando com os resultados encontrados previamente na análise de DMA. Quanto a tensão máxima, a propriedade não foi consideravelmente influenciada tanto com a adição das cargas quanto com o alinhamento das nanopartículas.

Figura 12 – Módulo de Elasticidade e Tensão Máxima obtidas dos sistemas com PEBD puro e com adição de diferentes teores de Bent, mBent e Fe_3O_4 sem e com CM

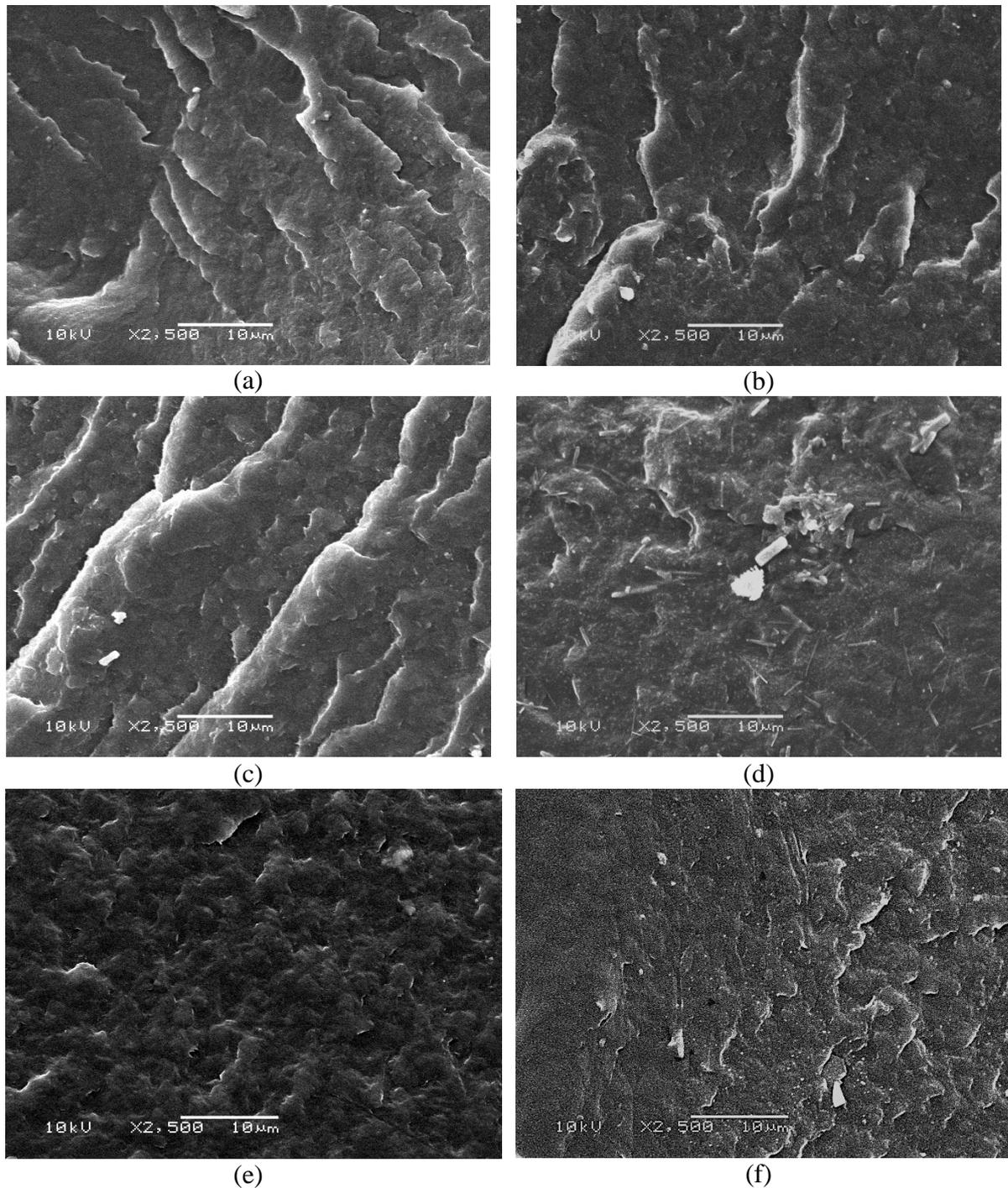




7.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o entendimento da morfologia que os filmes adquiriram com os diferentes teores de carga e o possível alinhamento das nanopartículas magnéticas, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que se encontra na figura 13.

