

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EFEITO DA NATUREZA DA SÍLICA USADA COMO ANTIBLOQUEANTE NAS  
PROPRIEDADES DE FILMES DE POLIPROPILENO**

**Tatiana Tamara da Rosa Tavares**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre

2013

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**EFEITO DA NATUREZA DA SÍLICA USADA COMO ANTIBLOQUEANTE NAS  
PROPRIEDADES DE FILMES DE POLIPROPILENO**

**Tatiana Tamara da Rosa Tavares**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos por todo apoio, incentivo e ensinamentos durante o período de realização deste trabalho.

A Braskem pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e também pelo suporte financeiro e de infraestrutura para a realização do trabalho.

Aos participantes da banca examinadora Dr<sup>a</sup>. Márcia Pires Fortes Ferreira, Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sonia Marli Bohrz Nachtigall por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas e amigos da Braskem, principalmente a Caroline Kenne Vicente, Bruna Mendonça, Daiane Cabral, Cristóvão de Lemos, Rodrigo Zeferino, Carla Kremer, Tamara Dinardi, Laís Righi e Aline Renz, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e atenção dedicada.

À minha família e amigos, agradeço por todo o incentivo e compreensão nos momentos de ausência.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
2.1 O POLIPROPILENO.....	14
2.1.1 Homopolímero .....	16
2.1.2 Copolímero randômico .....	17
2.1.3 Copolímero heterofásico .....	18
2.2 AGENTES ANTIBLOQUEANTES.....	19
2.2.1 Tipos de agentes antibloqueantes.....	19
2.2.1.1 Inorgânicos .....	19
2.2.1.2 Orgânicos.....	20
2.2.2 Mecanismos de ação .....	20
2.2.3 Interação com outros componentes da formulação.....	23
2.2.4 Processamento e desempenho.....	25
2.2.5 Efeito nas propriedades do produto .....	26
2.2.5.1 Bloqueio.....	26
2.2.5.2 Propriedades ópticas .....	27
2.3 CENÁRIO .....	28
2.3.1 Problemática .....	28
2.3.2 Informações disponibilizadas por fornecedores de sílicas.....	29
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
4.1 MATERIAIS .....	32
4.2 OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES .....	32
4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES.....	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS .....	34
4.4.1 Distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de laser .....	34
4.4.2 Distribuição do tamanho de poros por intrusão de mercúrio.....	36
4.4.3 Área específica por adsorção de nitrogênio .....	38
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
4.4.5 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).....	41
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	43
4.5.1 Bloqueio.....	43
4.5.2 Géis .....	44
4.5.3 Avaliação do tipo de géis.....	45
4.5.4 Opacidade e Brilho 45° .....	45
4.5.5 Módulo de elasticidade secante a 1% .....	46
4.6 ANÁLISE MULTIVARIADA .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
5.1 AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS COMERCIAIS .....	48

5.1.1	Análise preliminar.....	48
5.1.2	Avaliação em laboratório.....	49
5.1.2.1	Distribuição do tamanho de partículas.....	50
5.1.2.2	Distribuição do tamanho de poros.....	52
5.1.2.3	Área específica.....	54
5.1.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
5.1.2.5	Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).....	57
5.2	AValiaÇÃO EM FILMES DE POLIPROPILENO.....	58
5.2.1	Bloqueio.....	59
5.2.2	Géis.....	61
5.2.2.1	Avaliação do tipo de gel.....	64
5.2.3	Opacidade e Brilho.....	66
5.2.4	Módulo de elasticidade secante a 1%.....	68
5.3	ANÁLISE MULTIVARIADA.....	70
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>7.</b>	<b>PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Arranjos configuracionais possíveis para o PP: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático (Adaptado da referência 9) .....	15
Figura 2. Representação da estrutura molecular do PP homopolímero (Adaptado da referência 9).....	16
Figura 3. Representação da estrutura molecular do PP copolímero randômico (Adaptado da referência 9).....	17
Figura 4. Representação da estrutura do PP copolímero heterofásico (Adaptado da referência 9).....	18
Figura 5. Representação do bloqueio em filmes e da necessidade do uso de antibloqueantes (Adaptado da referência 17).....	21
Figura 6. Representação do bloqueio em (a) superfície lisa e (b) superfície rugosa.....	22
Figura 7. (a) Efeito da sílica no bloqueio de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida (b) Efeito da sílica no coeficiente de fricção de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida (Adaptado da referência 15) .....	24
Figura 8. Efeito da concentração de sílica e do volume de poros (PV) no bloqueio de filme de PEBD (Adaptado da referência 4).....	25
Figura 9. Fotografia de filme laminado com géis (Adaptado da referência 5) .....	26
Figura 10. Bloqueio de filmes de PEBDL contendo 5000 ppm de aditivos antibloqueantes <i>versus</i> temperatura (Adaptado da referência 15).....	27
Figura 11. Esquema simplificado de uma linha de produção de filme tubular de PP (Adaptado da referência 9).....	33
Figura 12. Fotografia da extrusora utilizada para obtenção dos filmes .....	34
Figura 13. Curva de distribuição do tamanho de partículas para uma distribuição simétrica (Adaptado da referência 33).....	36
Figura 14. Representação das partículas primárias (nível 1) e da sua organização (nível 2)...	42
Figura 15. Representações das diferentes morfologias das partículas secundárias de materiais a base de sílica.....	43
Figura 16. Fotografia do equipamento usado para medir bloqueio.....	44
Figura 17. Fotografia da extrusora utilizada para medição de géis.....	45
Figura 18. Fotografia dos equipamentos usados para medir (a) opacidade e (b) brilho .....	46

Figura 19. Distribuição do tamanho de partículas para as sílicas SI-1 e SI-3 .....	51
Figura 20. Distribuição do tamanho de partículas para as sílicas alternativas SI-4, SI-6 e SI-7 .....	52
Figura 21. Curvas de intrusão e extrusão de mercúrio em função do tamanho de poro para as sílicas SI-1, SI-3, SI-4, SI-6 e SI-7 .....	54
Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas (a) SI-1; (b) SI-3; (c) SI-4; (d) SI-6; (e) SI-7. (Barra = 10 $\mu\text{m}$ e 1 $\mu\text{m}$ ) .....	57
Figura 23. Curva típica de SAXS da sílica SI-1 .....	58
Figura 24. Resultados de bloqueio frio e quente e seus desvios .....	61
Figura 25. Resultados de géis nos filmes contendo as sílicas alternativas.....	62
Figura 26. Imagens de microscopia óptica obtidas para os géis encontrados no filme contendo a SI-6 (a) Gel tipo 1; (b) Gel tipo 2; (c) Gel tipo 3. ....	65
Figura 27. Resultados da avaliação realizada por MEV-EDS para os géis encontrados no filme contendo a SI-6 (a) Gel tipo 1 e (b) Gel tipo 2.....	66
Figura 28. Resultados de opacidade e seus desvios .....	68
Figura 29. Resultados de brilho e seus desvios.....	68
Figura 30. Resultados de módulo de elasticidade secante a 1% e seus desvios.....	69
Figura 31. Dendrograma obtido para as sílicas avaliadas .....	70
Figura 32. Esquema relacionando as propriedades texturais e morfológicas com as propriedades dos filmes (a) sílicas SI-4 e SI-7 e (b) sílica SI-6.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre propriedades dos polipropilenos (Adaptado da referência 9) ....	18
Tabela 2. Antibloqueante e filme polimérico de principal aplicação (Adaptado da referência 4) .....	20
Tabela 3. Número de partículas de sílica por grama como uma função do seu volume de poro (Adaptado da referência 4).....	30
Tabela 4. Classificação dos géis conforme tamanho.....	44
Tabela 5. Informações e características texturais e químicas de algumas sílicas comerciais ..	48
Tabela 6. Distribuição do tamanho de partículas das sílicas.....	50
Tabela 7. Distribuição do tamanho de poros das sílicas .....	52
Tabela 8. Área específica das sílicas .....	54
Tabela 9. Resultados de raio de giro e fator de agregação das sílicas.....	58
Tabela 10. Propriedades de bloqueio frio e quente dos filmes contendo as sílicas alternativas .....	60
Tabela 11. Resultados de géis nos filmes contendo as sílicas alternativas .....	62
Tabela 12. Propriedades de opacidade e brilho dos filmes contendo as sílicas alternativas....	67
Tabela 13. Resultados de módulo de elasticidade secante a 1% dos filmes contendo as sílicas alternativas .....	69



## ABREVIATURAS

AFM: microscopia de força atômica  
ASTM: American Society for Testing and Materials  
BET: Brunauer, Emmett e Teller  
BHT: Butil Hidroxi Tolueno  
BOPP: polipropileno biorientado  
COF: coeficiente de fricção  
DM: direção longitudinal do filme  
DT: direção transversal do filme  
EDS: espectrometria de raios X por dispersão de energia  
EPR: borracha de etileno-propileno  
IF: índice de fluidez  
MEV: microscopia eletrônica de varredura  
PEAD: polietileno de alta densidade  
PEBD: polietileno de baixa densidade  
PEBDL: polietileno de baixa densidade linear  
PET: polietileno tereftalato  
PP: polipropileno  
ppm: parte por milhão  
PVC: policloreto de vinila  
rpm: rotação por minuto  
SAXS: espalhamento de raios X a baixos ângulos

## RESUMO

Neste trabalho, sílicas comerciais foram investigadas quanto às suas propriedades texturais e morfológicas e a influência dessas propriedades foi avaliada no efeito antibloqueante e na aparência de filme de PP.

As sílicas que mostraram melhor efeito antibloqueante e melhores resultados quanto à dispersão, resultando em baixo número de géis nos filmes, foram aquelas que apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 6,0  $\mu\text{m}$ , com uma distribuição estreita do tamanho de partículas, volume de poro em torno de 2,2 mL/g e área específica maior que 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Além disso, apresentaram uma morfologia com partículas mais esféricas e menos rugosas e com uma estrutura fractal de superfície. Essas sílicas também apresentaram menor impacto nas propriedades ópticas e tendência a maior módulo de elasticidade secante a 1%.

Foi verificado que a sílica com maior tamanho médio de partículas, em torno de 12  $\mu\text{m}$ , larga distribuição de tamanho de partículas, volume de poro em torno de 5,1 mL/g e área específica de 292  $\text{m}^2/\text{g}$  resultou em filme com número elevado de géis e com piores propriedades ópticas e com tendência a menor módulo de elasticidade. Esta sílica apresentou morfologia com partículas menos esféricas e rugosas e tem uma estrutura fractal de massa.

## ABSTRACT

In this work, textural and morphological properties of commercial silica were investigated and the influence of these properties was evaluated in antiblocking effect and appearance of polypropylene film.

The results showed that the silicas with the best antiblocking effect and dispersion, resulting in a low number of gels in the films, presented average particle size about 6.0  $\mu\text{m}$  with narrow particle size distribution, pore volume about 2.2 mL/g and specific area higher than 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Besides, these silicas have more spherical particle morphology and less roughness, with a surface fractal structure. These silicas also showed less effect on the optical properties, haze and gloss, and tendency to higher values of secant modulus in the films.

It was observed that silica with an average particle size large, about 12  $\mu\text{m}$ , broad particle size distribution, pore volume about 5.1 mL/g and specific area of 292  $\text{m}^2/\text{g}$  results in film with a high number of gels and worst optical properties and tendency to lower values of secant modulus. This silica has less spherical particles and roughness, with a mass fractal structure.

# 1. INTRODUÇÃO

A adesão voluntária entre duas faces de filmes, usualmente chamada de bloqueio, é uma propriedade inerente de alguns filmes como polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polipropileno (PP), entre outros. Uma das explicações para este fenômeno sugere que frações de baixa massa molar dos polímeros tendem a migrar para a superfície do filme e acabam produzindo uma camada adesiva resultando no bloqueio.

Para minimizar o bloqueio dos filmes são adicionados agentes antibloqueantes, que primeiramente minimizam a adesão entre as faces e então fazem com que a força de bloqueio seja reduzida. Basicamente, os agentes antibloqueantes criam microrrugosidades na superfície dos filmes, reduzindo a área de contato entre eles e permitindo a entrada de ar, fazendo com que a separação das faces seja facilitada <sup>[1]</sup>.

Uma ampla variedade de agentes antibloqueantes está disponível no mercado. A escolha correta depende do polímero usado, espessura e requisitos da aplicação final do filme. Aplicações típicas são embalagens para alimentos e produtos têxteis, cabendo ressaltar que nos últimos anos as embalagens flexíveis (filmes) têm evoluído bastante, o que requer o desenvolvimento de processos e materiais cada vez com melhores propriedades <sup>[2]</sup>, como maior transparência, brilho e resistência mecânica.

Um dos antibloqueantes mais utilizados é a sílica sintética, que é fabricada a partir de diferentes processos de forma a obter alta pureza e propriedades específicas. Fatores como número de partículas do antibloqueante na superfície do filme, o tamanho e distribuição de suas partículas e a porosidade destas são de fundamental importância no efeito antibloqueio <sup>[1,3,4]</sup>.

A redução do bloqueio é mais eficiente quanto maiores forem as partículas de sílica utilizadas como aditivo, porém existe um tamanho ideal para cada aplicação. O uso de partículas com tamanhos inadequados para a espessura do filme pode prejudicar outras propriedades importantes do produto final, como o aparecimento de géis <sup>[1,5]</sup>. Gel, também denominado de olho de peixe ou contaminante, pode ser definido como qualquer imperfeição visível a olho nu ou sensível ao tato que pode assumir formato esférico, fibroso, estriado e algumas vezes manchado. A origem ou a característica do gel é sinal de que o processo apresenta falhas e merece alguma atenção especial. A presença deste tipo de contaminante é indesejável e esteticamente inadequada, pois existem numerosas aplicações em que o gel pode

tornar o filme completamente inaceitável. Processos posteriores como o de impressão e laminação devem usar filmes isentos de contaminantes. A presença destes materiais pode causar perda de desempenho do filme, pois são pontos de fragilidade do material <sup>[6,7]</sup>.

Embora o uso de antibloqueantes seja comum em PP poucos estudos têm sido publicados sobre o efeito da natureza desses antibloqueantes nas propriedades do polímero, principalmente quanto à capacidade de dispersão para evitar o surgimento de géis.

O escopo da presente pesquisa reside na utilização de sílicas, dotadas de diferentes características texturais e morfológicas, como agentes antibloqueantes em filmes de PP.

A presente dissertação encontra-se organizada da seguinte forma: o capítulo de “Revisão Bibliográfica” aborda o polipropileno, agentes antibloqueantes e cenário. O capítulo “Objetivos” cita os objetivos principais e específicos. O capítulo de “Parte Experimental” contempla a descrição de materiais, métodos, equipamentos e procedimentos utilizados, assim como um breve descritivo sobre as técnicas empregadas. Em “Resultados e Discussão” são apresentados os resultados obtidos, assim como uma discussão sobre os mesmos. Finalmente, o último capítulo consiste nas principais conclusões extraídas dessa pesquisa.

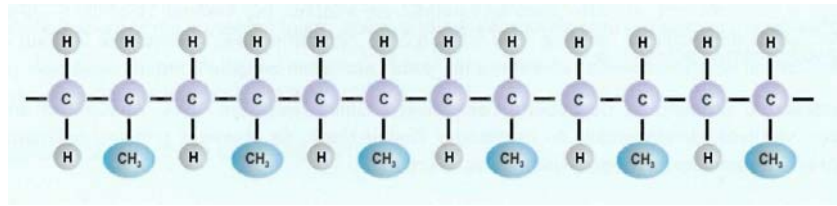
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O POLIPROPILENO

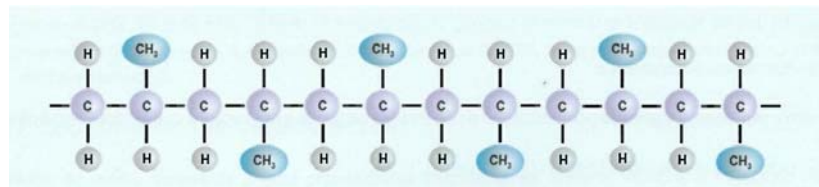
O polipropileno (PP) é uma resina poliolefínica termoplástica semicristalina, obtida por meio da polimerização do monômero propileno. Ele foi sintetizado no início da década de 1950, por Giulio Natta, na Itália, com a produção de polímeros estereorregulares, principalmente polipropileno isotático, a partir dos catalisadores desenvolvidos por Karl Ziegler, na Alemanha, para polimerização de olefinas. O novo produto, um plástico sólido semicristalino, propiciou uma gama de trabalhos sobre síntese estereoespecífica, que produz estruturas químicas de forma controlada, principalmente o PP isotático [8].

A estrutura uniforme do PP isotático (com todos os grupos metila situados do mesmo lado da cadeia molecular) favorece a formação de zonas cristalinas, cuja proporção oscila entre 60 e 70%. Do ponto de vista comercial, o PP isotático é atualmente o mais relevante em termos de volume de utilização no mundo. O PP sindiotático se caracteriza por ter grupos metila ordenados alternadamente no espaço. Em relação ao PP isotático, ele possui aproximadamente 20% menos de zonas cristalinas. Por tal motivo, ele é um material mais flexível, com menor temperatura de fusão e menor densidade e, portanto, com maior resistência ao impacto. No PP atático, os grupos metila constituem uma sucessão estericamente desordenada, anulando a capacidade de cristalização e, portanto, gerando um material amorfo com propriedades mecânicas deficientes, que encontra aplicação comercial somente como adesivos. Em geral, através de qualquer processo de polimerização, sempre é gerada uma pequena porcentagem de estrutura atática. Na Figura 1 são mostrados os arranjos configuracionais possíveis para o PP [9].

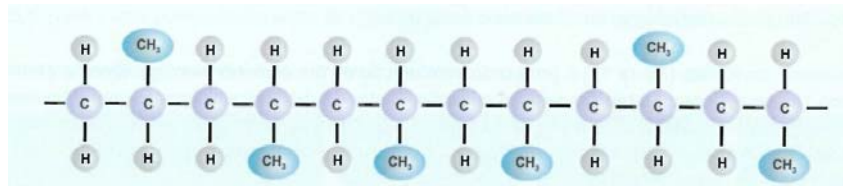
Nos anos subsequentes à sua descoberta, o PP entrou em um desenvolvimento industrial tão dinâmico que atualmente é um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados e continua a apresentar um futuro muito promissor face à incrível combinação de propriedades e custos, adequação aos mais variados processos de transformação e tecnologias limpas utilizadas para produção do mesmo. Entre suas principais propriedades estão: facilidade de processamento e moldagem, baixa densidade, boa resistência química e boas propriedades físicas e mecânicas [10].



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Arranjos configuracionais possíveis para o PP: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático (Adaptado da referência 9)

Avanços no sistema catalítico, processo de polimerização e modificações pós-reator, destacando-se aqui a adição de aditivos, permitem ao PP exceder as limitações em propriedades, sendo agora competitivo com diversos outros tipos de polímeros e materiais. Em 2012, o PP foi o maior responsável pela demanda mundial de polímeros, cerca de 26%, seguido pelo PVC com 18%, PEAD com 17%, PEBDL com 11% e PEBD e PET empatados com 9% <sup>[11]</sup>.

Os aditivos têm exercido uma função técnica importante neste desenvolvimento. Através da escolha e dosagem adequada dos aditivos, podem-se obter materiais poliméricos adequados para cada tipo de aplicação. De fato, os aditivos permitem o uso de plásticos em aplicações onde, sem o uso dos mesmos, teriam reduzidas chances de sucesso; daí serem vistos hoje como componentes indispensáveis. Os aditivos são substâncias dispersas nos materiais poliméricos que têm como função tanto modificar o comportamento destes no curso do processo, como melhorar suas propriedades finais. Os tipos e quantidades dos aditivos

adicionados dependem do polímero, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto <sup>[12]</sup>. Pode-se citar como exemplo o uso de antibloqueantes quando a aplicação é destinada ao segmento de filmes.

Utilizando como parâmetro a presença de comonômero na cadeia, o PP pode ser classificado em homopolímero, copolímero randômico ou aleatório e copolímero heterofásico. Cada tipo de PP possui propriedades intrínsecas que definirão o desempenho do produto final e conseqüentemente, suas aplicações.

### 2.1.1 Homopolímero

O PP homopolímero (Figura 2) contém somente propeno em sua cadeia polimérica. Sua estrutura possui alta cristalinidade, o que lhe confere elevada rigidez e elevada dureza, ao mesmo tempo em que resulta em um efeito negativo sobre a resistência ao impacto <sup>[7]</sup>. A temperatura teórica de fusão de um PP homopolímero perfeitamente isotático é de aproximadamente 171°C. As resinas de PP isotático disponíveis comercialmente possuem temperatura de fusão variando de 160 a 166°C <sup>[13]</sup>.



Figura 2. Representação da estrutura molecular do PP homopolímero (Adaptado da referência 9)

PP homopolímero é mais amplamente utilizado que os outros tipos de PP, randômico e heterofásico. É utilizado numa grande variedade de processos de transformação que resultam em produtos para as mais variadas aplicações. Pelo processo de injeção, o PP homopolímero é transformado em móveis, tampas em geral, peças para eletrodomésticos, utilidades domésticas, brinquedos e peças com ciclo rápido de injeção. Pelo processo de sopro, destaca-se a aplicação em frascos para sucos, água mineral, cosméticos e produtos de higiene e limpeza. Por extrusão é transformado em monofilamentos para cordas, em multifilamentos para estofamentos, para tapetes e não tecido; em chapas para termoformagem de embalagens em geral e em fitas de rafia para produção de tecidos para sacarias, *big bag* e bases de carpetes. A extrusão de filmes tubulares ou planos gera filmes mono ou biorientados (BOPP)



para embalagens para alimentos, flores, confecções e filme de torção para embalagens de balas e bombons <sup>[9,14]</sup>.

Por copolimerização de propeno com outras olefinas (eteno, por exemplo), se obtém os copolímeros que apresentam propriedades modificadas em relação ao homopolímero, como maior resistência ao impacto e maior transparência.

### 2.1.2 Copolímero randômico

O PP copolímero randômico ou aleatório (Figura 3) é produzido pela adição de um comonômero, usualmente eteno e/ou buteno. Copolímeros randômicos contem, em geral, até 4% em peso de comonômeros inserido aleatoriamente na cadeia polimérica dependendo do processo de polimerização. Esses copolímeros são utilizados em aplicações que requerem excelentes propriedades ópticas ou baixa temperatura de fusão <sup>[14]</sup>.



Figura 3. Representação da estrutura molecular do PP copolímero randômico (Adaptado da referência 9)

A introdução de unidades etilênicas cria irregularidades na cadeia, interrompendo as sequências estereorregulares, afetando a conformação helicoidal e impelindo estes segmentos para fora do cristalito, o que causa uma grande redução na cristalinidade e na temperatura de fusão do PP. Quando o comonômero é o 1-buteno pode não haver mudança da conformação helicoidal, mas é gerada uma imperfeição na cadeia, o que também diminui a cristalinidade e temperatura de fusão do polímero <sup>[8]</sup>.

O PP randômico é utilizado em aplicações onde se deseja obter transparência, soldabilidade ou resistência ao impacto, superiores às obtidas com o PP homopolímero. Pelo processo de injeção é transformado em utilidades domésticas e peças com elevada transparência. Pelo processo de sopro, destaca-se a aplicação em frascos para sucos, água mineral e cosméticos. A extrusão de filmes planos ou tubulares gera filmes mono ou biorientados para embalagens que requeiram excelente brilho, transparência e soldabilidade <sup>[9]</sup>.

### 2.1.3 Copolímero heterofásico

O PP copolímero heterofásico (Figura 4) tem um teor maior de eteno (usualmente de 5 a 15%). Este copolímero apresenta uma fase borrachosa dispersa numa matriz de PP. O PP, normalmente um homopolímero, é produzido em uma primeira fase, seguido da copolimerização de propeno com eteno para formar uma fração de borracha de etileno-propileno (*Ethylene-Propylene Rubber - EPR*), dispersa na matriz do homopolímero de PP. A principal razão para o desenvolvimento do PP heterofásico (início dos anos 60) foi para se obter melhor resistência ao impacto à baixa temperatura. A introdução de um componente elastomérico, caracterizado por baixíssimo módulo de flexão, aumenta a resistência ao impacto da matriz de homopolímero de PP e reduz a rigidez, dureza e resistência à tração [8].



Figura 4. Representação da estrutura do PP copolímero heterofásico (Adaptado da referência 9)

Pelo processo de injeção é transformado em utilidades domésticas, tampas, carcaças de eletrodomésticos, baldes industriais, para-choque de automóveis, peças automotivas, caixas hortifrutícolas e peças de paredes finas [9].

A Tabela 1 mostra um comparativo entre os tipos de PP e suas propriedades mais relevantes.

Tabela 1. Comparação entre propriedades dos polipropilenos (Adaptado da referência 9)

Propriedade	Homopolímero	Copolímero Randômico	Copolímero Heterofásico
Rigidez / resistência ao empilhamento	3	2	1
Transparência	2	3	1
Resistência ao impacto	1	2	3
Soldabilidade	1	2	Não Aplicável

(1 = menor, 2 = intermediário, 3 = maior)

## 2.2 AGENTES ANTIBLOQUEANTES

### 2.2.1 Tipos de agentes antibloqueantes

A escolha correta de um antibloqueante depende do polímero usado e da qualidade requerida na aplicação do filme. A seguir um breve descritivo de alguns dos diferentes tipos de antibloqueantes disponíveis.

#### 2.2.1.1 Inorgânicos

- Terra diatomácea e outras sílicas naturais: terra diatomácea é um dos antibloqueantes mais frequentemente usados, embora sua gama de aplicação tenha recentemente diminuído quando foi descoberto que este antibloqueante absorve outros aditivos durante a extrusão. Sua natureza abrasiva é outra razão para a diminuição do seu uso. A substituição de partes de equipamentos devido à abrasão é motivo de gastos significativos. Finalmente, formas cristalinas de sílica, também presentes na terra diatomácea, são consideradas prejudiciais à saúde, o que também diminuiu o interesse na sua aplicação <sup>[15, 16]</sup>.
- Talco: a principal desvantagem no uso do talco é porque este absorve outros aditivos, como antioxidantes, agentes deslizantes e auxiliares de processamento. A ausência ou redução nos níveis desses aditivos acarreta problemas durante a produção, processamento e, conseqüentemente, na qualidade do filme. Talcos modificados têm um bom balanço de propriedades, tais como baixa absorção de aditivos e de umidade, facilidade de manuseio, e essa combinação fornece uma interessante alternativa a outros antibloqueantes <sup>[15]</sup>.
- Sílica sintética: três tipos de sílica sintética são usados como agentes antibloqueantes, incluindo sílica gel, precipitada e pirogênica. A sílica gel e a precipitada são as mais comuns. Os três tipos foram desenvolvidos de forma a conter uma estrutura amorfa, a qual não é considerada prejudicial à saúde. É sabido que sílicas absorvem aditivos deslizantes e, a partir do controle do tamanho dos poros da sílica, é possível diminuir essa absorção. Ao contrário de outros agentes antibloqueantes, como o talco, a sílica amorfa não influencia na cristalização e taxas de nucleação do polímero <sup>[15]</sup>.

### 2.2.1.2 Orgânicos

- Amidas de ácidos graxos: além dos antibloqueantes inorgânicos, certos materiais orgânicos, como erucamida (13-cis-docosenamida), oleamida (9-cis-octadecenamida), behenamida (docosanamida), estearamida (octadecanamida), entre outros, também podem apresentar algum efeito antibloqueante. O mecanismo que previne o bloqueio não está claramente entendido, mas alguns estudos indicam que essas substâncias migram para a superfície do filme e atuam como uma barreira entre as duas faces do filme. Essas amidas, comparativamente aos materiais inorgânicos, têm uma baixa eficiência como antibloqueante, mas um excelente efeito como deslizante. Por isso, amidas de ácidos graxos são usadas majoritariamente como agentes deslizantes. É comum o uso combinado de antibloqueantes e deslizantes para garantir um bom balanço entre bloqueio e deslizamento dos filmes <sup>[1]</sup>.

Na Tabela 2 são listados os antibloqueantes juntamente com o polímero de principal aplicação.

Tabela 2. Antibloqueante e filme polimérico de principal aplicação (Adaptado da referência 4)

<b>Antibloqueante</b>	<b>Filme</b>
Sílica sintética	PP, PEBD, PEBDL
Sílica natural	PEBD
Talco	PEBD, PEBDL
Orgânico	PP

### 2.2.2 Mecanismos de ação

Como já mencionado anteriormente, os agentes antibloqueantes minimizam a adesão entre as faces do filme e então fazem com que a força de bloqueio seja reduzida (Figura 5). Contudo, os estudos disponíveis em agentes antibloqueantes não são elucidativos o suficiente para esclarecer o mecanismo de ação destes. Há muito tempo sabe-se que o bloqueio é causado pela presença de polímeros de baixa massa molar, como oligômeros. Condições especiais de polimerização e extração do material de baixa massa molar são geralmente suficientes para eliminar o bloqueio, mas raramente são utilizados porque a adição de aditivos antibloqueantes é mais econômica <sup>[15]</sup>. A seguir alguns parâmetros que podem causar bloqueio ou reduzi-lo:

- migração de substâncias – bloqueio pode ser reduzido pela sua eliminação ou imobilização
- temperatura de fabricação, estocagem e uso
- pressão na qual o material é usado ou armazenado
- taxa de difusão
- rugosidade da superfície

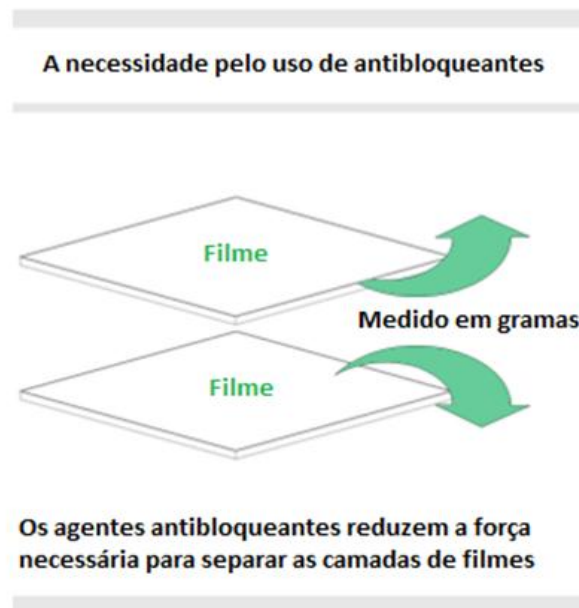


Figura 5. Representação do bloqueio em filmes e da necessidade do uso de antibloqueantes (Adaptado da referência 17)

É importante considerar a interação entre componentes orgânicos da formulação e os aditivos antibloqueantes, como sílica ou talco. Tal interação ocorre por causa das ligações químicas e forças físicas. Materiais minerais têm grupos hidroxila na sua superfície e esses grupos podem reagir com muitos polímeros e aditivos. Muito provavelmente ligações de hidrogênio estão envolvidas nesse processo. Devido à baixa energia de formação da ligação hidrogênio, essas ligações são fáceis de serem rompidas e também de serem refeitas, o que significa que a ligação hidrogênio reduzirá a migração de substâncias, as quais são susceptíveis a essa ligação <sup>[15]</sup>.

Forças de Van der Waals e muitos mecanismos de absorção são creditados em formar camadas de substâncias orgânicas nas superfícies dos antibloqueantes. É sabido que fragmentos poliméricos de baixa massa molar são mais susceptíveis a se envolverem nessas interações porque tem maior mobilidade e maior probabilidade de encontrarem um parceiro

para interação. É postulado aqui que interações entre aditivos antibloqueantes inorgânicos e polímeros com baixa massa molar levam a absorção desses compostos de baixa massa molar, imobilizando-os no interior do material, reduzindo a probabilidade da sua migração ou diminuindo sua migração [15].

Temperaturas de fabricação, estocagem e uso do material influenciam a taxa de difusão de componentes migratórios porque a temperatura aumenta o movimento Browniano, reduzindo a viscosidade e a efetividade da ligação hidrogênio. Pressão ou uma forte tensão aumentam o contato entre as faces do filme e faz com que o processo de difusão seja menos restrito pelas barreiras relacionadas à superfície do material [15].

A rugosidade da superfície é um mecanismo frequentemente mencionado para a atuação dos antibloqueantes. Em uma publicação [1], os resultados são apresentados como se as partículas da sílica fossem para a superfície do filme. De acordo com os resultados, os autores acreditam que os aditivos antibloqueantes formam um tipo de espaço entre as duas faces do filme. A Figura 6 mostra um esquema considerando a rugosidade superficial do filme no efeito antibloqueante.

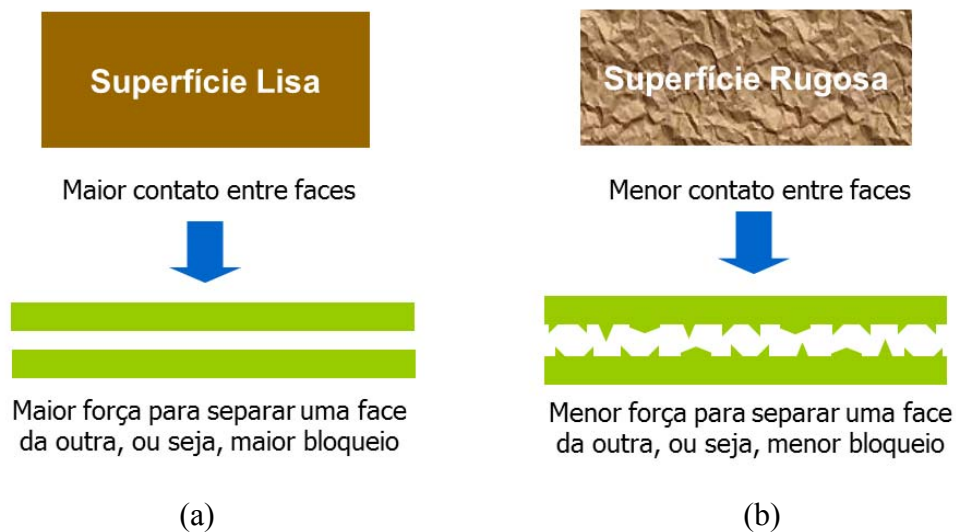


Figura 6. Representação do bloqueio em (a) superfície lisa e (b) superfície rugosa

Em termos gerais, o mais provável mecanismo de ação dos aditivos antibloqueantes é que estes criam microrrugosidades na superfície dos filmes, reduzindo a área de contato entre eles e permitindo a entrada de ar, fazendo com que a separação das faces seja facilitada.

### 2.2.3 Interação com outros componentes da formulação

É comum o uso combinado de sílica e agentes deslizantes, usualmente do tipo amida, que atuam modificando as propriedades superficiais dos filmes reduzindo o coeficiente de fricção (COF) entre as faces do filme e entre o filme e outras superfícies que o mesmo entre em contato.

Num estudo <sup>[15]</sup> em filmes de PE onde foi avaliado o efeito antibloqueante da sílica contendo 0,1% de estearamida ou oleamida, foi verificado que no caso da formulação contendo oleamida a sílica atua como um antibloqueante e reduz o bloqueio conforme aumenta seu teor. No caso da formulação com estearamida foi verificado que a sílica não afeta o desempenho da estearamida, que nesse caso tem melhor desempenho como antibloqueante que a sílica. Já na avaliação de COF a sílica não afetou esta propriedade da oleamida. Na combinação de oleamida e sílica, a sílica é o antibloqueante e a oleamida é o deslizante. Contudo, a sílica reduz o COF de filmes contendo estearamida. Nessa combinação de estearamida e sílica, a sílica atua como deslizante e a estearamida como antibloqueante. A partir desse exemplo é possível concluir que:

- aditivos usados em combinação podem atuar sinergicamente, ajudando a reduzir uma deficiência
- dependendo da combinação, a função de um aditivo pode se modificar (um conhecido antibloqueante pode se tornar um deslizante e vice versa)

A Figura 7 demonstra a natureza complexa de ação dos vários aditivos.

Em outro estudo <sup>[18]</sup>, foram avaliados filmes de PEBDL contendo diferentes tipos de antibloqueantes e 1000 ppm (partes por milhão) de erucamida como agente deslizante. Erucamida tem menor efetividade quando combinada com sílica sintética de elevada área superficial e volume de poro.

Já em outro estudo <sup>[19]</sup>, também em filmes de PEBDL, foram avaliados diferentes antibloqueantes e erucamida em diferentes teores e foi verificado que o melhor balanço de propriedades ópticas e antibloqueante foi obtido quando usada uma sílica sintética.

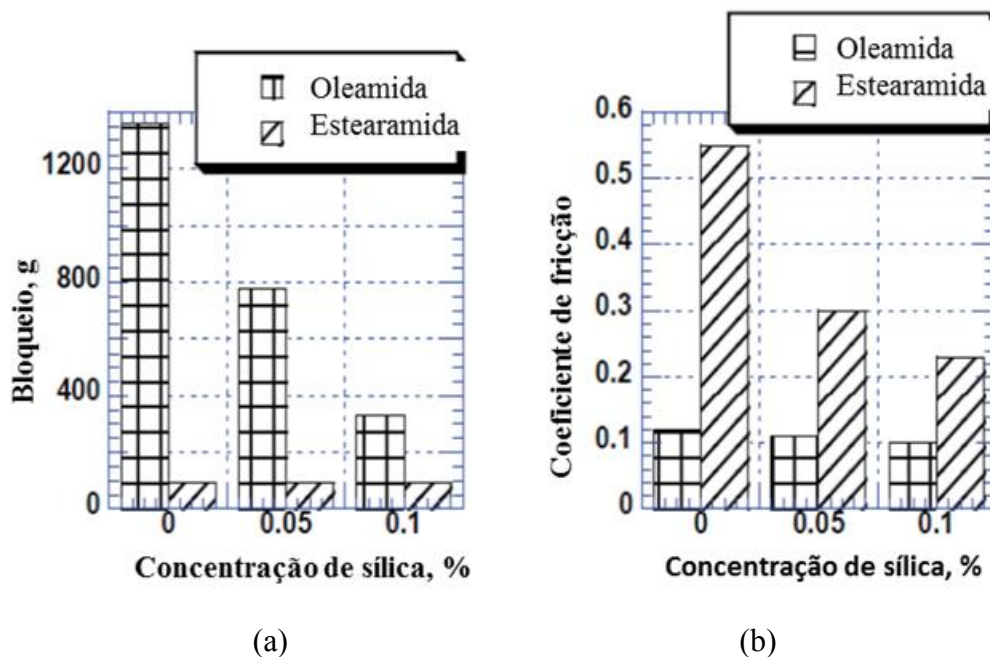


Figura 7. (a) Efeito da sílica no bloqueio de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida (b) Efeito da sílica no coeficiente de fricção de filmes de PE contendo 0,1% de oleamida ou estearamida (Adaptado da referência 15)

Estudos em filmes de PEBDL também indicaram que as interações entre aditivos estabilizantes, especificamente antioxidantes e estabilizantes à luz, e sílica dependem do tipo de sílica usada e da estrutura molecular do aditivo [20]. Foi apresentado que essas interações têm uma importante função na melhoria da estabilização termo-oxidativa dos filmes de PEBDL [21]. Em outro estudo [22], também em filmes de PEBDL, foi verificada uma descoloração produzida pela interação entre a sílica e a erucamida, a qual foi atribuída ao fato da sílica catalisar a degradação térmica da erucamida. Além disso, a presença da sílica reduziu o efeito do antioxidante primário, pois se considerou que o antioxidante fenólico foi adsorvido na superfície da sílica e, por estar imobilizado, não foi capaz de desempenhar sua função.

Para melhorar o desempenho de aditivos antibloqueantes inorgânicos, uma das ações importantes é eliminar a influência sobre os aditivos deslizantes, pois é sabido que estes antibloqueantes absorvem aditivos deslizantes. No caso de sílica, essa absorção depende do volume de poro [15,18]. Quanto maior o volume de poro da sílica melhor é o seu desempenho como antibloqueante, mas também maior a probabilidade da sílica absorver o agente deslizante e aumentar o COF do filme, o que não é desejável. Na Figura 8 são apresentados os resultados de bloqueio em filmes de PEBD contendo de 1000 a 3000 ppm de sílica de diferentes volumes de poro [3,4].