Figura 13 – MEV dos filmes obtidos: (a) PEBD puro, (b) PEBD/3Bent, (c) PEBD/3mBent, (d) PEBD/3Fe₃O₄, (e) PEBD/3mBent com CM e (f) PEBD/3Fe₃O₄ com CM



A figura 13 (a) apresentou morfologia característica dos filmes de PEBD, a figura 13 (b) mostra a superfície um pouco rugosa, mas homogênea do filme com a argila, o que evidencia uma boa dispersão e interação da carga com a matriz. Nas figuras (c) e (d) e (e) e (f) podemos perceber a diferença da superfície da área transversal dos filmes com mBent e Fe₃O₄, sem e com aplicação de campo magnético.

Observa-se que a aplicação do campo magnético, em ambas nanocargas, tornou o filme mais liso e homogêneo em comparação com as amostras que foram preparadas sem aplicação de campo magnético externo.

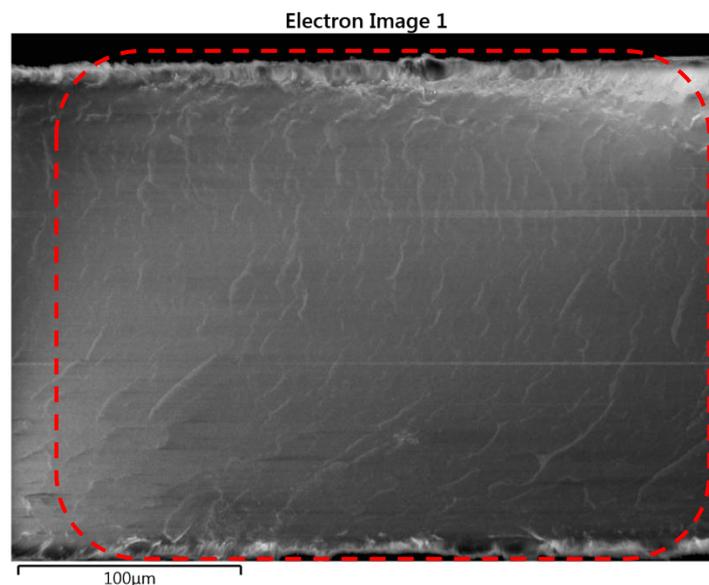
7.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A análise de MEV-FEG foi utilizada para revelar a distribuição elementar de argila e magnetita nos filmes estudados. Na figura 14 podemos ver os resultados da análise realizada nas amostras com teor de 3% de carga.

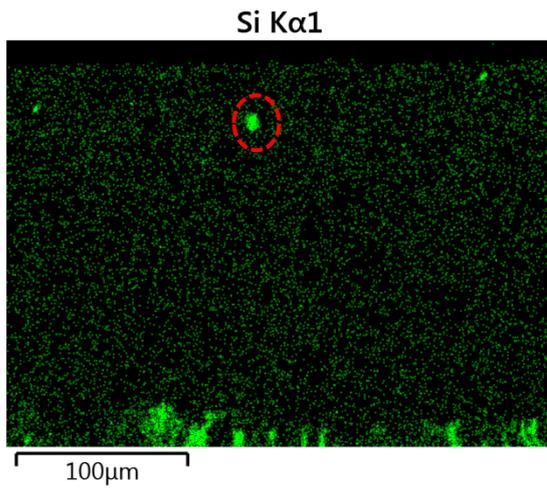
Através da figura 14, podemos perceber que tanto a argila (representada pelo silício) quanto a magnetita (representada pelo Ferro) apresentaram uma boa dispersão em todas as amostras com teor de carga de 3%, apesar do aparecimento de alguns pontos de aglomeração.

Observa-se também que a amostra que sofreu influência do campo magnético externo demonstrou uma dispersão diferenciada. As partículas de Ferro manifestaram preferência para as regiões onde a influência do campo magnético era maior, evidenciando um possível alinhamento das nanopartículas. A boa dispersão e o alinhamento das nanopartículas magnéticas claramente contribuí para o efeito de reforço, como refletido pelo aumento do módulo de elasticidade e de armazenamento.