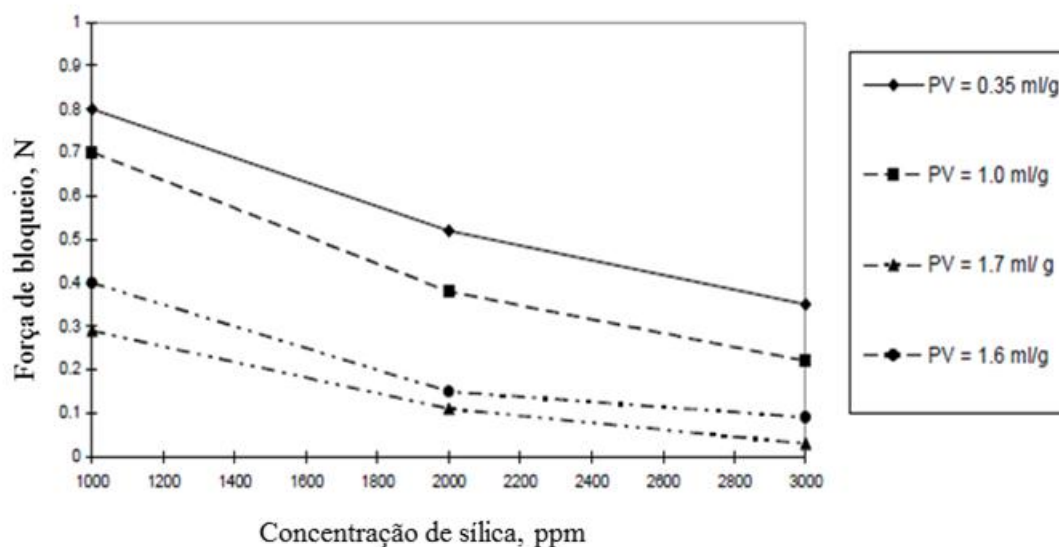


Figura 8. Efeito da concentração de sílica e do volume de poros (PV) no bloqueio de filme de PEBD (Adaptado da referência 4)

#### 2.2.4 Processamento e desempenho

Uma dispersão adequada do aditivo antibloqueante é considerada de fundamental importância para a eficiência da sua ação. A aglomeração do antibloqueante e a sua dispersão insuficiente diminuem seu efeito antibloqueante no filme. O tamanho das partículas também é importante, considerando que as maiores podem causar defeitos nos filmes e assim reduzir o desempenho das propriedades mecânicas destes. Ao mesmo tempo, a área específica das partículas maiores é menor e, portanto, elas reduzem a capacidade de absorver substâncias de baixa massa molar, que é um dos pré-requisitos do bom desempenho dos antibloqueantes <sup>[15]</sup>.

Antibloqueantes orgânicos, sólidos de baixa temperatura de fusão, podem ser misturados com outros componentes da formulação sem maiores dificuldades. Já o processo de mistura de aditivos antibloqueantes inorgânicos é mais exigente em termos de capacidade de equipamentos.

Os aditivos antibloqueantes podem ser misturados das seguintes formas:

- adição direta no polímero (geralmente o aditivo é pré-misturado com polímero na forma de pó ou esferas)
- via *masterbatch* (mistura concentrada do aditivo dentro de uma matriz polimérica)

O principal objetivo da mistura é quebrar aglomerados e partículas úmidas do aditivo antibloqueante com o polímero. Aglomerados restantes produzirão defeitos no produto final,

os quais diminuirão a sua qualidade <sup>[15]</sup>. Na Figura 9 é mostrado um exemplo de filme laminado com defeitos (géis).



Figura 9. Fotografia de filme laminado com géis (Adaptado da referência 5)

## **2.2.5 Efeito nas propriedades do produto**

### **2.2.5.1 Bloqueio**

O bloqueio de filmes poliméricos contendo aditivos antibloqueantes inorgânicos depende de alguns fatores como:

- tipo de polímero
- capacidade antibloqueante e concentração do aditivo
- presença de outros aditivos que podem influenciar as características de bloqueio do material
- temperaturas de fabricação, armazenagem e uso

O bloqueio de polímeros sem aditivos depende da concentração de substâncias de baixa massa molar e ramificadas.

A Figura 10 mostra o efeito da adição de aditivos antibloqueantes e da variação da temperatura na força de bloqueio. Fica evidente que não somente a força de bloqueio diminui substancialmente com a adição de aditivos antibloqueantes, mas a relação com a temperatura também é evidenciada <sup>[15]</sup>.

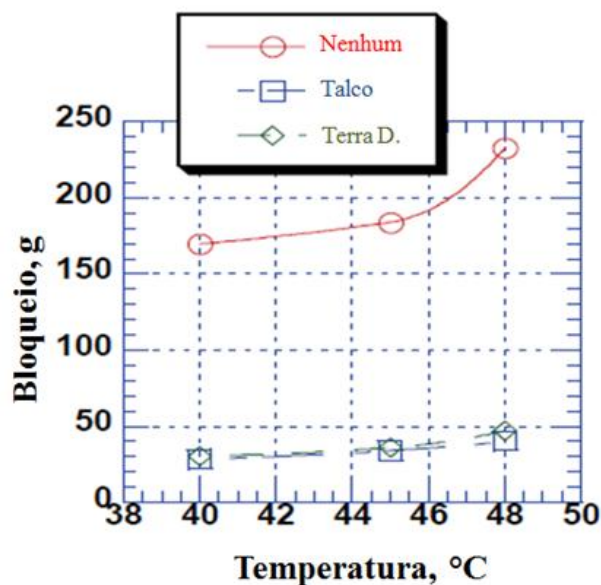


Figura 10. Bloqueio de filmes de PEBDL contendo 5000 ppm de aditivos antibloqueantes *versus* temperatura (Adaptado da referência 15)

### 2.2.5.2 Propriedades ópticas

Outra ação importante para melhorar o desempenho de aditivos antibloqueantes inorgânicos é diminuir a sua influência sobre as propriedades ópticas.

Embora o índice de refração da sílica seja bastante próximo do índice de refração das resinas, com o aumento da concentração de sílica é observado aumento da opacidade e diminuição do brilho dos filmes. Além disso, quanto maior o tamanho de partícula do antibloqueante melhor seu desempenho na redução do bloqueio, mas as menores partículas são as que resultam em melhores propriedades ópticas nos filmes <sup>[23-27]</sup>. Partículas muito finas resultam em excelente claridade, mas não são muito efetivas como antibloqueantes porque não contribuem fortemente para o aumento da rugosidade do filme, como requerido para um bom antibloqueante. Obviamente, um índice de refração correspondente ao da matriz polimérica ajuda a deixar o antibloqueante menos visível <sup>[15,28]</sup>.

Filmes de PP homopolímero e copolímero randômico a partir de formulações com e sem aditivo antibloqueante foram avaliados quanto as suas propriedades ópticas opacidade e claridade e uma caracterização topográfica foi realizada utilizando microscopia de força atômica (AFM). Foi observado um efeito significativo dos aditivos e condições de processamento nas propriedades ópticas e topografia do filme. Os filmes sem agente

antibloqueante mostraram melhores propriedades ópticas e menor flutuação na aspereza superficial quando comparados aos filmes com antibloqueantes [25-27].

Em estudo realizado em filmes de PEBDL contendo 5000 ppm de sílica sintética ou terra diatomácea ou talco foi verificado que esses aditivos não apresentaram diferença significativa no brilho [15]. Já em outro estudo, comparando-se filmes de PEBDL sem aditivo antibloqueante e filmes contendo 5000 ppm de talco ou talco de alta claridade ou terra diatomácea foi verificado que a opacidade aumentou de 4%, para o filme sem antibloqueante, para quase 10% para o filme contendo a terra diatomácea [15].

## **2.3 CENÁRIO**

### **2.3.1 Problemática**

A Braskem, empresa com atuação no setor químico e petroquímico, produtora de resinas termoplásticas, além de alguns insumos químicos básicos, utilizava nas resinas de PP destinadas ao segmento de filmes somente a sílica SI-2 do fornecedor B, o qual sinalizou a descontinuidade deste produto e sugeriu o uso da sílica SI-3. Segundo este fornecedor a sílica SI-3 apresentava desempenho similar a da SI-2. Com isso, foi iniciado um processo de avaliação desta nova sílica e, em paralelo, o de outra sílica, a SI-1, do fornecedor A.

Numa etapa de validação da sílica SI-3, onde os lotes industriais produzidos foram avaliados em alguns clientes, surgiram inúmeras observações negativas quanto ao bloqueio. Após avaliar estes resultados, foram implementadas ações corretivas de calibração do sistema de dosagem da sílica na planta que resultou num aumento de cerca de 10% no teor de sílica dosado. Contudo, em novos lotes teste produzidos com esta sílica, o desempenho em relação ao bloqueio não foi satisfatório, o que resultou no aumento da dosagem de sílica. Destaca-se que durante o período em que estava sendo estudada a causa do problema, o teor de sílica foi sendo aumentado gradativamente chegando a um aumento de cerca de 33% em relação a dosagem inicial, o que fez com que o desempenho como antibloqueante da sílica fosse significativamente melhorado, porém ainda não atendia satisfatoriamente. As avaliações indicaram que a provável causa do aumento de bloqueio nos filmes era a sílica SI-3.

Em paralelo, foi iniciada a validação da sílica SI-1. Contudo, alguns filmes obtidos a partir de lotes teste produzidos com a SI-1 apresentaram elevado número de géis. Foi

verificado que este problema se manifestava de forma aleatória nas campanhas de produção e que mostrava não ter relação com o teor de sílica dosado.

O principal questionamento aí surgido para tentar solucionar o problema foi se seria possível elencar características das sílicas que indicassem seu potencial emprego como antibloqueante em filmes de PP atendendo a todas as propriedades requeridas.

### **2.3.2 Informações disponibilizadas por fornecedores de sílicas**

Com o intuito de identificar as propriedades mais relevantes das sílicas usadas como antibloqueante para PP, foi realizado um levantamento das informações disponibilizadas por fornecedores de sílicas.

Conforme informações de catálogos <sup>[17, 29-32]</sup>, diferentes parâmetros contribuem para a eficiência da sílica como antibloqueante, dentre eles: (i) tamanho médio de partícula, (ii) distribuição do tamanho de partículas, (iii) volume de poros e (iv) área específica.

Uma controlada faixa de tamanho médio de partículas contribui para um aumento da eficiência da sílica como antibloqueante. As partículas da sílica produzem picos na superfície do filme plástico criando microrrugosidades, onde não somente o tamanho desses picos, mas também o número e a uniformidade destes influenciam no efeito antibloqueante. As partículas maiores são as mais eficientes <sup>[4]</sup>.

Além disso, a estreita distribuição do tamanho de partículas resulta em excelentes propriedades ópticas devido à ausência de partículas de maiores dimensões. As partículas menores contribuem para que as propriedades ópticas do filme sejam melhores, mas se essas partículas forem muito pequenas, o efeito antibloqueante não será bom. Partículas muito pequenas não contribuem para a rugosidade superficial. As partículas maiores resultarão em uma resistência ao bloqueio muito boa, mas afetarão negativamente as propriedades ópticas. Ou seja, a escolha de um correto tamanho de partícula e distribuição do tamanho de partículas é necessária para um bom balanço entre propriedades ópticas e eficiência do antibloqueante <sup>[32]</sup>.

Ainda conforme fornecedores, as sílicas sintéticas oferecem como vantagem, em relação a outros antibloqueantes, a sua estrutura porosa. Os diferentes processos de manufatura da sílica resultam em produtos com vários graus de porosidade interna. A porosidade da partícula é uma combinação de todos os canais interconectados, cada um consistindo de diferentes dimensões. Uma alta porosidade garante um alto número de

partículas por unidade de peso e, conseqüentemente, uma boa eficiência como antibloqueante. Na Tabela 3, o efeito do volume de poro da sílica no número de partículas por grama é demonstrado. Ou seja, quanto maior o volume de poro, melhor é o antibloqueante e menos força é requerida para separar duas camadas de filme <sup>[4]</sup>.

Tabela 3. Número de partículas de sílica por grama como uma função do seu volume de poro (Adaptado da referência 4)

<b>Volume de poro da sílica, mL/g</b>	<b>Número de partículas (<math>10^{12} \cdot g^{-1}</math>)</b>
0	3
0,6	7
1	10
1,6	13

A área específica, que também está ligada à sua porosidade, influi diretamente em várias propriedades.

Para a sílica ter um bom desempenho como antibloqueante e também apresentar boa dispersão é necessário uma boa relação entre várias propriedades, tais como tamanho de partículas *versus* volume de poros *versus* área específica.

Além disso, algumas sílicas são tratadas superficialmente com ácido cítrico, que segundo fornecedor, visa evitar o amarelecimento da resina quando se usa antioxidante primário do tipo BHT (Butil Hidroxi Tolueno) na mesma. Contudo, esse efeito não ocorre na interação com outros antioxidantes e, como o BHT não é mais utilizado como antioxidante em poliolefinas, não haveria necessidade de se utilizar uma sílica que tivesse tratamento superficial.

Em suma, não foi possível encontrar na literatura estudos sobre o efeito de algumas características texturais das sílicas e sua influência nas propriedades de filmes de PP, principalmente quanto ao efeito antibloqueante e quanto à capacidade de dispersão para evitar o surgimento de géis.

### **3. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência das propriedades texturais e morfológicas de diferentes sílicas comerciais no efeito antibloqueante e na aparência de filmes de polipropileno.

Para alcançar o objetivo principal foram determinados os objetivos específicos necessários para a realização deste, que são listados abaixo:

- Avaliar as propriedades texturais e morfológicas das sílicas.
- Avaliar a influência das diferentes sílicas no efeito antibloqueante de filmes de PP.
- Avaliar a influência das diferentes sílicas na aparência dos filmes (géis) de PP.
- Avaliar a influência das diferentes sílicas nas propriedades ópticas e mecânicas dos filmes de PP.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

A maior parte do trabalho experimental deste estudo foi realizada no Centro de Tecnologia e Inovação (CT&I) da Braskem. Nos casos em que o ensaio não tiver sido realizado neste local, os mesmos serão devidamente mencionados.

### **4.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados neste estudo foram sílicas comerciais disponibilizadas por diferentes fornecedores e indicadas para uso como antibloqueante em PP. Por motivo de sigilo, o nome comercial dessas sílicas, assim como dos seus respectivos fornecedores foram omitidos.

O polímero onde os antibloqueantes foram incorporados para avaliação é um PP homopolímero destinado ao segmento de filmes, fornecido pela Braskem S/A, com Índice de Fluidez (IF) de 8,0 g/10 min. Este PP homopolímero contém em sua formulação, além da sílica como antibloqueante, antioxidante primário tetrafenólico, antioxidante secundário fosfito e neutralizante estearato de cálcio. Os antioxidantes foram comercializados pela Songwon Industrial Company e o neutralizante pela Lestar Química S.A.

### **4.2 OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES**

As sílicas alternativas selecionadas foram usadas para produção industrial de lotes teste do PP homopolímero. O teor dosado (que por motivo de sigilo não foi revelado) foi o mesmo em todos os lotes produzidos.

O PP homopolímero foi produzido pelo processo Spheripol, licenciado pela LyondellBasell, em uma das unidades industriais da Braskem no Pólo Petroquímico de Triunfo.

### **4.3 OBTENÇÃO DOS FILMES**

Os filmes foram obtidos por extrusão através de matriz tubular. Nesse processo o material é extrudado através de uma matriz circular na direção descendente. O fundido é



resfriado por contato direto com água, passando na sequência por uma estufa de secagem para retirada da água que possa ter sido arrastada e seguindo para o bobinamento. Na Figura 11 está ilustrado um esquema simplificado de uma linha de produção de filme tubular de PP. O processo de extrusão de filme soprado de PP com IF entre 6 e 10 g/10 min é executado na direção vertical descendente, pois o fundido não apresenta resistência suficiente para ser processado na direção vertical ascendente. Este comportamento é decorrente do amolecimento do fundido durante o estiramento, razão pela qual se torna necessário um resfriamento antes do estiramento do filme <sup>[9]</sup>.

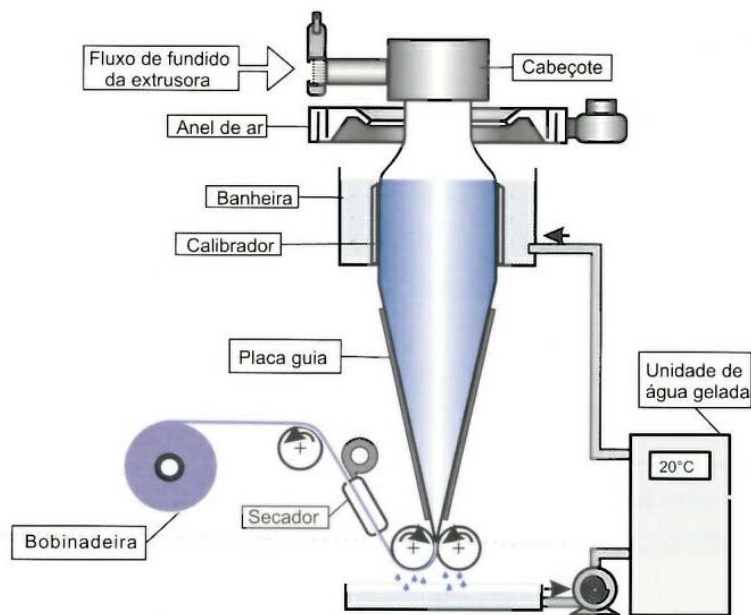


Figura 11. Esquema simplificado de uma linha de produção de filme tubular de PP (Adaptado da referência 9)

A extrusora utilizada foi uma Ciola Master 50 (Figura 12), com rosca de 50 mm, matriz circular de 200 mm de diâmetro, rotação da rosca de 800 rpm (rotações por minuto), razão de sopro de 1:3, temperatura da água de resfriamento de 18°C e espessura do filme de  $30 \pm 3 \mu\text{m}$ .



Figura 12. Fotografia da extrusora utilizada para obtenção dos filmes

## **4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS**

### **4.4.1 Distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de laser**

A determinação da distribuição do tamanho de partículas das sílicas, pela deflexão de raio laser, foi realizada com o uso do equipamento Malvern Mastersizer 2000, provido do acessório para análise via seca Scirocco 2000. Este acessório, que é responsável por transportar a amostra até a unidade óptica, é constituído por uma bandeja móvel e uma peneira, que auxilia na dispersão da amostra, evitando que a mesma se aglomere no momento da análise.

A forma da partícula é um fator que causa discordâncias quando estas são medidas por diferentes técnicas de análise, pois cada uma detecta o tamanho da partícula através do uso do seu próprio princípio físico. Num dispositivo de espalhamento de laser ocorrerá a média das várias dimensões das partículas que fluem randomicamente através do feixe de luz, produzindo uma distribuição de tamanhos das menores para as maiores dimensões. A determinação da distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de laser é realizada assumindo que toda partícula é uma esfera, pois é a única forma que pode ser descrita por apenas um número. Assim, os valores reportados são baseados no diâmetro da esfera equivalente <sup>[33-35]</sup>.

Quanto aos valores de média é importante mencionar que existem muitas definições, pois o valor médio está associado com a base da distribuição de cálculo (número, superfície, volume). Neste caso, os resultados de espalhamento por laser estão reportados em uma base volumétrica. A Equação 1 define o diâmetro médio em função desta base [33].

$$D[4,3] = \frac{\sum_1^n D_i^4 v_i}{\sum_1^n D_i^3 v_i} \quad (\text{Equação 1})$$

A forma generalizada da Equação 1 é mostrada na Equação 2.

$$\bar{D}_{pq}^{(p-q)} = \frac{\sum D_i^p}{\sum D_i^q} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$\bar{D}$  = a barra superior em D significa um processo de média

$(p - q) p > q$  = a potência algébrica de  $D_{pq}$

$D_i$  = o diâmetro de cada partícula

$\Sigma$  = somatório de  $D_{ip}$  ou  $D_{iq}$ , representando todas as partículas da amostra

Já a mediana, que é o valor do tamanho de partícula que divide a população exatamente em duas partes iguais, isto é, 50% da distribuição está acima deste valor e 50% abaixo, é representada pelo  $d(0,5)$ . Similarmente, 90% da distribuição está abaixo do  $d(0,9)$  e 10% da população está abaixo do  $d(0,1)$  [33,34]. A Figura 13 mostra uma representação da curva de distribuição do tamanho de partículas para uma distribuição simétrica.

Para descrever a largura da distribuição um dos valores mais comuns usados no espalhamento de laser é conhecido por *span*, definido na Equação 3. Um *span* menor indica distribuição do tamanho de partículas mais estreita, ou seja, menor quantidade de frações de partícula com pequeno e grande tamanho.

$$\text{Span} = (d_{0,9} - d_{0,1})/d_{0,5} \quad (\text{Equação 3})$$

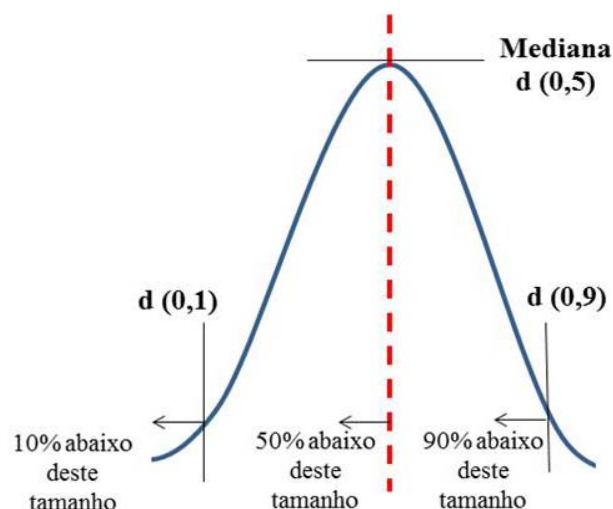


Figura 13. Curva de distribuição do tamanho de partículas para uma distribuição simétrica (Adaptado da referência 33)

#### 4.4.2 Distribuição do tamanho de poros por intrusão de mercúrio

A distribuição do tamanho de poros das sílicas foi realizada utilizando um porosímetro de mercúrio AutoPore IV 9500 da marca Micromeritics. Este equipamento opera com uma pressão máxima de 33,000 psia (228 MPa), que calcula o diâmetro de poro na faixa de aproximadamente 360 a 0,005  $\mu\text{m}$ .

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com seu tamanho. A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido e é a mais utilizada para a caracterização de materiais macroporosos <sup>[36,37]</sup>.

Essa técnica se desenvolveu a partir da observação do comportamento de um líquido sobre um sólido poroso, o qual não é molhado por esse líquido a pressão atmosférica. Este comportamento foi primeiramente descrito por E. W. Washburn e a equação reguladora leva seu nome <sup>[36]</sup>.

Não sendo capaz de molhar a maioria dos sólidos conhecidos, o mercúrio só penetra nos poros dos materiais com aplicação de pressão, que será tão mais alta quanto menor for o tamanho do poro. A tensão superficial do mercúrio é alta, cerca de 485 dina/cm. Esse valor alto mostra a tendência do líquido em se contrair para uma forma de área específica mínima,

como resultado de forças intermoleculares em sua superfície. Por essa razão, o mercúrio apresenta ângulos de contato muito altos com a maioria dos sólidos (em torno de 130°). Todas essas características fazem com que o mercúrio seja o único líquido utilizado na porosimetria por intrusão.

Assim, quando o mercúrio é colocado em contato com uma amostra porosa este não consegue penetrar seus poros. Para que isso ocorra é necessária a utilização de uma força externa que supere a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato entre o mercúrio e o material. A força capilar pela qual o mercúrio resiste à penetração no poro considerando uma geometria cilíndrica é igual a  $-\pi D\gamma\cos\theta$ , onde  $D$  é o diâmetro do poro,  $\gamma$  a tensão superficial e  $\theta$  o ângulo de contato. O sinal negativo entra porque  $\theta > 90^\circ$ , ou seja, o termo é intrinsecamente negativo. A força que é exercida no contato entre o mercúrio e o poro que tem origem em uma pressão externa,  $P$ , é dada por  $\pi D^2P/4$ , onde  $P$  é a pressão aplicada. No equilíbrio as duas forças são iguais, então:

$$-\pi D\gamma\cos\theta = (\pi D^2P)/4 \quad (\text{Equação 4})$$

Ou simplificando:

$$D = -4\gamma\cos\theta/P \quad (\text{Equação 5})$$

A equação acima é conhecida como a equação de Washburn <sup>[37]</sup>. Através desta expressão tem-se uma relação entre o tamanho do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja introduzido nele. Quanto menor o poro maior será a pressão necessária para que o mercúrio penetre no poro.

A área da parede de poro  $A$  está relacionada ao volume de poro  $V$  por  $A = 4V/D$ , onde os poros são considerados cilindros <sup>[37]</sup>.

O volume de poro total por peso de amostra - o volume de poro específico - é o máximo volume de mercúrio que penetrou nos poros na maior pressão aplicada. Diâmetro mediano de poro é o ponto de 50% na curva de distribuição, seja em volume, área ou comprimento. O diâmetro médio de poro depende, novamente, do modelo utilizado. Quando este modelo é o de cilindro, o diâmetro médio é igual a  $4V/A$  <sup>[37]</sup>.

A densidade *bulk* ou volumétrica (massa de partículas necessária para preencher um recipiente de volume conhecido) e a densidade aparente (razão entre a massa de partículas e o

volume total da partícula, incluindo o volume que os poros ocupam) também são valores desejáveis em um teste de porosimetria de mercúrio. A porosidade percentual é obtida a partir destes valores, como mostra a Equação 6.

$$\text{Porosidade percentual} = (1 - \rho_{se}/\rho_{sa}) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

$\rho_{se}$  = densidade bulk

$\rho_{sa}$  = densidade aparente

Em complemento, o volume cumulativo de poro  $V_p$  pode também ser calculado facilmente por meio da Equação 7 <sup>[36]</sup>.

$$V_p = 1/\rho_{sa} - 1/\rho_{se} \quad (\text{Equação 7})$$

O percentual de porosidade e o volume de poros são parâmetros de fácil e rápida obtenção que levam a uma ideia da relação entre a porosidade de várias amostras diferentes <sup>[37]</sup>.

#### **4.4.3 Área específica por adsorção de nitrogênio**

A área específica das sílicas foi realizada por adsorção de nitrogênio utilizando o equipamento GEMINI VII. Antes de iniciar a análise, para desobstrução dos poros, as amostras foram pré-tratadas com temperatura de 350°C e vácuo por 4 dias.

Uma proporção relativamente grande de átomos em um pó fino está na superfície ou próxima a ela. Se, em adição, as partículas de pó contêm poros em sua estrutura, a proporção de átomos expostos é ainda maior. Isso faz com que um mesmo material exiba diferentes propriedades e que seja fortemente influenciado pela sua área específica e pela sua porosidade <sup>[37]</sup>.

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse

fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.

Com o objetivo de se obter informações sobre as características porosas, principalmente sobre a área de um sólido, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos. A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. Essa teoria deveria ser aplicada principalmente a sistemas envolvendo adsorção química, já que se limita em considerar apenas a formação de uma monocamada do gás.

Langmuir considerou também a possibilidade da formação de camadas múltiplas através do mecanismo de evaporação e condensação, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa. Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir considerando que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada.

A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada  $V_m$  através do volume de gás adsorvido  $V$  a uma determinada pressão e a área  $A$  pode então ser calculada pela Equação 8.

$$A = N\sigma V_m/M_v \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $N$  é o número de Avogadro e  $M_v$  o volume molar. No caso onde nitrogênio é utilizado como adsorvente, a área é dada por  $4,35 V_m$  <sup>[36, 38]</sup>.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura superficial das sílicas foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS (CNANO/UFRGS). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, Carl Zeiss Inc., modelo EVO 50, equipado com detector de elétrons secundários, (*Everhart Torhnley Detector – ETD*), operado a 5 - 20 kV. As amostras foram recobertas com ouro para o imageamento.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, ele é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo <sup>[39]</sup>.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectadas, as partículas e/ou raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e então atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para



obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados <sup>[40]</sup>.

#### 4.4.5 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

As amostras foram analisadas por espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) usando um comprimento de onda  $\lambda = 0,1448$  nm. Utilizando um detector CCD, o feixe incidente de raios X foi identificado em duas distâncias amostra-detector (1548,8 mm e 2245,7 mm) para aumentar a magnitude do vetor de espalhamento,  $q$ .

As amostras foram dispostas diretamente num porta amostra fechado com duas fitas de Kapton® e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A intensidade foi corrigida considerando a correta intensidade do raio incidente, a absorção da amostra e a subtração do branco. Os dados de baixo e alto ângulos foram unidos mediante o software Mathematic® para gerar um arquivo integrado de cada amostra. As análises dos dados foram realizadas usando a rotina de avaliação Irena <sup>[41]</sup> implementada no programa IgorPro (WaveMetrics, Portland, USA) <sup>[42]</sup>.

A técnica de SAXS baseia-se na interação dos raios X ( $\lambda$  entre 0,01 até 0,2 nm) com a matéria, desde que sejam excluídos fenômenos de absorção. A possibilidade de obter-se um espectro de SAXS depende, portanto, da densidade eletrônica do material a ser investigado, relativamente à densidade eletrônica do meio solvente.

Atualmente utiliza-se grandemente a radiação Síncrotron devido ao seu alto fluxo de fótons, o que permite a realização de experimentos com uma boa resolução de sinal, mesmo para sistemas com intensidade de espalhamento de raios X reduzida.

Nos experimentos de SAXS, de uma forma geral, mede-se o número de fótons espalhados em função do ângulo de espalhamento  $\theta$  na forma de uma intensidade de luz espalhada,  $I_s(q)$ . A partir do conhecimento do ângulo  $\theta$  pode-se definir o vetor de espalhamento ( $q$ ):

$$q = K_s - K_I = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2) \quad (\text{Equação 9})$$

O vetor  $q$  varia entre 0,005 a 7 nm<sup>-1</sup>, aproximadamente, correspondendo a dimensões de partículas espalhantes, ou estruturas com grandezas típicas entre 1  $\mu$ m e 1 nm.

Para qualquer sistema investigado através desta técnica, a intensidade de raios X espalhada  $I(q)$  pela amostra é o resultado da contribuição dos chamados fatores de forma –  $P(q)$  e de estrutura –  $S(q)$ , característicos do sistema espalhante, de forma que:

$$I(q) = nP(q)S(q) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $n$  é a densidade de partículas na amostra.  $P(q)$  refere-se à forma e tamanho das partículas e está relacionado com o espalhamento de uma partícula simples isolada.  $S(q)$  é denominado fator estrutura e é proveniente de interações de longo alcance entre diferentes partículas, ou regiões espalhantes. Assim, para sistemas diluídos de partículas esféricas uniformes, a interação entre as partículas pode ser desprezada -  $S(q) \sim 1$ . Entretanto, em sistemas compostos de diversos comprimentos de correlação (e que apresentem certa estrutura) a intensidade de espalhamento de raios X conterá também informações relativas às dimensões que compõem a estrutura de um dado material.

Através do ajuste do nível 1, localizado em região de  $q$  maior que  $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ , pode-se determinar o raio de giro ( $R_g$ ) das partículas primárias. O nível 2, situado em região de  $q$  menor que  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  fornece informação sobre a organização dessas partículas, ou seja, a respeito da estrutura fractal dos clusters (partículas secundárias) resultantes da agregação das partículas primárias (Figura 14).

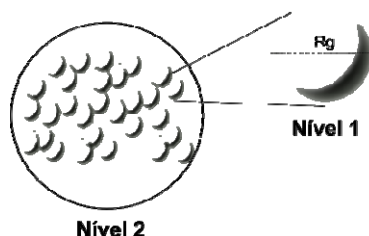


Figura 14. Representação das partículas primárias (nível 1) e da sua organização (nível 2)

A estrutura do aglomerado de partículas primárias que constituem o Nível 2 pode ser obtida através da análise do expoente da lei de potência na curva de espalhamento. Se o expoente da lei de potência ( $I \propto q^{-\alpha}$ ) estiver entre 1,0 e 3,0; as partículas secundárias apresentam uma estrutura fractal de massa. Quando o expoente estiver entre 3,0 e 4,0; diz-se que as partículas secundárias possuem uma estrutura fractal de superfície. No caso de um

expoente igual a 4,0; têm-se partículas secundárias com núcleo denso e superfície uniforme (Figura 15) [43].

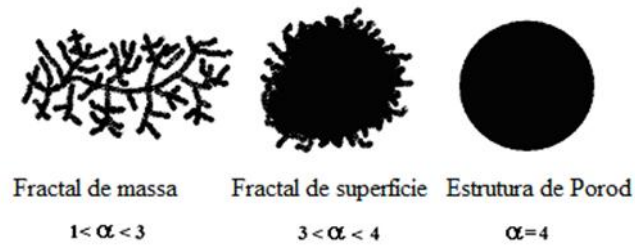


Figura 15. Representações das diferentes morfologias das partículas secundárias de materiais a base de sílica

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 4.5.1 Bloqueio

As análises de bloqueio foram medidas no equipamento de Block - Reblock Kayeness, segundo a norma ASTM D-3354 (*Standard Test Method for Blocking Load of Plastic Film by the Parallel Plate Method*). Neste ensaio mede-se a força de Bloqueio que é a força necessária para separar progressivamente duas faces de filme plástico numa área constante, com taxa de 90 g/min. Essa força é expressa em gf/100 cm<sup>2</sup>. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado para medir o bloqueio.

Para medição de bloqueio a frio os corpos de prova foram condicionados a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa durante, no mínimo, 40 horas antes do ensaio. Para medição de bloqueio a quente, os corpos de prova foram colocados entre chapas metálicas e estas chapas colocadas em estufa com temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Decorrido este tempo, as amostras foram retiradas da estufa e deixadas em sala, a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa, durante 24 horas. Após estas etapas, o ensaio foi realizado normalmente.



Figura 16. Fotografia do equipamento usado para medir bloqueio

#### 4.5.2 Géis

A avaliação de géis foi realizada através de um sistema de inspeção integrado a uma linha de extrusão de filme. O filme é extrudado em condições pré-estabelecidas e o número de géis presentes por unidade de área é quantificado por um sistema automático de leitura óptica (*Optical Control Systems - OCS*). Foi utilizada uma extrusora OCS modelo ME-20/2800-V3 (Figura 17). A espessura dos filmes obtidos foi de  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Os géis são classificados pelo tamanho, conforme Tabela 4.

Tabela 4. Classificação dos géis conforme tamanho

Categoria de Géis	Tamanho (mm)
Gel 1	0,20 – 0,40
Gel 2	0,41 – 0,60
Gel 3	> 0,61



Figura 17. Fotografia da extrusora utilizada para medição de géis

#### 4.5.3 Avaliação do tipo de géis

Os géis foram analisados no microscópio óptico Leica modelo DMLM contendo um sistema de aquecimento e resfriamento controlado Linkan TMS 94 (*Hot Stage*), ampliação de 100 vezes e empregada luz transmitida polarizada para melhorar a resolução da imagem.

Para identificação dos géis também foi utilizado um equipamento de MEV da Hitachi modelo TM-1000, operando com detector de elétrons retroespalhados (*backscattering – BSE*), com energia do feixe de 15 keV. O detector de EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) possibilitou a identificação dos elementos que compõem a amostra em escala semi-quantitativa através de uma microanálise de raios X.

#### 4.5.4 Opacidade e Brilho 45°

As análises de opacidade foram realizadas em um equipamento BYK-Gardner, Modelo Haze-Garde Plus, segundo a norma ASTM D-1003 (*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*). As análises de brilho 45° foram realizadas em um Brilhômetro BYK-Gardner, modelo Micro Gloss, segundo a norma ASTM D-2457 (*Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*). Os

corpos de prova foram condicionados a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa durante, no mínimo, 40 horas antes do ensaio. Foram analisados 10 corpos de prova.

A opacidade é uma propriedade óptica que pode ser definida como o percentual de luz que, passando através de um corpo de prova, desvia da direção do raio de incidência num ângulo maior que  $2,5^\circ$ . O brilho, que também é uma propriedade óptica, é uma medida da luz refletida pela superfície do material.

A opacidade é dada em valores percentuais (%) e o brilho não tem unidade de medida específica, sendo considerado como uB (unidade de brilho). A Figura 18 mostra os equipamentos usados para medir a opacidade e o brilho.



Figura 18. Fotografia dos equipamentos usados para medir (a) opacidade e (b) brilho

#### 4.5.5 Módulo de elasticidade secante a 1%

A análise de módulo de elasticidade secante a 1% dos filmes foi realizada em Dinamômetro Universal de Ensaio, da marca Instron modelo 4466. A metodologia de análise baseou-se na norma ASTM D-882 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*), com utilização de célula de carga de 1000 N e uma velocidade de ensaio de 10 mm/min. A distância inicial entre garras foi de 125 mm.

Por definição o módulo de elasticidade ou de Young é a razão entre a tensão e a deformação dentro da faixa de maior tensão que o material é capaz de suportar sem nenhum desvio de proporcionalidade da tensão em relação à deformação. O módulo de elasticidade secante a 1% é a reta que liga o ponto de origem ao ponto da curva tensão-deformação correspondente a 1% de deformação.

Como as propriedades dos filmes variam com a direção do plano do filme (anisotropia) foram cortados dois conjuntos de corpos de prova, um com o eixo principal paralelo (direção da máquina – DM) e outro com o eixo perpendicular à direção de extrusão (direção transversal – DT).

Os ensaios foram realizados em ambiente a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa, após condicionamento das amostras por um período mínimo de 40 horas.

#### **4.6 ANÁLISE MULTIVARIADA**

O sistema estatístico SPSS (SPSS for Windows, versão 19, IBM<sup>®</sup>) foi utilizado para analisar as relações entre os dados para cada conjunto de valores das análises de caracterização das sílicas e das propriedades dos filmes. Todos os testes foram realizados ao nível de significância de 5% (valor  $P < 0,05$ ). As análises de clusters ou de agrupamento foram aplicadas nos dados experimentais através de transformação para a escala normalizada  $z$  para evitar erros de classificação devido às amplas diferenças na dimensionalidade dos dados. A padronização eliminou a influência de diferentes unidades de medida e tornou os dados adimensionais. As distâncias entre as amostras foram calculadas utilizando-se distâncias euclidianas quadradas. As escalas de similaridade dos dendrogramas foram geradas pelo programa SPSS na faixa de zero (maior similaridade) a 25 (menor similaridade).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO DAS SÍLICAS COMERCIAIS

#### 5.1.1 Análise preliminar

A sílica SI-2, que era usada como antibloqueante em PP e que foi descontinuada pelo fornecedor, assim como as sílicas SI-1 e SI-3, que foram avaliadas em etapa de desenvolvimento de estudo interno da Braskem e que não apresentaram desempenho satisfatório em relação à dispersão e ao bloqueio, respectivamente, foram avaliadas comparativamente com outras sílicas disponíveis comercialmente e recomendadas para uso em PP. Os dados mostrados na Tabela 5 foram retirados das especificações e catálogos das sílicas, conforme informações dos fornecedores.

Tabela 5. Informações e características texturais e químicas de algumas sílicas comerciais

Fornecedor da sílica	A	B		A		B		C
Código da sílica	SI-1	SI-2	SI-3	SI-4	SI-5	SI-6	SI-7	SI-8
Situação	Problema géis	Descontinuada	Problema bloqueio	Em avaliação				
Tamanho médio de partícula, $\mu\text{m}$	4,4 - 5,4	5,0	4,9 - 6,0	4,4 - 5,4	4,5 - 5,5	4,0 - 5,5	4,2 - 5,7	3,9
Volume de poros, mL/g	1,0	ND	0,7	0,65	0,40	1,6	0,7	0,8
Área específica - BET, $\text{m}^2/\text{g}$	380	350	200	700	ND	290	440	500
pH (5% em suspensão aquosa)	3,0 - 4,0	3,0 - 4,0	5,5 - 7,5	4,5 - 6,5	ND	5,5 - 7,5	5,5 - 7,5	7,0
Tratamento superficial	sim	sim	não	sim	não	não	não	não

ND = não disponível

Em relação às sílicas avaliadas em estudo anterior e que apresentaram problemas de desempenho, foi verificado que o tamanho médio de partícula da sílica SI-3, que apresentou problemas de bloqueio, é cerca de 11% maior que a da sílica SI-1, que apresentou problema de géis. O tamanho médio de partícula da SI-2 é similar ao da SI-1.