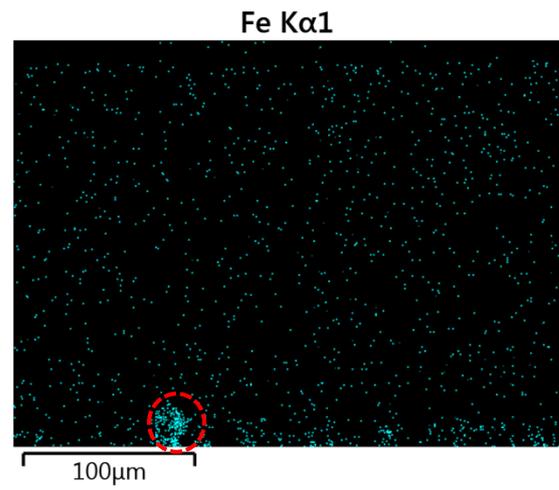
Figura 14 –Mapeamento de Si e Fe através de MEV-FEG: (a) Imagem da seção analisada, (b) Si em PEBD-3mBent, (c) Fe em PEBD-3mBent, (d) Si em PEBD-3mBent com CM, (e) Fe em PEBD-3mBent com CM, (f) Fe PEBD-3Fe₃O₄.



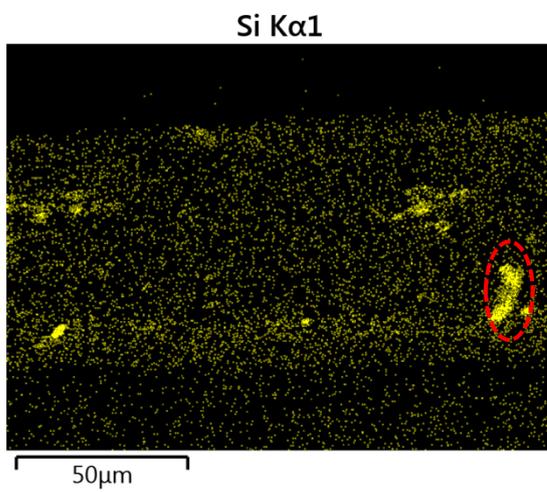
(a)



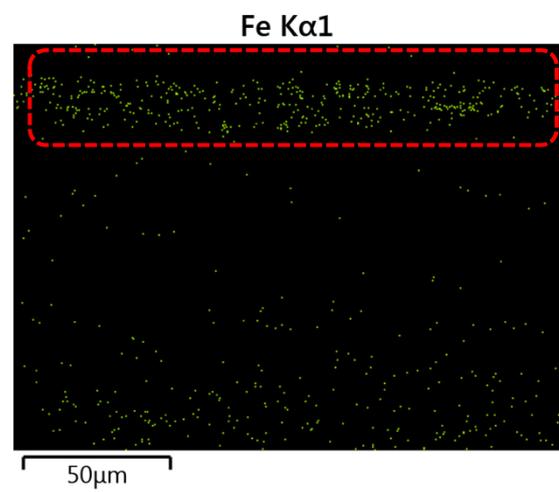
(b)



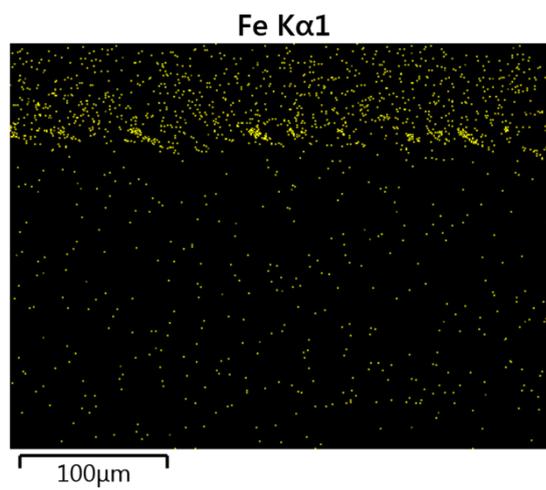
(c)



(d)



(e)