O volume de poros da sílica SI-3 é menor que o da SI-1 em cerca de 30%. A área específica da SI-3 é cerca de 50% da SI-1. A área específica da SI-1 é similar ao da SI-2.

O pH da sílica SI-1 é mais ácido que o da SI-3 em função do tratamento superficial desse produto. A SI-2 também tinha tratamento superficial.



Entre as sílicas alternativas verifica-se que a SI-4, SI-5, SI-6 e SI-7 possuem tamanho médio de partícula similar àquele da SI-1, enquanto que a SI-8 apresenta o menor tamanho médio. Para volume de poros, os resultados variam de 0,4 a 1,6 mL g<sup>-1</sup>, enquanto que a área específica varia de 290 a 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Dentre as alternativas, somente a SI-4 possui tratamento superficial.

Com base nessas informações, as sílicas alternativas escolhidas para continuidade da avaliação foram as seguintes:

- SI-4
- SI-6
- SI-7

A SI-4 foi escolhida por apresentar tamanho médio de partícula igual a SI-1, que apresentou bom desempenho em relação ao bloqueio, e volume de poros similar a SI-3, que apresentou dispersão satisfatória.

A SI-6 foi escolhida por apresentar uma ampla faixa de tamanho médio de partículas, o maior volume de poros e a menor área específica dentre as alternativas. Já a SI-7 foi escolhida por também apresentar uma ampla faixa de tamanho médio de partículas, mas com menor volume de poros e maior área específica que a SI-1. A partir da análise dessas sílicas com características distintas espera-se identificar quais são as propriedades que mais impactam em filmes de PP.

As sílicas SI-5 e SI-8 não foram escolhidas para continuarem na avaliação porque apresentam, respectivamente, volume de poros e tamanho médio de partículas pequeno.

### **5.1.2 Avaliação em laboratório**

De forma a avaliar as propriedades texturais e morfológicas das sílicas de forma comparativa, foram realizadas análises de distribuição do tamanho de partícula, distribuição do tamanho de poros, área específica, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de raios X a baixos ângulos das sílicas alternativas (SI-4, SI-6 e SI-7) e também daquelas que já haviam sido avaliadas (SI-1 e SI-3) e que não apresentaram desempenho satisfatório em filmes de PP.

### 5.1.2.1 Distribuição do tamanho de partículas

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da avaliação da distribuição do tamanho de partículas das sílicas.

Tabela 6. Distribuição do tamanho de partículas das sílicas

Amostra	D[4,3], $\mu\text{m}$	d (0,1), $\mu\text{m}$	d (0,5), $\mu\text{m}$	d (0,9), $\mu\text{m}$	Span (d <sub>0,9</sub> - d <sub>0,1</sub> / d <sub>0,5</sub> )
SI-1	6,9	3,6	6,4	11,0	1,1
SI-3	10,3	6,0	9,7	15,4	1,0
SI-4	5,9	3,4	5,5	8,9	1,0
SI-6	12	3,1	6,1	19	2,7
SI-7	6,0	3,1	5,5	9,6	1,2

A SI-1, que ocasionou problema de géis, tem diâmetro médio de partícula de 6,9  $\mu\text{m}$  e a SI-3, que ocasionou problema de bloqueio, tem diâmetro médio de 10,3  $\mu\text{m}$ . Para as sílicas que foram avaliadas como alternativas verifica-se que a SI-4 e SI-7 apresentam diâmetros médios similares em torno de 6,0  $\mu\text{m}$  e a SI-6 apresenta diâmetro médio de 12  $\mu\text{m}$ , ou seja, o dobro das demais.

Em relação aos diâmetros medianos de partículas, verifica-se que a SI-1, SI-4, SI-6 e SI-7 tem 10% das partículas com diâmetro inferior a aproximadamente 3,6  $\mu\text{m}$ . Já a SI-3 tem 10% das partículas com tamanho inferior a 6,0  $\mu\text{m}$ .

Observa-se que 50% das partículas da SI-4 e SI-7 estão acima de 5,5  $\mu\text{m}$  e 50% estão abaixo deste tamanho. Para a SI-1 e SI-6 os valores de d (0,5) são de 6,4 e 6,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A SI-3 tem o maior d (0,5) dentre as amostras avaliadas, 9,7  $\mu\text{m}$ .

Para a SI-6 observa-se o maior valor de d (0,9), 19  $\mu\text{m}$ , seguido da SI-3, 15,4  $\mu\text{m}$ . Para a SI-1, SI-4 e SI-7 os valores são de 11, 8,9 e 9,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Quanto à distribuição de tamanho de partículas (*span*), os resultados mostram que a SI-1, SI-3, SI-4 e SI-7 apresentam distribuições similares, em torno de 1,0. A SI-6 tem distribuição de 2,7, ou seja, mais larga que a das outras sílicas.

Levando em consideração somente os resultados de tamanho de partícula para as sílicas que apresentaram problema quando estavam sendo avaliadas em PP, SI-1 e SI-3, verifica-se que a SI-3 apresentou maior diâmetro médio que a SI-1, assim como maiores diâmetros medianos. Neste sentido, seria esperado que a eficiência como antibloqueante da SI-3 fosse melhor que o da SI-1, conforme dados dos catálogos de fornecedores e também

com base em muitos estudos realizados anteriormente [1, 23-27], o aumento do tamanho de partícula aumenta a eficiência da sílica como antibloqueante. Contudo, na prática foi relatado pelos clientes que avaliaram os lotes teste contendo a SI-3, que os filmes produzidos a partir desses lotes ficaram com bloqueio muito elevado. Para a SI-1 não foram registrados problemas relacionados a bloqueio, somente a géis.

Com relação às sílicas que foram avaliadas como alternativas, SI-4, SI-6 e SI-7, verifica-se que a SI-6 tem o maior diâmetro médio entre elas, sendo maior ainda que o da sílica SI-3. Se o fato da SI-3 ter tamanho de partícula muito grande colaborou para os problemas de bloqueio, pode ser que estes problemas também ocorram ao usar a SI-6. Além disso, a SI-6 é a sílica que apresentou a maior distribuição de tamanho de partículas. Ou seja, se é esperado que uma estreita distribuição contribuísse para um aumento da eficiência da sílica como antibloqueante [4], é possível que a sílica SI-6 não apresente um bom desempenho como antibloqueante. Levando em consideração ainda a distribuição do tamanho de partículas, espera-se que a SI-6 não contribua para melhores propriedades ópticas dos filmes, pois apresenta distribuição larga e o maior  $d(0,9)$  entre as amostras avaliadas.

Quanto às sílicas SI-4 e SI-7, estas apresentam diâmetros médios e medianos similares, sendo os menores observados. Também apresentam estreita distribuição de tamanho de partículas. Ou seja, espera-se que estas sílicas tenham bom desempenho como antibloqueante.

Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as curvas de espalhamento das sílicas avaliadas.

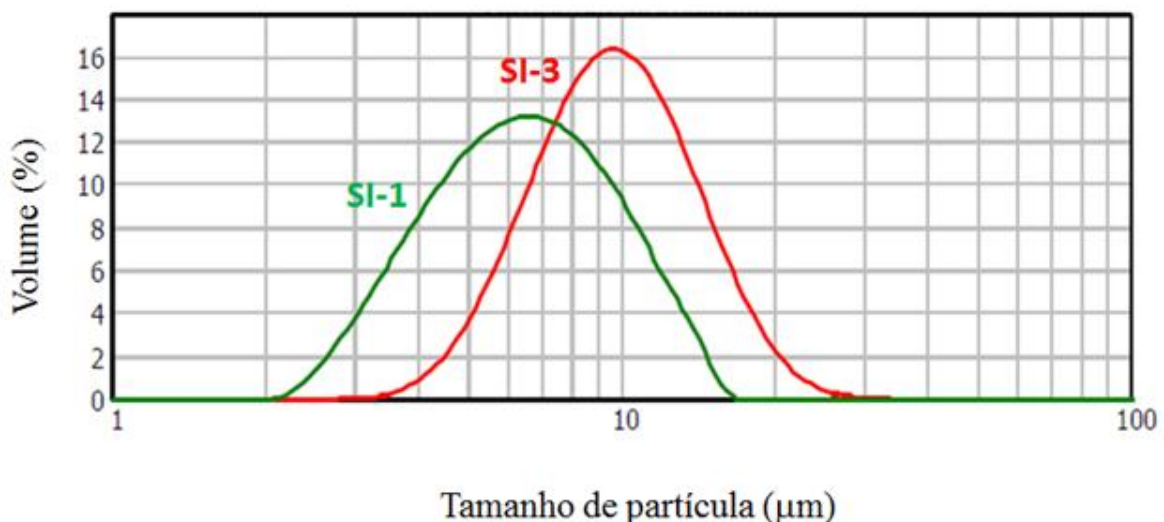


Figura 19. Distribuição do tamanho de partículas para as sílicas SI-1 e SI-3

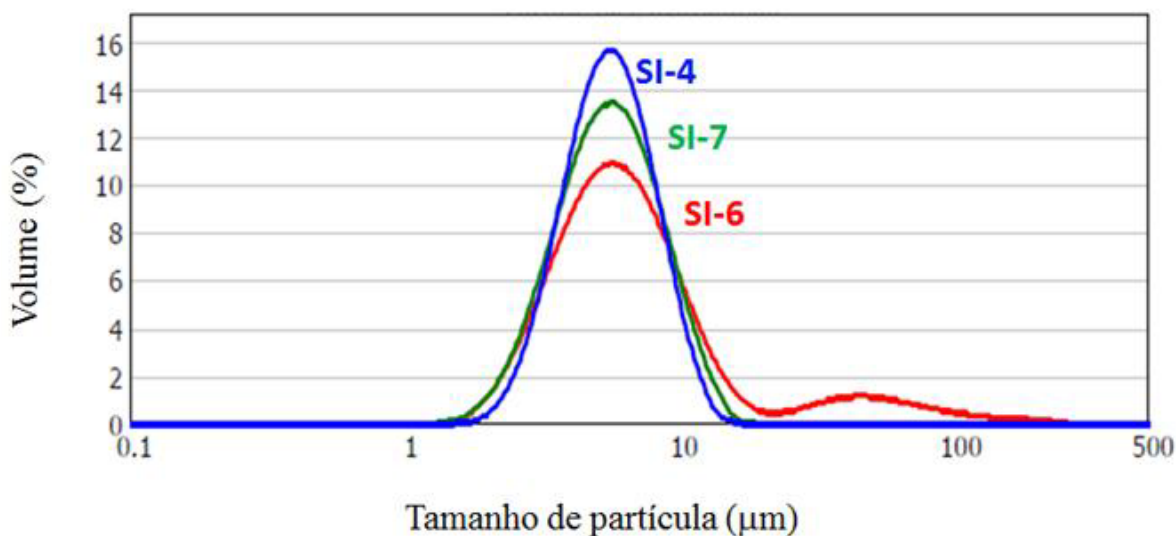


Figura 20. Distribuição do tamanho de partículas para as sílicas alternativas SI-4, SI-6 e SI-7

### 5.1.2.2 Distribuição do tamanho de poros

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de distribuição do tamanho de poros das sílicas.

Tabela 7. Distribuição do tamanho de poros das sílicas

Amostra	Volume de intrusão total, mL/g	Área de poro total, m <sup>2</sup> /g	Diâmetro médio do poro (4V/A), µm	Diâmetro mediano de poro, µm	Porosidade, %
SI-1	2,15	22,7	0,38	1,59	62
SI-3	1,08	4,15	1,05	2,77	59
SI-4	1,75	58,1	0,12	1,05	67
SI-6	5,08	323	0,06	1,64	86
SI-7	2,65	95,4	0,11	2,03	73

O diâmetro médio do poro, o qual está relacionado diretamente com o volume de intrusão e a área do poro, para a SI-1 é de 0,38 e para a SI-3 é de 1,05 µm. Os resultados de volume de intrusão, área de poro e diâmetro médio obtidos sugerem que a SI-3 apresenta poros mais largos e rasos que os da SI-1.

Para as sílicas avaliadas como alternativas verifica-se que a SI-4 e SI-7 apresentam diâmetros médios similares, em torno de 0,12 µm e a SI-6 diâmetro médio de 0,06 µm. Nota-se para esta última que apesar de ter apresentado o maior volume de intrusão dentre as amostras avaliadas, a sua grande área de poro contribui fortemente para o menor diâmetro

médio de poro obtido.

O diâmetro mediano de poro da SI-1 é de 1,59  $\mu\text{m}$  e o da SI-3 é de 2,77  $\mu\text{m}$ . Para as sílicas alternativas os valores foram de 1,05  $\mu\text{m}$  para a SI-4, 1,64  $\mu\text{m}$  para a SI-6 e de 2,03  $\mu\text{m}$  para a SI-7.

A porosidade, que representa a fração de poros contida na amostra, variou de 59 a 86% nas sílicas avaliadas. Para a SI-1 e SI-3 verifica-se porosidade similar, 62 e 59%, respectivamente. A maior porosidade foi observada para a sílica alternativa SI-6, 86%.

Conforme relatado por Van Essche et al <sup>[3,4]</sup>, a eficiência como antibloqueante aumenta com o aumento do volume de poros da sílica e, comparando os resultados obtidos para a SI-1 e SI-3, onde a SI-3 apresentou o menor volume de poro (volume de intrusão total de 1,08 mL g<sup>-1</sup>) pode-se dizer que o observado nesse caso está coerente com o relatado na literatura, pois quando a SI-3 foi avaliada como antibloqueante foram registradas várias observações negativas dos clientes selecionados para a avaliação quanto ao bloqueio em filmes de PP, enquanto que com a SI-1 não foi observado esse tipo de problema.

Quanto às sílicas alternativas, a SI-6 destaca-se por apresentar o maior volume de intrusão e maior porosidade. Ou seja, considerando que o maior volume de poro contribui para eficiência da sílica como antibloqueante, é esperado que a SI-6 tenha um desempenho diferenciado em relação a esta propriedade. Aliado a isto, conforme discutido na avaliação da distribuição do tamanho de partículas, esta sílica também apresentou o maior tamanho médio de partícula. Ou seja, a SI-6 tem o maior volume de poros e tamanho de partícula, que segundo a literatura, são características que conferem à sílica um excelente efeito antibloqueante.

Em relação a SI-4 e SI-7, estas apresentam volume de poro similar ao da SI-1 e devem apresentar desempenho como antibloqueante satisfatório.

A Figura 21 apresenta as curvas de intrusão e extrusão de mercúrio em função do tamanho do poro para as sílicas avaliadas.

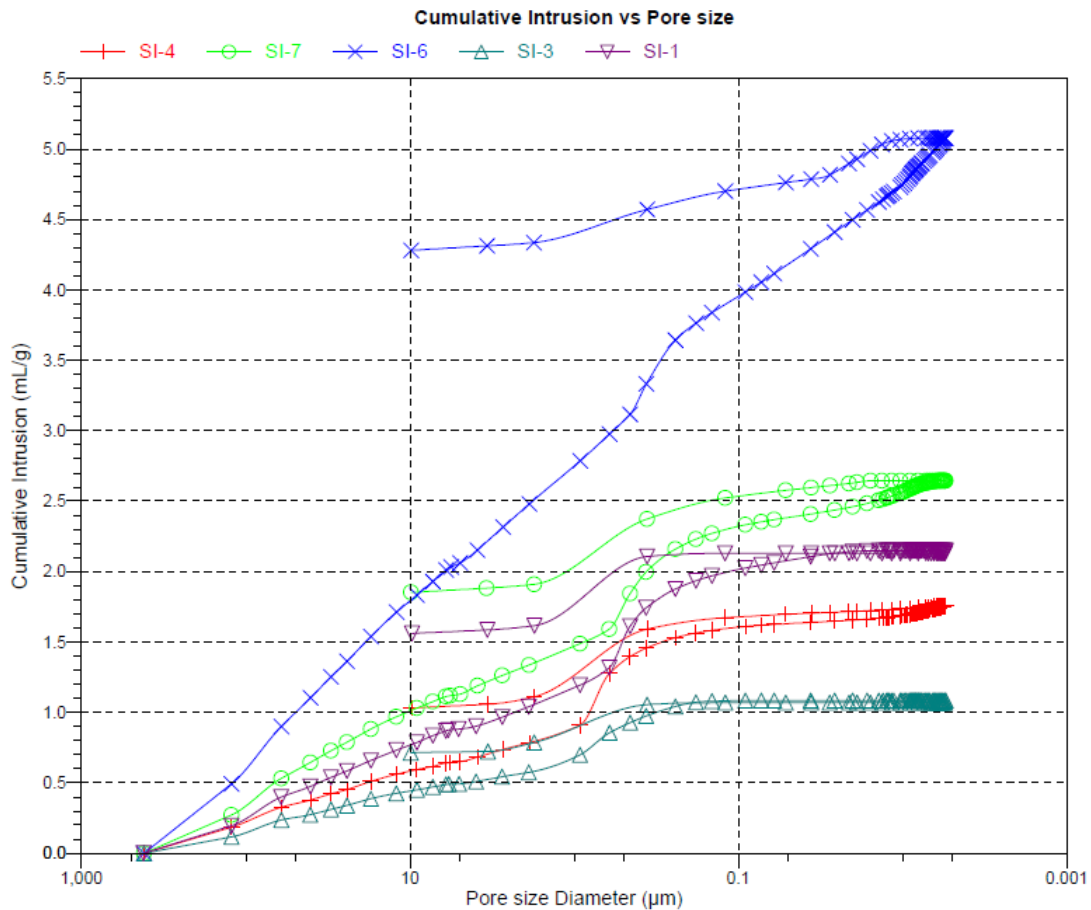


Figura 21. Curvas de intrusão e extrusão de mercúrio em função do tamanho de poro para as sílicas SI-1, SI-3, SI-4, SI-6 e SI-7

### 5.1.2.3 Área específica

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de área específica determinados para as sílicas.

Tabela 8. Área específica das sílicas

Propriedade	Amostra				
	SI-1	SI-3	SI-4	SI-6	SI-7
Área específica, m <sup>2</sup> /g	374	189	587	292	521

Conforme Tabela 8 verifica-se que a área específica das sílicas varia de 189 a 587 m<sup>2</sup>/g.

Com relação às sílicas já avaliadas em filmes de PP, SI-1 e SI-3, verifica-se que a SI-3, que apresentou problemas de bloqueio, apresentou menor área específica, 189 m<sup>2</sup>/g, o que

está coerente com o resultado de diâmetro médio de partículas, medido por espalhamento de laser, pois esta sílica apresentou maior diâmetro médio que a SI-1. Conforme a literatura, uma área específica menor reduz a capacidade de absorver substâncias de baixa massa molar, que é um dos pré-requisitos do bom desempenho dos antibloqueantes <sup>[15]</sup>. Ou seja, a menor área específica da SI-3 pode ter sido um dos fatores que contribuiu para o seu mau desempenho como antibloqueante. Aliado a este fato, como discutido na avaliação da distribuição do tamanho de poros, ainda tem-se que a SI-3 apresentou o menor volume de poro, o que também não auxilia no efeito antibloqueante. Em contrapartida, esta sílica apresentou maior tamanho de partícula, conforme resultados da distribuição do tamanho de partículas, o que é uma característica desejável para um antibloqueante. Porém, nesse caso, parece que não foi suficiente para conferir um bom efeito antibloqueante. Ou seja, o problema de bloqueio observado quando utilizada a SI-3 deve estar atrelado ao seu pequeno volume de poro e pequena área específica.

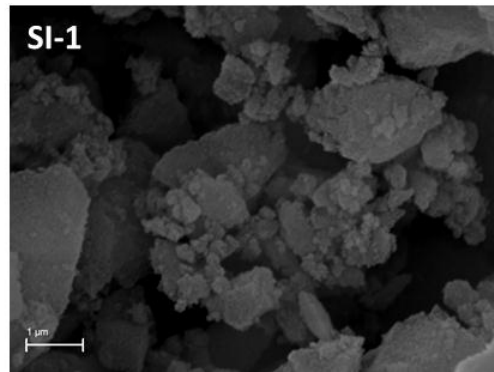
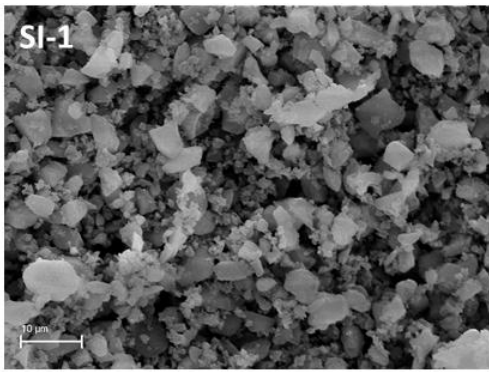
As sílicas avaliadas como alternativas SI-4 e SI-7 têm áreas específicas similares e cerca de 50% maiores que a da SI-1. Nesse sentido, espera-se que apresentem bom efeito antibloqueante.