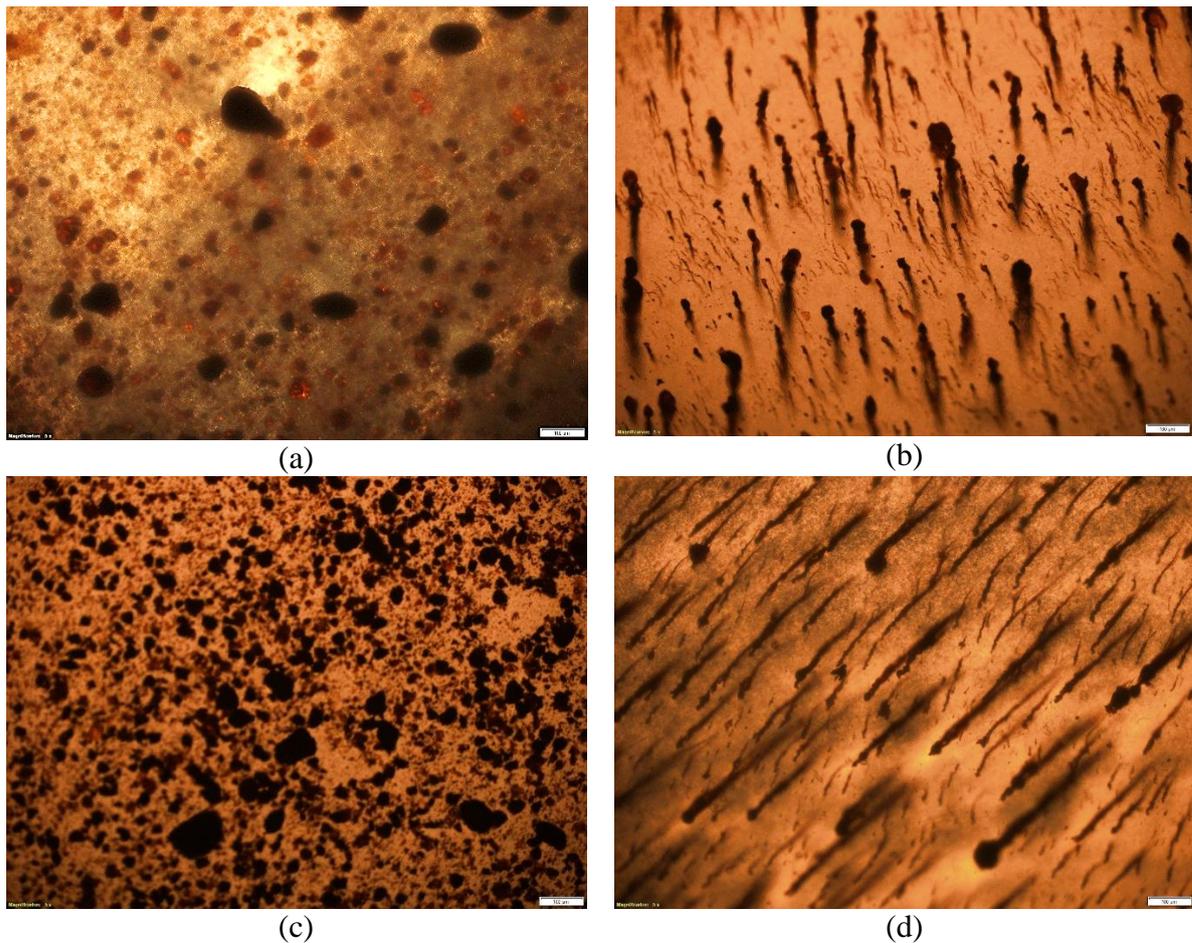


(f)

7.2.5 Microscopia Óptica (MO)

A figura 15 apresenta as micrografias das amostras analisadas, com aumento de 5x e resolução de 20 μm . É possível constatar as diferenças apresentadas pelos filmes que sofreram a influência do campo magnético externo. As amostras (a) PEBD/3mBent e (c) PEBD/3Fe₃O₄ demonstraram uma dispersão aleatória, o que era esperado devido ao método de preparação dos filmes, sem interferências externas. Já nas amostras (b) PEBD/3mBent com CM e (d) PEBD/3Fe₃O₄ com CM, podemos perceber claramente que as partículas seguem direções bem definidas orientadas pelas linhas de campo provenientes do campo magnético, o que corrobora com o alinhamento esperado nas nanopartículas dos filmes onde o campo magnético externo foi aplicado.

Figura 15 – Micrografias das amostras (a) PEBD/3mBent, (b) PEBD/3mBent com CM, (c) PEBD/3Fe₃O₄, (d) PEBD/3Fe₃O₄ com CM



7.2.6 Análise de Custos

Para a aplicação desse sistema na indústria, foi feita uma análise de custo para um quilo da síntese da magnetita, bentonita modificada e produção dos filmes nanocompósitos. Os valores dos reagentes foram baseados no catálogo da Sigma-Aldrich, conforme mostrado nas tabelas 4, 5 e 6.

A magnetita deverá ser produzida pela indústria de segunda geração e os filmes deverão ser produzidos pela indústria de terceira geração, aplicando-se, posteriormente na indústria de quarta geração.

O produtor deverá utilizar equipamentos semelhantes aos utilizados nesse trabalho. Os custos de produção serão relacionados com a obtenção de matéria-prima para a síntese da magnetita e da bentonita modificada e produção dos filmes.

Tabela 4 – Custos da síntese da magnetita

Custos de produção	Preço da matéria-prima (R\$)	Preço da magnetita/kg (R\$)
FeCl₂.4H₂O (kg)	834,00	1.459,50
H₂O₂ 30% v/v (L)	324,00	0,16
NH₄OH 25% v/v (L)	384,00	0,12
Custo total de produção (kg)		1.459,78

Tabela 5 – Custos da síntese da bentonita modificada

Custos de produção	Preço da matéria-prima (R\$)	Preço da magnetita/kg (R\$)
Bentonita (kg)	31,90	16,78
FeCl₂.4H₂O (kg)	834,00	1.009,58
H₂O₂ 30% v/v (L)	324,00	0,11
NH₄OH 25% v/v (L)	384,00	0,12
Custo total de produção (kg)		1.026,60

Tabela 6 - Custos dos nanocompósitos

Custos de produção	Preço da matéria-prima (R\$)	Preço do nanocompósito PEBD-3Bent/kg (R\$)	Preço do nanocompósito PEBD-3mBent/kg (R\$)	Preço do nanocompósito PEBD-5mBent/kg (R\$)	Preço do nanocompósito PEBD-5Fe₃O₄/kg (R\$)
PEBD (kg)	7,50	6,60	6,60	6,60	6,60
Bentonita (kg)	31,90	2,18	-	-	-
Fe₃O₄ (kg)	1.459,78	-	-	-	166,96
mBent (kg)	1.026,60	-	70,45	117,42	-
Xileno (L)	207,00	7,76	7,76	7,76	7,76
Custo total de produção (kg)		16,54	84,81	131,78	181,32

8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O método de coprecipitação se mostrou eficiente para a obtenção da magnetita. A síntese da bentonita modifica foi bem-sucedida tendo em vista os resultados de DRX que apresentaram o aparecimento de picos característicos da magnetita e da bentonita na amostra.

Através dos resultados apresentados pelos nanocompósitos de PEBD/Bent, PEBD/mBent e PEBD/Fe₃O₄ foi possível observar a compatibilidade e boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e a melhoria da estabilidade térmica, propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos filmes com a adição das nanocargas. O aumento do teor de carga nos filmes não apresentou influências significativas nas temperaturas características de fusão e cristalização.

A partir da utilização do campo magnético externo observou-se a influência das linhas de campo no alinhamento das nanopartículas, demonstrado pelos resultados das análises de MEV-FEG e MO, evidenciando o melhoramento principalmente das propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas dos nanocompósitos de PEBD/mBent e PEBD/Fe₃O₄.

A utilização da magnetita na modificação da bentonita e o alinhamento das nanopartículas se mostrou eficiente na melhoria das propriedades estudadas demonstrando o potencial uso da mBent no campo de tecnologia de materiais nanocompósitos.

Serão realizados ensaios futuros para analisar a propriedade de barreira a gases dos filmes nanocompósitos PEBD/Bent, PEBD/mBent e PEBD/Fe₃O₄ e serão realizados ensaios complementares para elucidação do efeito da adição da carga na cristalização do PEBD.