Já a SI-6 tem área específica intermediária entre a SI-1 e SI-3. O fato de esta sílica ter maior área específica que a SI-3 e, além disso, apresentar características desejáveis para um antibloqueante, como grande tamanho médio de partícula e volume de poro podem contribuir para um efeito diferenciado desta sílica com relação ao bloqueio.

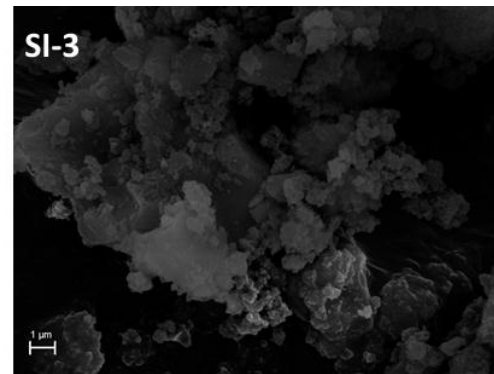
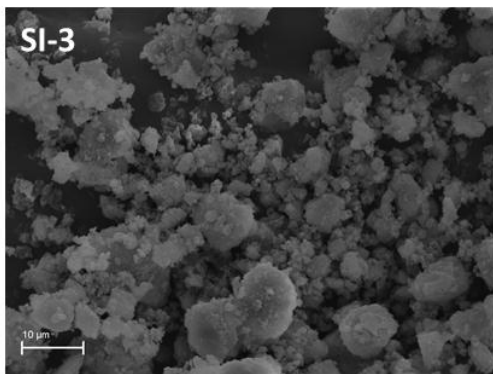
#### **5.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são obtidas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. Na Figura 22 constam as micrografias eletrônicas de varredura das sílicas avaliadas.

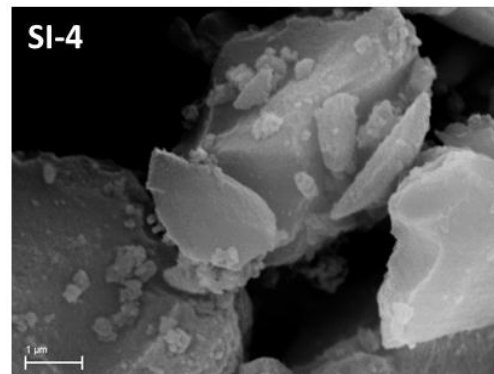
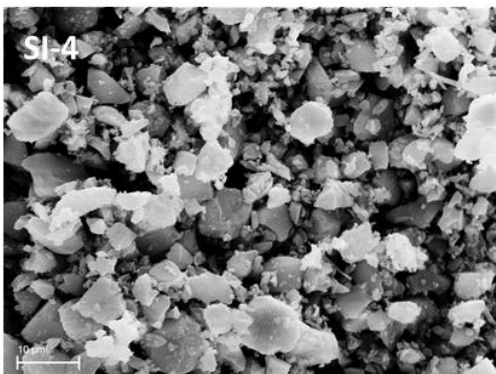
Pelas micrografias obtidas verifica-se que a sílica SI-3, Figura 22 (b), apresenta maior tamanho médio de partícula, o que está coerente com os resultados de distribuição do tamanho de partícula medidos por espalhamento de laser, onde esta sílica apresentou um dos maiores tamanhos de partícula. Pelas micrografias também pode ser observado que esta sílica apresenta algumas partículas ligeiramente aglomeradas.



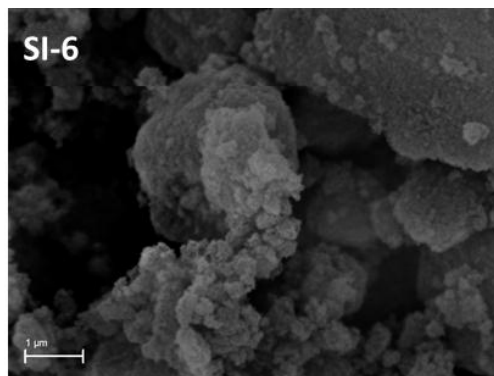
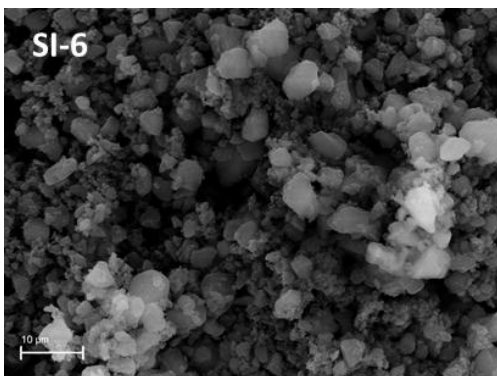
(a)



(b)

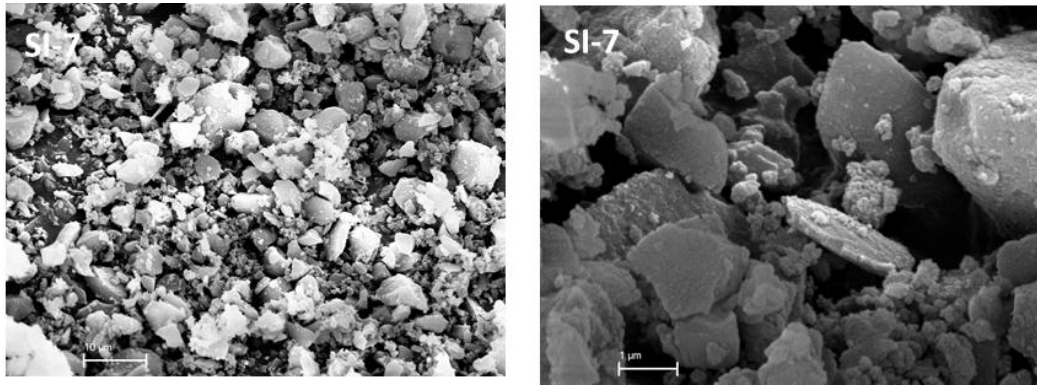


(c)



(d)





(e)

Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura das sílicas (a) SI-1; (b) SI-3; (c) SI-4; (d) SI-6; (e) SI-7. (Barra = 10 µm e 1 µm)

A sílica SI-6 tem partículas com formato menos esférico e com maior rugosidade que as demais – Figura 22 (d), barra 1 µm. Nota-se que esta sílica encontra-se bastante aglomerada. A morfologia da SI-6 é semelhante a da SI-1, porém esta última tem algumas partículas maiores. Considerando que quando a SI-1 foi utilizada como antibloqueante os filmes obtidos apresentaram problema de géis é possível postular que a SI-6 possivelmente não apresente boa dispersão.

A SI-4 é a sílica que apresenta partículas mais esféricas e com menor rugosidade. Isto pode contribuir para uma melhor dispersão e, conseqüentemente, em uma melhor aparência do filme, evitando o aparecimento de géis durante o processo de extrusão.

Nas micrografias da SI-7 podem ser observados diferentes tamanhos de partículas, inclusive presença de finos, o que pode contribuir para uma dispersão não satisfatória.

#### **5.1.2.5 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)**

A Figura 23 apresenta uma curva típica de espalhamento de raios X a baixos ângulos das sílicas investigadas e na Tabela 9 constam os resultados de raio de giro e fator de agregação dessas sílicas.

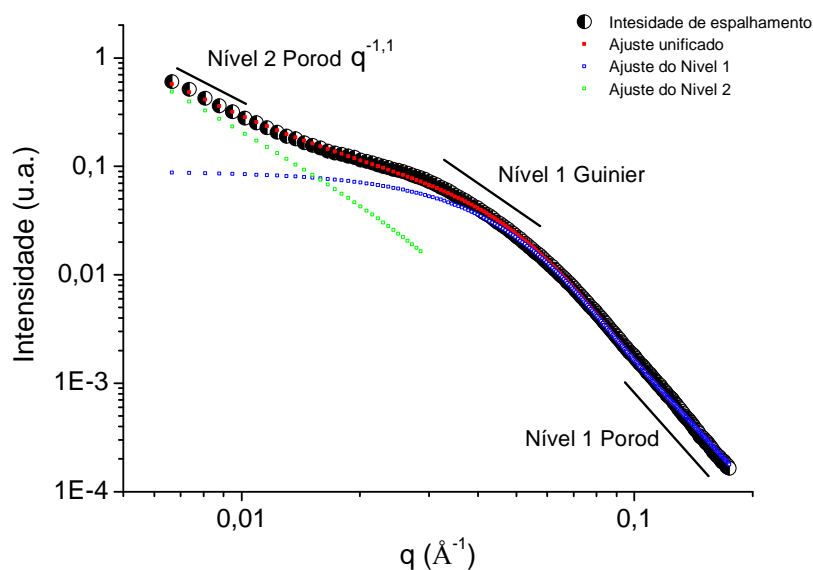


Figura 23. Curva típica de SAXS da sílica SI-1

Tabela 9. Resultados de raio de giro e fator de agregação das sílicas

Propriedade	Amostra				
	SI-1	SI-3	SI-4	SI-6	SI-7
Raio de giro (Rg), nm	3,46	4,45	3,25	4,95	2,94
Fator de agregação (P)	3,52	3,37	3,66	2,92	3,54

O raio de giro das partículas primárias varia de 2,94 a 4,95 nm. As partículas da SI-6 e SI-3 são as que possuem os maiores valores. Pelos resultados obtidos verifica-se que as sílicas SI-1, SI-3, SI-4 e SI-7 apresentam fator de agregação entre 3,0 e 4,0, o que caracteriza partículas secundárias com uma estrutura fractal de superfície. A sílica SI-6 tem fator de agregação entre 1,0 e 3,0, caracterizando partículas secundárias com uma estrutura fractal de massa. Esses resultados indicam que a SI-6 é mais ramificada que as demais e essa ramificação sugere que esta sílica seja mais difícil de ser homogeneizada num processo de extrusão.

## 5.2 AVALIAÇÃO EM FILMES DE POLIPROPILENO

As sílicas alternativas, SI-4, SI-6 e SI-7, foram usadas para produção industrial de lotes teste de uma resina destinada ao segmento de filmes. Cabe destacar que os resultados obtidos em filmes contendo as sílicas SI-1 e SI-3 não constam neste estudo por terem sido

obtidas na etapa de desenvolvimento de outro estudo, onde algumas metodologias de ensaio eram um pouco distintas. Assim, para evitar a comparação de dados obtidos de formas diferentes, a informação pertinente para este trabalho é de que a SI-1 não apresentou bom desempenho em relação à aparência (géis) e a SI-3 não apresentou boa eficiência como antibloqueante.

A resina escolhida para esta avaliação contém em sua formulação apenas antioxidantes, neutralizante e sílica. Ao contrário da maioria das resinas destinadas ao segmento de filmes não contém aditivos deslizantes em sua formulação e, por essa razão, foi escolhida. A avaliação em resina que contivesse também algum agente deslizante poderia influenciar os resultados, pois conforme estudos realizados anteriormente <sup>[15,18,22]</sup>, sílicas absorvem agentes deslizantes e, dependendo da combinação, podem inclusive trocar de função entre si.

Para produzir filmes de alta qualidade, é de fundamental importância que seja possível mensurar propriedades específicas com precisão. Muitos métodos diferentes podem ser recomendados para avaliar as propriedades dos filmes. Os métodos mais adequados dependerão da aplicação do filme. Os ensaios aplicados neste estudo e os resultados obtidos são discutidos a seguir.

### **5.2.1 Bloqueio**

É comum ocorrer a adesão entre duas faces de filmes de PP, quando estas estão em contato, gerando certa resistência em sua separação. Para se quantificar tal efeito pode ser realizado o ensaio de determinação de bloqueio.

Uma série de fatores contribui para a formação do bloqueio, dentre os principais estão: a eficácia do antibloqueante e sua concentração, a presença de outros aditivos que possam influenciar as características de bloqueio do material e a temperatura <sup>[15]</sup>. Neste estudo, a concentração do antibloqueante foi mantida constante. Além disso, não há a presença de agentes deslizantes, que poderiam interferir nos resultados. Assim, para avaliar o bloqueio foram utilizados dois métodos de teste, com as seguintes finalidades:

- Método sem condicionamento em estufa, também conhecido como bloqueio frio: este método se aplica a filmes onde se deseja medir o grau de bloqueio sem interferência de temperatura ou pressão.

- Método com condicionamento em estufa, também conhecido como bloqueio quente: este método se aplica a filmes onde se deseja medir o grau de bloqueio com interferência de temperatura ou pressão, ocasionalmente ocorrida durante o armazenamento.

A Tabela 10 e a Figura 24 mostram os resultados de bloqueio frio e bloqueio quente dos filmes contendo as sílicas alternativas, com seus respectivos desvios.

Tabela 10. Propriedades de bloqueio frio e quente dos filmes contendo as sílicas alternativas

Avaliação em filmes	Sílica		
	SI-4	SI-6	SI-7
Bloqueio frio, gf/100 cm <sup>2</sup>	82 ± 4	84 ± 4	90 ± 2
Bloqueio quente, gf/100 cm <sup>2</sup>	111 ± 4	110 ± 2	126 ± 2

Como podem ser observados na Tabela 10 e na Figura 24, em primeiro lugar, os resultados de bloqueio quente são maiores que os de bloqueio frio. Isto está conforme o esperado, pois em geral a blocagem ocorre quando superfícies de filme extremamente lisas estão em contato estreito com quase ausência completa de ar e, a temperatura, ou pressão, ou ambos, podem induzir a adesão e aumentar o bloqueio <sup>[44]</sup>.

Na avaliação de bloqueio frio verificam-se resultados similares para os filmes contendo as sílicas SI-4 e SI-6 e tendência a maior bloqueio no filme contendo a sílica SI-7. No bloqueio quente também são observados resultados similares para os filmes contendo a SI-4 e SI-6. O filme contendo a SI-7 apresentou maior bloqueio.

Apesar do filme contendo a sílica SI-7 ter apresentado maior valor de bloqueio, em comparação aos filmes contendo as sílicas SI-4 e SI-6, o mesmo ainda está dentro do aceitável pelo mercado, não tendo sido registrada qualquer observação para o lote teste produzido com a SI-7.

Cabe salientar ainda, que os valores de bloqueio dos filmes contendo a SI-4 e SI-6, conforme informação dos clientes que avaliaram os lotes teste produzidos com estas sílicas, atenderam satisfatoriamente, ou seja, o desempenho dessas sílicas não indica que o teor dosado pudesse ser diminuído. Caso o desempenho da sílica como antibloqueante fosse diferenciado a ponto de ser possível uma diminuição do teor dosado, mantendo ainda um valor satisfatório de bloqueio, essa redução poderia resultar em melhoria das propriedades ópticas dos filmes.

Especificamente em relação a SI-6, eram esperados valores de bloqueio diferenciados em relação às sílicas SI-4 e SI-7, ou seja, ainda menores que os obtidos, pois nas avaliações de distribuição do tamanho de partículas, distribuição do volume de poros e área específica, esta sílica apresentou algumas características, que segundo a literatura, conferem excelente efeito antibloqueante.

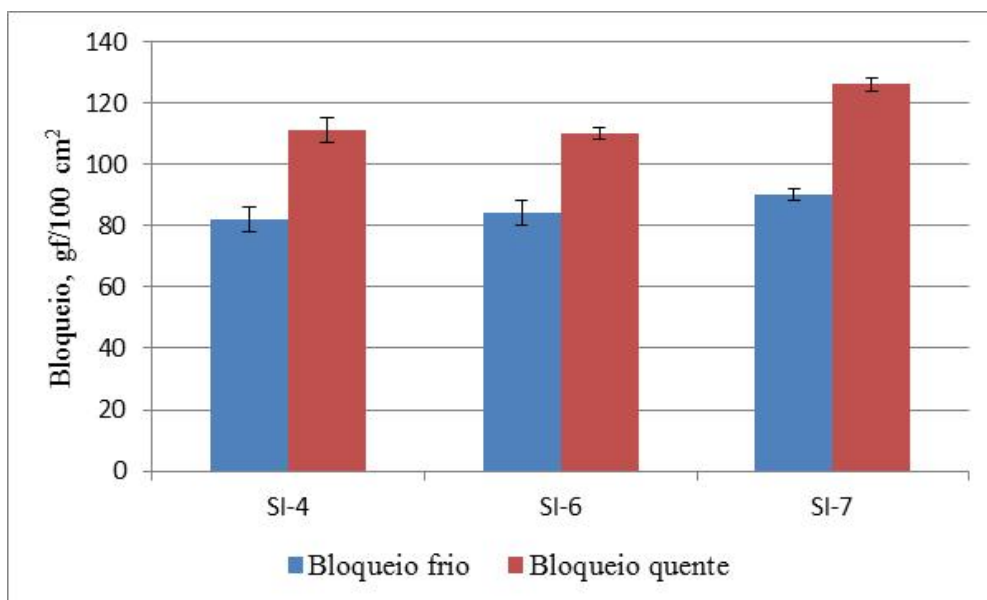


Figura 24. Resultados de bloqueio frio e quente e seus desvios

### 5.2.2 Géis

Um dos principais problemas comumente encontrados pelas indústrias petroquímicas de 3ª geração (indústrias de transformação que fabricam produtos plásticos para o consumidor final) é a presença de géis nos filmes processados. A presença de géis na aplicação de qualquer filme pode ser indesejável. Ainda que isto seja apenas fruto de uma preocupação estética, existem numerosas aplicações em que a presença de um gel pode tornar o filme completamente inaceitável. Nos processos posteriores como o de impressão e laminação, o filme deve estar isento de géis. A presença dos géis tornou-se quase inaceitável em vários mercados e aplicações, devido a problemas de desempenho que possam ocorrer durante processos posteriores ou na própria aplicação final [7].

A Tabela 11 e a Figura 25 mostram os resultados da avaliação de géis nos filmes contendo as sílicas alternativas.

Tabela 11. Resultados de géis nos filmes contendo as sílicas alternativas

Avaliação em filmes	Sílica		
	SI-4	SI-6	SI-7
Géis 1, n° géis/m <sup>2</sup>	5	47	20
Géis 2, n° géis/m <sup>2</sup>	3	40	0
Géis 3, n° géis/m <sup>2</sup>	0	7	0

Gel 1 = 0,20 a 0,40 mm; Gel 2 = 0,41 a 0,60 mm; Gel 3 > 0,61 mm

Como pode ser observado na Tabela 11 e na Figura 23, os valores de géis no filme contendo a SI-4 foram consideravelmente menores que os medidos no filme contendo a SI-6, para os três tipos de géis, e aos valores obtidos no filme contendo a SI-7 para o gel tipo 1.

Apesar do filme contendo a sílica SI-7 ter apresentado maior valor de géis 1 comparativamente ao filme contendo a SI-4, o mesmo ainda está dentro do aceitável pelo mercado, não tendo sido registrada qualquer observação negativa em relação a aparência dos filmes produzidos a partir de lote contendo a SI-7.

Ao contrário, para o lote teste produzido com a SI-6 foram registrados inúmeros relatos dos clientes que avaliaram o mesmo. Os clientes atribuíram aos géis de menor tamanho (tipos 1 e 2) o problema da má aparência do filme, o que provavelmente está atrelado ao fato da quantidade desses géis ser muito maior que a dos géis tipo 3.