Para possíveis trabalhos futuros, podemos realizar a modificação com moléculas que possuam maior afinidade com a matriz de PEBD, como por exemplo ácido oleico ou organosilanos, para aumentar a compatibilidade. E ainda, a transferência do método de preparação de intercalação em solução para o estado fundido (extrusão), viabilizando o processo e eliminando a utilização de solvente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kumar Sen, S. & Raut, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3**, 462–473 (2015).
2. Billmeyer, F. W. & Wiley, J. *Textbook of Polymer Science. Chemical And Engineering New* (1984). doi:10.1016/0032-3861(72)90126-7
3. Ferreira, L. M., Falcão, A. N. & Gil, M. H. Modification of LDPE molecular structure by gamma irradiation for bioapplications. in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **236**, 513–520 (North-Holland, 2005).
4. Gholizadeh, M., Razavi, J. & Mousavi, S. A. Gas permeability measurement in polyethylene and its copolymer films. *Mater. Des.* **28**, 2528–2532 (2007).
5. Andrew Peacock. *Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications.pdf*. (Marcel Dekker Inc., 2000).
6. Decker, J. J. *et al.* Polyethylene-based nanocomposites containing organoclay: A new approach to enhance gas barrier via multilayer coextrusion and interdiffusion. *Polym. (United Kingdom)* **61**, 42–54 (2015).
7. Michaels, A. S. & Bixler, H. J. Flow of gases through polyethylene. *J. Polym. Sci.* **50**, 413–439 (1961).
8. Chu, F. & Kimura, Y. Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of β -form polypropylene. *Polymer (Guildf)*. **37**, 573–579 (1996).
9. Teixeira-Neto, É. & Teixeira-Neto, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova* **32**, 809–817 (2009).
10. Silva, a R. V & Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2**, 26–35 (2008).
11. Silva, A. R. V & Ferreira, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Rev. eletrônica Mater. e Process.* **3**, 26–35 (2008).
12. Bordes, P., Pollet, E. & Avérous, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 125–155 (2009).
13. Jiao, W. *et al.* Improving the gas barrier properties of Fe₃O₄/graphite nanoplatelet reinforced nanocomposites by a low magnetic field induced alignment. *Compos. Sci.*

- Technol.* **99**, 124–130 (2014).
14. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (WILEY-VCH, 2003).
 15. Klein, C. *Manual of Mineral Science*. 22th edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
 16. Teja, A. S. & Koh, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22–45 (2009).
 17. Suppiah, D. D. & Abd Hamid, S. B. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **414**, 204–208 (2016).
 18. Wei, Y. *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Eng.* **27**, 632–637 (2012).
 19. Klapiszewski, Ł. *et al.* Magnetite nanoparticles conjugated with lignin: A physicochemical and magnetic study. *Appl. Surf. Sci.* **422**, 94–103 (2017).
 20. Nielsen, L. E. Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. 37–41 (2006).
 21. Minelli, M., Baschetti, M. G. & Doghieri, F. Analysis of modeling results for barrier properties in ordered nanocomposite systems. *J. Memb. Sci.* **327**, 208–215 (2009).
 22. Chen, X. & Papathanasiou, T. D. Barrier properties of flake-filled membranes: Review and numerical evaluation. *J. Plast. Film Sheeting* **23**, 319–345 (2007).
 23. Callister, W. & Rethwisch, D. *Materials science and engineering: an introduction. Materials Science and Engineering*. 7th edition. John Wiley & Sons, Inc. (2007). 201.
 24. Esteves, A. C. C., Barros-timmons, A. & Trindade, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Quim. Nova* **27**, 798–806 (2004).
 25. Matsuno, R., Yamamoto, K., Otsuka, H. & Takahara, A. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. *Chem. Mater.* **15**, 3–5 (2003).
 26. Qi, L., Cölfen, H. & Antonietti, M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Nano Lett.* **1**, 61–65 (2001).
 27. Ou, Y., Yang, F. & Yu, Z. Z. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **36**, 789–795 (1998).
 28. Gao, F. Clay / polymer composites: the story. *Mater. Today* **7**, 50–55 (2004).
 29. Moncada, E., Quijada, R. & Retuert, J. Comparative effect of metallocene and Ziegler-Natta polypropylene on the exfoliation of montmorillonite and hectorite clays to obtain

- nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 698–706 (2007).
30. Alexandre, M. & Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **28**, 1–63 (2000).
 31. Toth, R. *et al.* Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: Characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. *Polymer (Guildf)*. **45**, 8075–8083 (2004).
 32. Souza, M. A., Pessan, L. A. & Rodolfo Jr., A. Nanocompósitos de Poli (Cloreto de Vinila) (PVC)/ Argilas Organofílicas. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **16**, 257–262 (2006).
 33. Ravi, V., Loganathan, S., Pugazhenth, G., Thomas, S. & Varghese, T. O. An Overview of Polymer / Clay Nanocomposites. Elsevier Inc. Chapter 2. *Clay-Polymer Nanocomposites* 29–81 (2017).
 34. Cui, Y., Kundalwal, S. I. & Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon* **98**, 313–333 (2016).
 35. Peretz Damari, S. *et al.* Graphene-induced enhancement of water vapor barrier in polymer nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **134**, 218–224 (2018).
 36. Li, X., Bandyopadhyay, P., Nguyen, T. T., Park, O. kyung & Lee, J. H. Fabrication of functionalized graphene oxide/maleic anhydride grafted polypropylene composite film with excellent gas barrier and anticorrosion properties. *J. Memb. Sci.* **547**, 80–92 (2018).
 37. Ali Dadfar, S. M., Alemzadeh, I., Reza Dadfar, S. M. & Vosoughi, M. Studies on the oxygen barrier and mechanical properties of low density polyethylene/organoclay nanocomposite films in the presence of ethylene vinyl acetate copolymer as a new type of compatibilizer. *Mater. Des.* **32**, 1806–1813 (2011).
 38. Yucel, O. *et al.* Enhanced gas barrier and mechanical properties in organoclay reinforced multi-layer poly(amide-imide) nanocomposite film. *Polym. (United Kingdom)* **55**, 4091–4101 (2014).
 39. Zhang, Y., Liu, Q., Zhang, S., Zhang, Y. & Cheng, H. Gas barrier properties and mechanism of kaolin/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **111**, 37–43 (2015).
 40. Takahashi, S. *et al.* Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings. *Polymer (Guildf)*. **47**, 3083–3093 (2006).
 41. Xu, B., Zheng, Q., Song, Y. & Shangguan, Y. Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers. *Polymer (Guildf)*. **47**, 2904–2910 (2006).

42. Perry, D., Ward, W. J. & Cussler, E. L. Unsteady diffusion in barrier membranes. *J. Memb. Sci.* **44**, 305–311 (1989).
43. Choudalakis, G. & Gotsis, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* **45**, 967–984 (2009).
44. Cussler, E. L., Hughes, S. E., Ward, W. J. & Aris, R. Barrier membranes. *J. Memb. Sci.* **38**, 161–174 (1988).
45. Chen, H., Li, Y., Wang, S., Li, Y. & Zhou, Y. Highly ordered structured montmorillonite/brominated butyl rubber nanocomposites: Dramatic enhancement of the gas barrier properties by an external magnetic field. *J. Memb. Sci.* **546**, 22–30 (2018).
46. Xie, X. L., Mai, Y. W. & Zhou, X. P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **49**, 89–112 (2005).
47. Ren, P. G. *et al.* Ultrahigh gas barrier poly (vinyl alcohol) nanocomposite film filled with congregated and oriented Fe₃O₄@GO sheets induced by magnetic-field. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **97**, 1–9 (2017).
48. Ren, P. G. *et al.* Ultrahigh gas barrier poly (vinyl alcohol) nanocomposite film filled with congregated and oriented Fe₃O₄@GO sheets induced by magnetic-field. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **97**, 1–9 (2017).
49. Duan, J., Liu, R., Chen, T., Zhang, B. & Liu, J. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination* **293**, 46–52 (2012).
50. Sebastião V., C. J. *Técnicas de caracterização de polímeros*. **1**, (Artliber, 2004).
51. Mettler Toledo. Curie point measurements by TGA and DSC. *UserCom* **36**, 1–6 (2014).
52. Dedavid, B. A., Gomes, C. I. & Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. *Dados Int. Cat. na Publicação* 60 (2007).
53. Erdman, N., Kikuchi, N., Laudate, A. & Robertson, V. Multispectral Imaging in Anfe-Sem. *Adv. Mater. Process.* **167**, 28–31 (2009).
54. Levy, D., Giustetto, R. & Hoser, A. Structure of magnetite (Fe₃O₄) above the Curie temperature: A cation ordering study. *Phys. Chem. Miner.* **39**, 169–176 (2012).
55. Ong, B H; Devaraj, N K; Matsumoto, M. A. M. H. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1118 © 2009 Materials Research Society 1118-K03-09. **1118**, (2009).
56. Oliveira, C. I. R. De, Rocha, M. C. G., Silva, A. L. N. & Bertolino, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati , Paraíba (Northeast of Brazil). *Ceramica* **62**, 272–277 (2016).