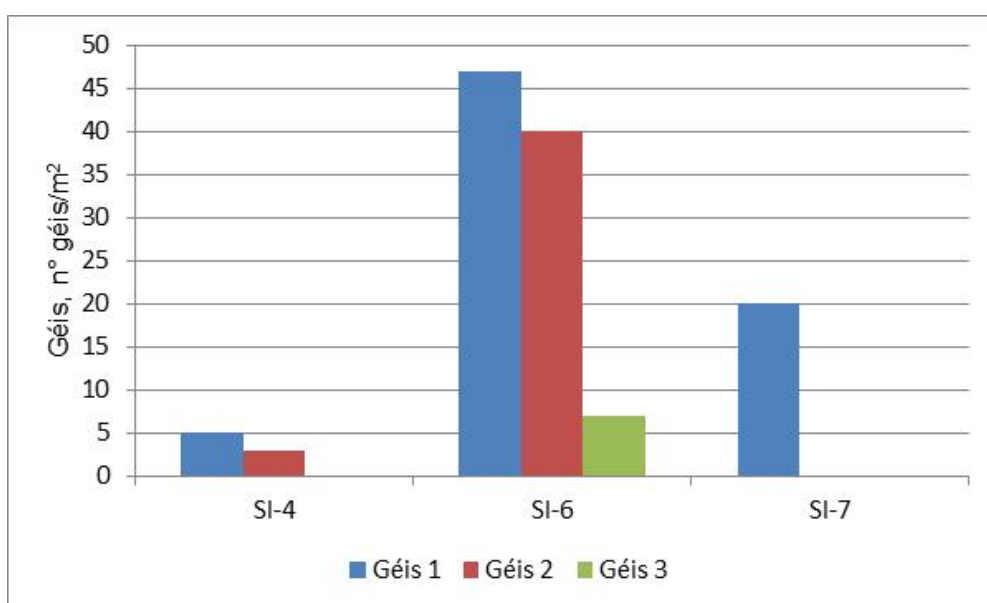


Figura 25. Resultados de géis nos filmes contendo as sílicas alternativas

Em relação às características texturais da SI-6 que pudessem estar relacionadas a este desempenho insatisfatório, poder-se-ia inferir que o grande tamanho das partículas desta sílica pudesse ter contribuído para este resultado, pois as maiores partículas podem causar defeitos nos filmes <sup>[15]</sup>. Neste sentido, verificando os resultados obtidos por espalhamento de laser, a sílica SI-3 também tem tamanho de partículas grande e não apresentou problema de géis. Outro ponto a destacar é que a distribuição do tamanho de partículas da SI-6 é o mais amplo e a presença de partículas grandes e pequenas juntas tendem a gerar aglomerados.

No entanto, a principal diferença entre essas duas sílicas parece estar no volume de poros, medidos por intrusão de mercúrio. Enquanto que a SI-3 tem o menor volume de poros, a SI-6 tem o maior. O volume de poros está relacionado com o número de partículas por unidade de peso <sup>[4]</sup>: quanto mais porosa, mais leve será a partícula. Assim, considerando uma mesma unidade de peso, a sílica mais porosa apresentará maior número de partículas. Quanto maior o número de partículas, mais microrrugosidade será gerada, com maior eficiência antibloqueio. Por outro lado, esses poros devem ser preenchidos por resina e/ou outros aditivos durante o processo de extrusão, o que deve requerer uma maior capacidade da extrusora para homogeneizar o material. Desta forma, quanto maior o volume do poro, mais difícil é a dispersão da sílica na resina.

Fazendo uma análise comparativa com a SI-1, que também apresentou problema de géis, esta sílica teve uma distribuição de tamanho de partículas e volume de poros menor que a SI-6, porém uma maior área específica. A maior área específica pode ter contribuído para a ocorrência de géis quando esta sílica foi utilizada, pois uma maior área específica pode tornar a dispersão mais difícil.

Em relação à morfologia, observada por MEV, já havia indícios de que a sílica SI-6 não apresentasse boa dispersão, pois foi a sílica que apresentou partículas com formato menos esférico e com maior rugosidade e, além disso, com bastante aglomerados. A SI-1 apresentou morfologia semelhante a da SI-6. Ou seja, as duas sílicas que apresentaram problema de géis apresentam morfologia similares.

Ainda na avaliação realizada por MEV, a sílica SI-4 foi a que apresentou partículas com formato mais esférico e com menor rugosidade, o que deve ter contribuído para seu desempenho diferenciado na avaliação de géis. Cabe ressaltar também que esta sílica apresentou um pequeno volume de poros e uma estreita distribuição de tamanho de partículas.

O pior desempenho em relação a géis da SI-6 também mostra coerência com o fator de agregação (P) desta sílica, medido por SAXS, onde foi identificada uma estrutura fractal de

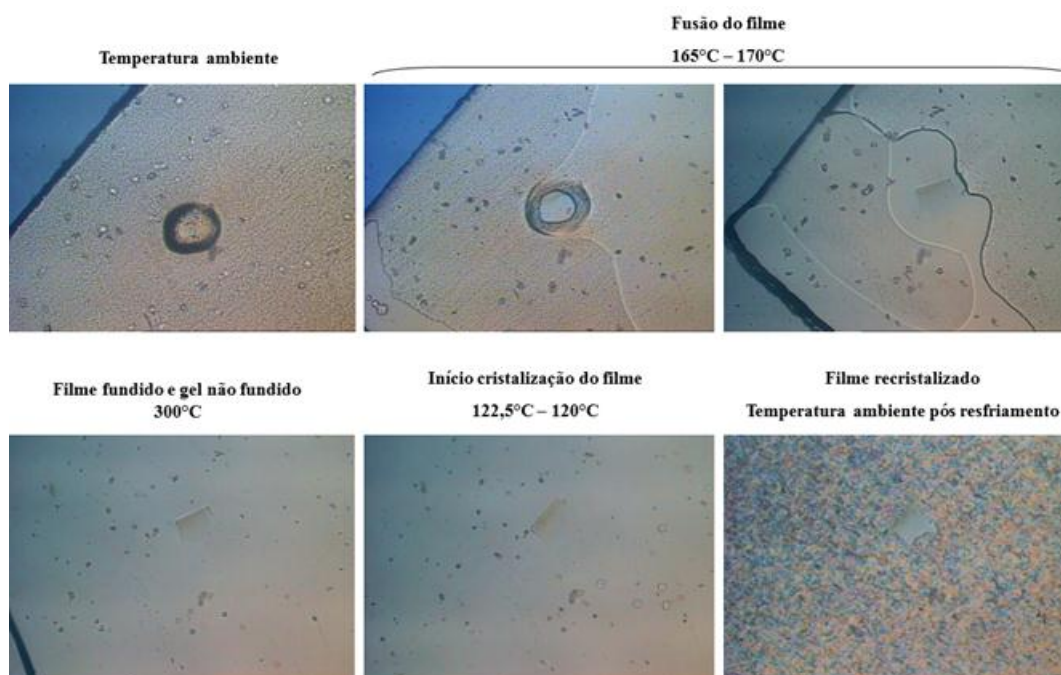
massa, ou seja, a organização das partículas primárias desta sílica é mais ramificada que as demais.

### 5.2.2.1 Avaliação do tipo de gel

Ao se analisar a presença de géis, é imprescindível entender que não se pode resolver o problema sem conhecer o tipo de gel. Existem muitas causas para a formação de géis, dentre elas podem ser mencionadas algumas: contaminação causada por material inorgânico (fontes prováveis são aditivos mal dispersos), contaminação causada por fibras (origem em fibras de algodão ou de vidro), contaminação devido à corrosão (origem no reator de polimerização, extrusora, linhas de transferência etc.), contaminação pela não fusão de polímeros (devido à fusão incompleta durante a extrusão).

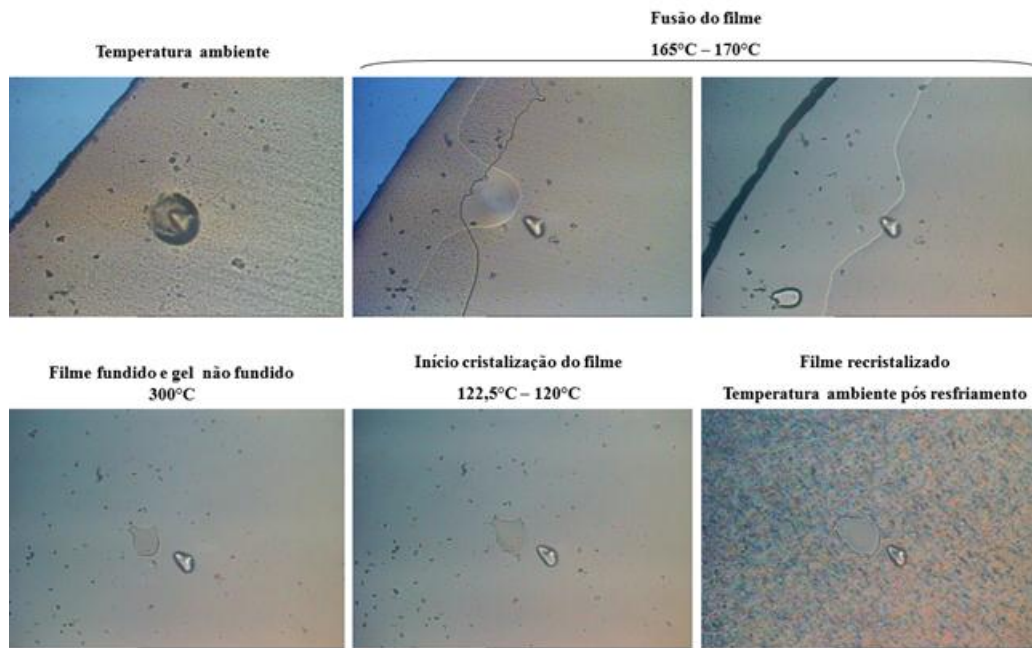
Assim, em função do elevado número de géis verificado no filme contendo a SI-6, estes foram analisados por microscopia óptica para identificar sua origem.

O comportamento dos géis foi verificado durante toda etapa de fusão da matriz e posterior recristalização, sendo obtidas imagens à temperatura ambiente, início e final da fusão, 300 °C, início e final da recristalização do filme a temperatura ambiente depois de completado o ciclo de aquecimento/resfriamento. A Figura 26 mostra as imagens obtidas para os géis encontrados no filme contendo a SI-6.

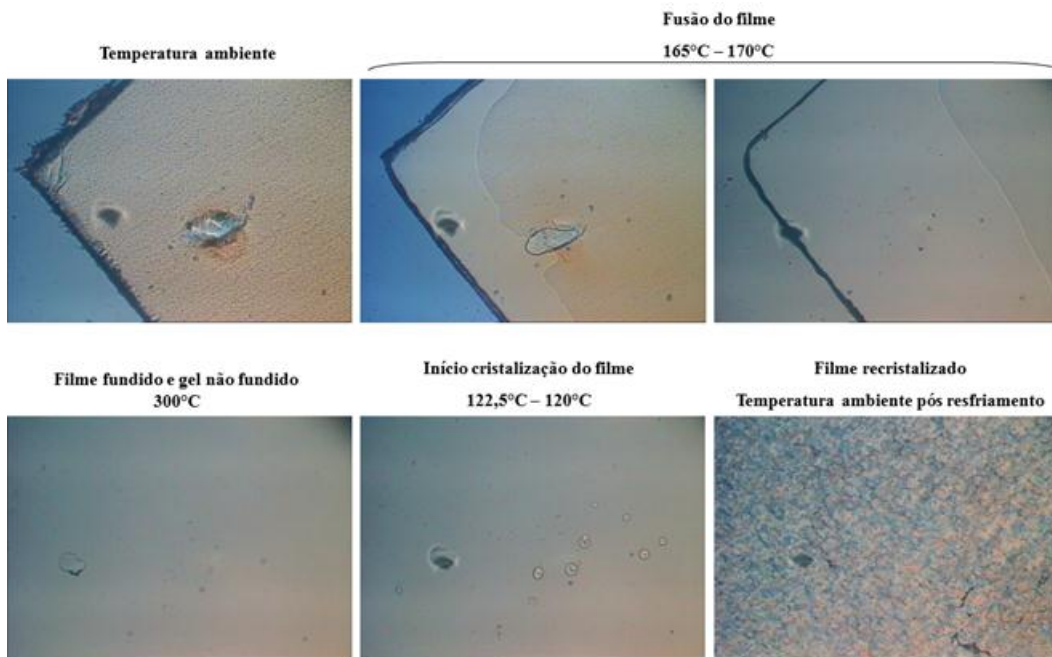


(a)





(b)



(c)

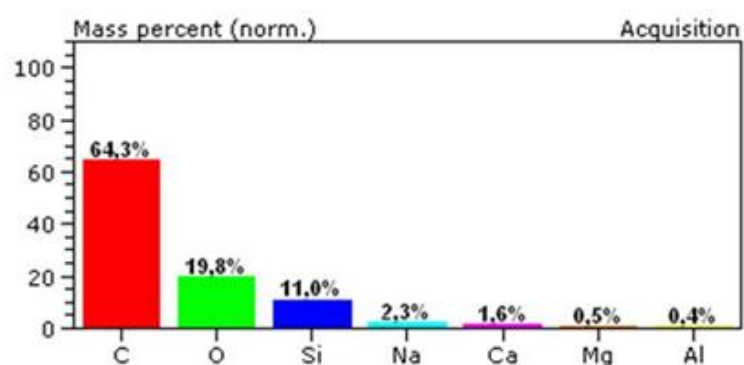
Figura 26. Imagens de microscopia óptica obtidas para os géis encontrados no filme contendo a SI-6 (a) Gel tipo 1; (b) Gel tipo 2; (c) Gel tipo 3.

A partir das imagens obtidas foi possível verificar que os géis são de origem inorgânica. Este tipo de contaminante não funde até a temperatura de 300°C, mantendo o

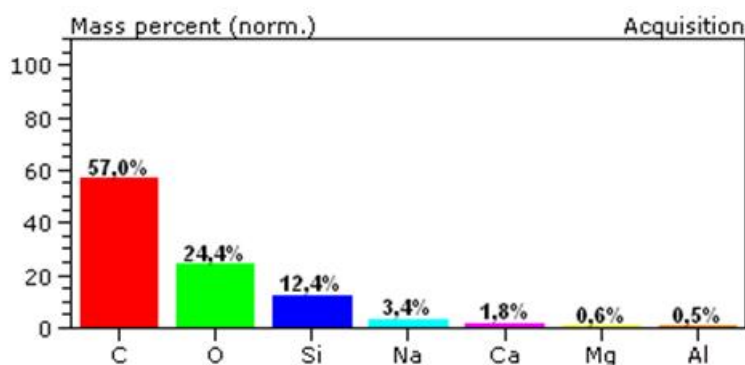
formato e geometria inalterados durante toda a análise. Após a recristalização a resina volta a recobrir o contaminante.

Verificou-se que a matriz polimérica não influenciou o comportamento do gel durante a análise. Portanto, as temperaturas de fusão e recristalização da matriz não são relevantes para este estudo, sendo apenas avaliado o comportamento do gel.

Em complemento, alguns dos géis presentes no filme contendo a sílica SI-6 foram analisados por MEV-EDS e as análises confirmaram a presença de silício, indicando que os géis são oriundos da sílica. Na Figura 27 podem ser observados os resultados obtidos.



(a)



(b)

Figura 27. Resultados da avaliação realizada por MEV-EDS para os géis encontrados no filme contendo a SI-6 (a) Gel tipo 1 e (b) Gel tipo 2

### 5.2.3 Opacidade e Brilho

A Tabela 12 e as Figuras 28 e 29 mostram os resultados de opacidade e brilho dos filmes contendo as sílicas alternativas, com seus respectivos desvios.

Tabela 12. Propriedades de opacidade e brilho dos filmes contendo as sílicas alternativas

Avaliação em filmes	Sílica		
	SI-4	SI-6	SI-7
Opacidade, %	0,91 ± 0,03	1,33 ± 0,15	0,87 ± 0,06
Brilho 45°	100 ± 0,2	99,1 ± 0,8	100 ± 0,8

Em relação à opacidade, verifica-se que os filmes obtidos com as sílicas SI-4 e SI-7 apresentam resultados similares, os quais são menores que o obtido para o filme contendo a SI-6.

Da mesma forma, os valores de brilho dos filmes contendo a SI-4 e SI-7 são similares e com tendência a maior valor que o do filme contendo a SI-6.

Esses resultados indicam que quando as sílicas SI-4 e SI-7 são usadas como antibloqueante, estas apresentam menor interferência nas propriedades ópticas dos filmes do que quando a SI-6 é usada.

Estes resultados estão conforme o esperado, pois segundo a literatura, quanto maior o tamanho da partícula do antibloqueante, pior será seu efeito nas propriedades ópticas dos filmes [15, 23-27]. Nesse sentido, como a SI-6 apresentou maior diâmetro médio de partícula que as sílicas SI-4 e SI-7, medidos por espalhamento de laser, a maior opacidade e o menor brilho dos filmes contendo a SI-6 está coerente. Além disso, a SI-6 também apresentou a maior distribuição de tamanho de partículas, com o maior valor de  $d(0,9)$ , indicando a presença de maiores partículas que as demais sílicas. Ou seja, esta sílica também tem distribuição larga do tamanho de partículas, o que não contribui para boas propriedades ópticas [43].

As sílicas SI-4 e SI-7 apresentaram tamanho médio de partícula e distribuição do tamanho de partículas similar e, devido a isso, os filmes extrudados com estas sílicas apresentam similar opacidade e brilho.

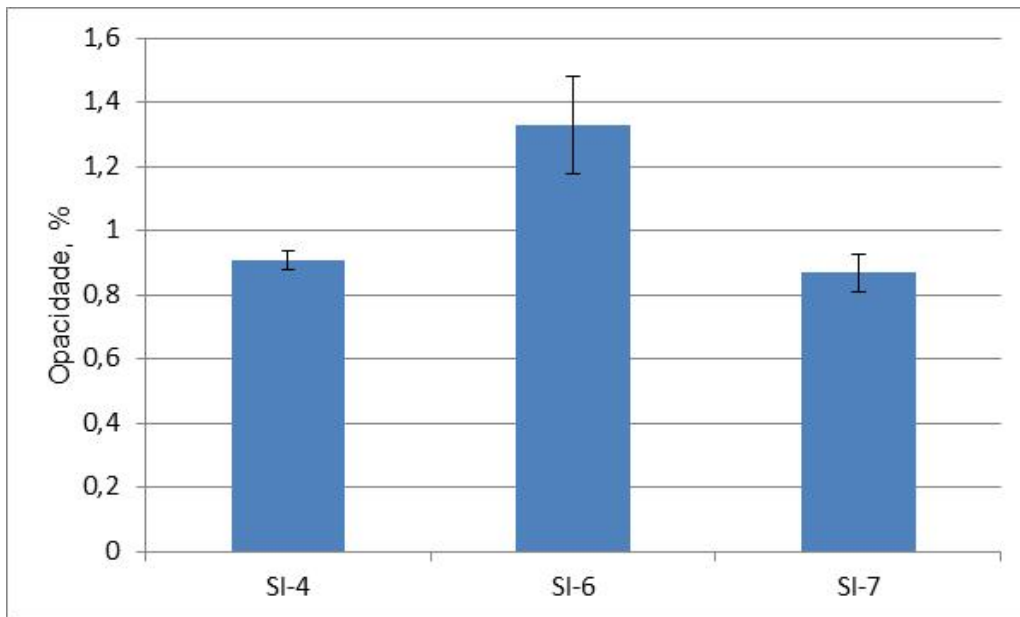


Figura 28. Resultados de opacidade e seus desvios

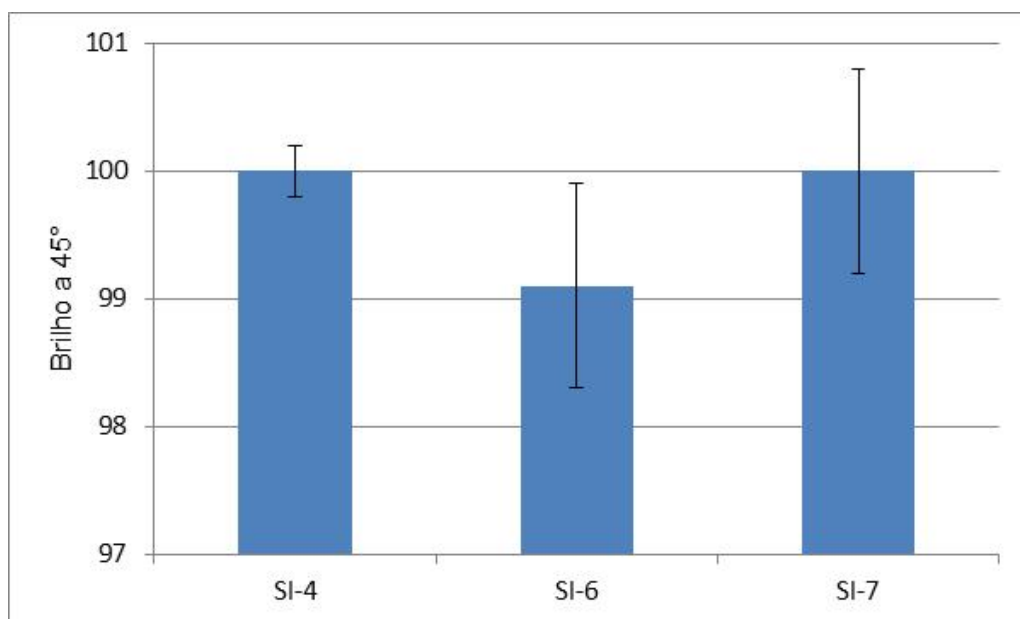


Figura 29. Resultados de brilho e seus desvios

#### 5.2.4 Módulo de elasticidade secante a 1%

Uma das propriedades mecânicas de maior interesse em filmes de PP é a rigidez, a qual é medida num teste de flexão <sup>[14]</sup>. A Tabela 13 e a Figura 30 mostram os resultados de

módulo de elasticidade secante a 1%, com seus respectivos desvios, obtidos para os filmes contendo as sílicas alternativas.

Tabela 13. Resultados de módulo de elasticidade secante a 1% dos filmes contendo as sílicas alternativas

Avaliação em filmes	Sílica		
	SI-4	SI-6	SI-7
Módulo secante a 1% (DM), MPa	636 ± 52	605 ± 45	662 ± 31
Módulo secante a 1% (DT), MPa	715 ± 40	605 ± 33	785 ± 64

Verifica-se pela Figura 30 que o módulo de elasticidade secante a 1%, que está relacionado à rigidez do material, é similar para os filmes contendo as sílicas SI-4 e SI-7. No filme contendo a SI-6 há uma leve tendência a menores valores de módulo.

O fato da sílica SI-6 apresentar maior tamanho de partícula que a SI-4 e SI-7, assim como distribuição mais larga do tamanho de partículas, pode ter contribuído para a tendência dos filmes obtidos com esta sílica terem apresentado menor valor de módulo de elasticidade. As partículas maiores podem causar defeitos nos filmes e assim reduzir o desempenho das propriedades mecânicas destes <sup>[15]</sup>.

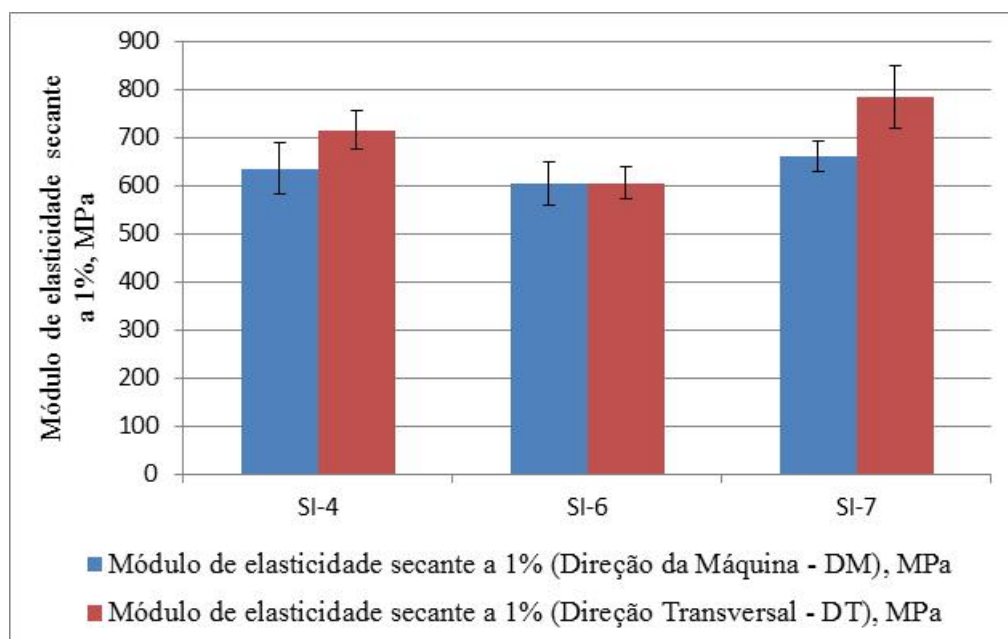


Figura 30. Resultados de módulo de elasticidade secante a 1% e seus desvios

### 5.3 ANÁLISE MULTIVARIADA

A técnica classificatória multivariada foi utilizada para identificar as similaridades entre as cinco sílicas comerciais estudadas. O dendrograma obtido (Figura 31) classificou as sílicas em três grupos. São eles:

- (i) sílicas SI-4 e SI-7
- (ii) sílicas SI-1 e SI-3
- (iii) sílica SI-6

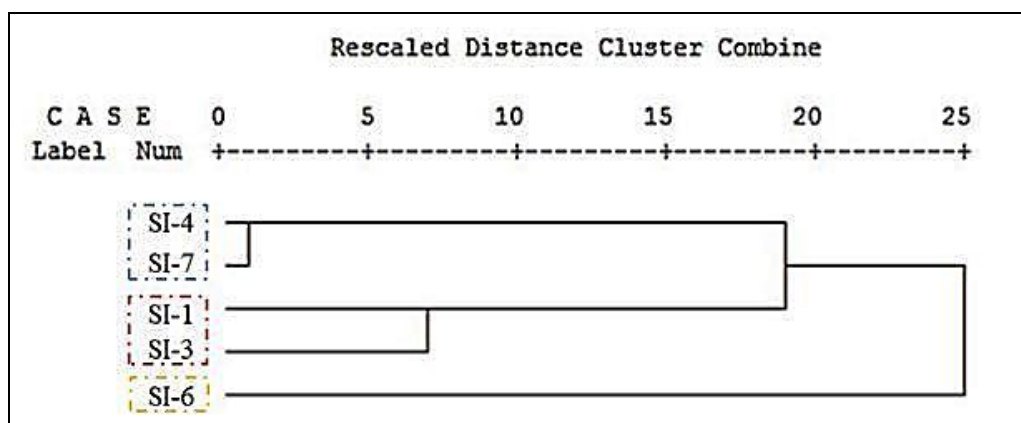


Figura 31. Dendrograma obtido para as sílicas avaliadas

Pela escala de similaridade do dendrograma (zero = maior similaridade; 25 = menor similaridade), foi possível evidenciar que as sílicas SI-4 e SI-7 apresentam propriedades realmente muito parecidas, como já havia sido verificado através das diferentes análises realizadas. As propriedades similares são: diâmetro médio e mediano das partículas, distribuição do tamanho de partículas, volume de poros, diâmetro médio de poros, porosidade, área específica e fator de agregação.

Em relação às sílicas SI-1 e SI-3, que foram classificadas em um mesmo grupo, nota-se que a similaridade não é tão grande quanto à do grupo formado pela SI-4 e SI-7, o que também está de acordo com os resultados obtidos. Foi verificada maior similaridade para as sílicas SI-1 e SI-3 nas seguintes propriedades: distribuição do tamanho de partículas, porosidade e fator de agregação.

A sílica SI-6 foi classificada pelo dendrograma como aquela que tem as propriedades mais distintas. Esta classificação está de acordo com o verificado pelas análises realizadas. As propriedades desta sílica que mais se aproximam a das demais são as seguintes: diâmetro

médio similar a da SI-3, diâmetros medianos  $d(0,1)$  e  $d(0,9)$  similares as da SI-4 e SI-7 e diâmetro mediano de poro similar a da SI-1.

Em relação às correlações entre as propriedades, houve correlação forte ( $r > 0,7$ ) de Pearson nos casos mencionados a seguir. Lembrando que o valor positivo indica relação diretamente proporcional e valor negativo relação inversamente proporcional.

- **Tamanho médio de partículas**, medido por espalhamento de laser, e as seguintes propriedades medidas nos filmes:
  - Géis 1 ( $r = 0,941$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 2 ( $r = 0,997$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 3 ( $r = 1,0$ ,  $p < 0.05$ )
  - Opacidade ( $r = 1,0$ ,  $p < 0.05$ )
  - Brilho ( $r = - 1,0$ ,  $p < 0.05$ )
  - Módulo de elasticidade secante DM ( $r = - 0,884$ ,  $p < 0.05$ )
  - Módulo de elasticidade secante DT ( $r = - 0,917$ ,  $p < 0.05$ )

Como exemplo, cabe lembrar os resultados obtidos com a sílica SI-6, a qual apresenta maior tamanho médio de partículas e resultou em filme com maior número de géis, maior opacidade, menor brilho e menor módulo de elasticidade secante.

- **Distribuição do tamanho de partículas**, medido por espalhamento de laser, e as seguintes propriedades medidas nos filmes:
  - Géis 1 ( $r = 0,968$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 2 ( $r = 0,985$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 3 ( $r = 0,994$ ,  $p < 0.05$ )
  - Opacidade ( $r = 0,994$ ,  $p < 0.05$ )
  - Brilho ( $r = - 0,994$ ,  $p < 0.05$ )
  - Módulo de elasticidade secante DM ( $r = - 0,836$ ,  $p < 0.05$ )
  - Módulo de elasticidade secante DT ( $r = - 0,876$ ,  $p < 0.05$ )

No caso da distribuição do tamanho de partículas, uma menor distribuição resulta em filme com menor número de géis, menor opacidade, maior brilho e maior módulo de elasticidade secante, como verificado para as sílicas SI-4 e SI-7.

- **Volume de intrusão**, medido por porosimetria de mercúrio, e as seguintes propriedades medidas nos filmes:
  - Géis 1 ( $r = 0,995$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 2 ( $r = 0,945$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 3 ( $r = 0,965$ ,  $p < 0.05$ )

No caso do volume de intrusão, a sílica SI-6 foi a que apresentou o maior valor e resultou em filme com elevado número de géis.

- **Fator de agregação (P)**, medido por SAXS, e as seguintes propriedades medidas nos filmes:
  - Géis 1 ( $r = - 0,978$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 2 ( $r = - 0,976$ ,  $p < 0.05$ )
  - Géis 3 ( $r = - 0,989$ ,  $p < 0.05$ )

Um menor fator de agregação está relacionado a um filme com maior número de géis, como observado para a sílica SI-6.

Pelas correlações obtidas, as propriedades das sílicas que mais impactaram nas propriedades dos filmes foram: tamanho médio de partículas e distribuição do tamanho de partículas, volume de intrusão e fator de agregação.

Em suma, dentre as sílicas avaliadas a SI-6 apresenta grande tamanho médio de partícula, assim como a distribuição de tamanho de partículas mais larga, grande volume de poros e pequena área específica. A morfologia desta sílica também revelou que a mesma tem partículas com formato menos esférico e rugoso que as demais e com muitos aglomerados. Além disso, esta sílica apresenta uma estrutura fractal de massa, ou seja, ramificada. Na avaliação em filme contendo esta sílica, os resultados de bloqueio mostraram que a mesma tem efeito antibloqueante similar as demais sílicas, apesar de ter maior tamanho médio de partícula e maior volume de poro que estas. A distribuição larga do tamanho de partículas da SI-6 deve ter influenciado este resultado. Os filmes contendo a SI-6 ficaram com piores propriedades ópticas e tendência a menor módulo de elasticidade, o que, de acordo com a literatura, era esperado em função das suas partículas de maior tamanho e da distribuição do tamanho de partículas mais larga. O filme contendo a SI-6 também apresentou elevadíssimo

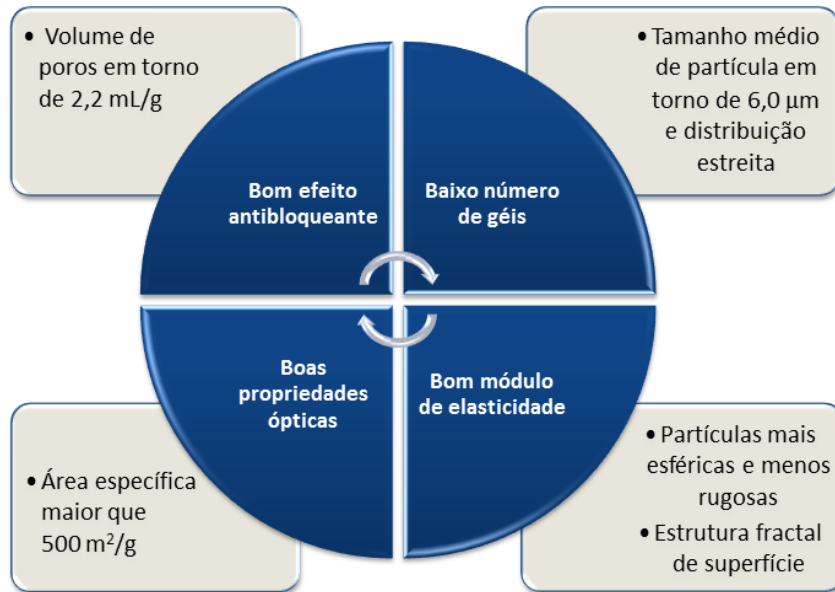


número de géis, o que deve estar atrelado ao grande volume de poros desta sílica e à sua morfologia.

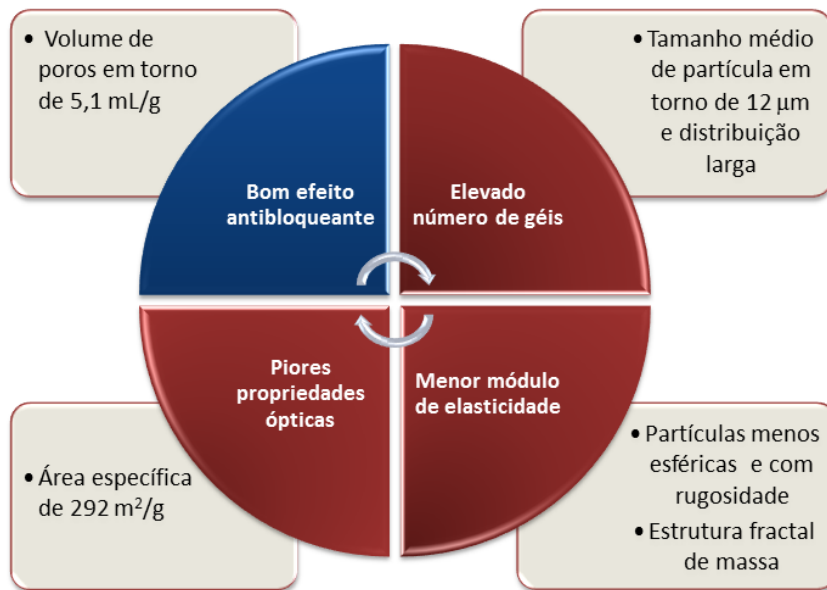
As sílicas SI-4 e SI-7 são bastante similares, apresentando um adequado tamanho médio de partícula, assim como uma estreita distribuição de partículas, pequeno volume de poro e alta área específica. Estas apresentam morfologia com partículas mais esféricas e menos rugosas e tem uma estrutura fractal de superfície. Os filmes contendo estas sílicas apresentaram um baixo número de géis, além de melhores propriedades ópticas e tendência a maior módulo de elasticidade secante a 1%. O efeito antibloqueante foi satisfatório, similar àquele obtido com a SI-6.

Em relação às sílicas SI-1 e SI-3, as quais apresentaram problema de géis e bloqueio, respectivamente, em avaliação anterior, tem-se que a SI-3 apresenta tamanho médio de partícula grande, estreita distribuição do tamanho de partículas, pequeno volume de poros e pequena área específica. Por MEV foi verificado que esta sílica apresenta algumas partículas ligeiramente aglomeradas. O pequeno volume de poros e a pequena área específica dessa sílica devem ter influenciado o seu desempenho ruim como antibloqueante. A SI-1 apresenta tamanho médio de partículas menor que o da SI-3 e estreita distribuição do tamanho de partículas. O volume de poros e a área específica desta sílica são maiores que os da SI-3. Apresenta morfologia similar a da SI-6, ou seja, com partículas menos esféricas e com rugosidade. O problema de géis observado nos filmes obtidos com esta sílica pode estar relacionado à morfologia da mesma.

Na Figura 32 consta um esquema relacionando as propriedades texturais e morfológicas das sílicas SI-4, SI-6 e SI-7 com as propriedades obtidas nos filmes.



(a)



(b)

Figura 322. Esquema relacionando as propriedades texturais e morfológicas com as propriedades dos filmes (a) sílicas SI-4 e SI-7 e (b) sílica SI-6

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, sílicas comerciais foram avaliadas quanto as suas propriedades texturais e morfológicas e a influência dessas propriedades foi avaliada em filme de PP. As sílicas foram avaliadas quanto a sua distribuição do tamanho de partículas, distribuição do tamanho de poros, área específica, estrutura superficial e fractal. Os filmes extrudados foram avaliados em relação ao bloqueio, presença de géis, opacidade, brilho e módulo de elasticidade secante a 1%.

A partir dos resultados obtidos tem-se que as sílicas SI-4 e SI-7 foram as que apresentaram melhores resultados quanto à dispersão, resultando em baixo número de géis nos filmes extrudados. Também apresentaram menor impacto nas propriedades ópticas, opacidade e brilho, e tendência a maior módulo de elasticidade secante a 1%. O efeito antibloqueante dessas sílicas é similar a da SI-6. Os bons resultados obtidos para os filmes contendo as sílicas SI-4 e SI-7 estão atrelados diretamente às propriedades texturais e morfológicas destas. O adequado tamanho médio de partícula, assim como uma estreita distribuição de partículas, pequeno volume de poro, alta área específica, aliados a uma morfologia com partículas mais esféricas e menos rugosas e com uma estrutura fractal de superfície formaram um ótimo balanço para obtenção das melhores propriedades nos filmes.

Em relação à sílica SI-6, que apresenta algumas características mencionadas na literatura como ideais para obtenção de um excelente efeito antibloqueante, como maior tamanho de partículas e grande volume de poros, apresentou desempenho como antibloqueante similar à das sílicas SI-4 e SI-7. A distribuição mais larga de tamanho de partículas da SI-6 deve ter influenciado neste resultado. Os filmes contendo a SI-6 ficaram com piores propriedades ópticas e tendência a menor módulo de elasticidade, o que era esperado em função das suas partículas de maior tamanho e da distribuição do tamanho de partículas mais larga. Contudo, o grande problema da SI-6 está atrelado a sua baixa capacidade de dispersão, o que resultou em filme com número elevado de géis. Uma das características citadas na literatura como ideal para o efeito antibloqueante deve ter sido a principal causa disso, que é um volume de poros muito grande. A morfologia desta sílica também revelou que a mesma tem partículas com formato menos esférico e rugoso que as demais e com muitos aglomerados. Além disso, esta sílica apresenta uma estrutura fractal de massa, ou seja, ramificada.

Portanto, com base no acima exposto, pode-se dizer que os filmes obtidos com as sílicas SI-4 e SI-7 apresentaram os melhores resultados, indicando que as propriedades texturais e morfológicas dessas sílicas influenciaram positivamente nos mesmos.

## **7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Algumas propostas de trabalhos estão listadas abaixo, a fim de dar continuidade ao trabalho desenvolvido:

- Realizar análise de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes obtidos com as diferentes sílicas;
- Realizar análise de potencial zeta das sílicas;
- Realizar avaliação da influência das sílicas em filmes contendo também agentes deslizantes na formulação.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zweifel, H., Ed., *Plastics Additives Handbook. 6 ed.*; Carl Hanser Verlag: Munich, **2009**.
- [2] *Especial Embalagens Flexíveis, Revista Pack*, **2012**, 173, p. 28-31.
- [3] Van Essche G., Kromminga T., Schmidt A., New highly efficient silica anti-blocking aids for PE and PP films, *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2000**, 16 (2), p. 155-168
- [4] Van Essche G., Kromminga T., Schmidt A., *New highly efficient silica anti-blocking aids for PE and PP films* (234), ANTEC, Atlanta, Georgia, **1998**.
- [5] Hissmann O., *Film Inspection: The Gel Count Standard What Resolution and Defect Detection Can Be Realised And Makes Sense With Practical Examples, 13<sup>th</sup> TAPPI European Place Conference*, Bregenz, Austria, **2011**.
- [6] Butler, T.I., *Film Extrusion Manual: Process, Material, Properties*, TAPPI PRESS, Atlanta, **2005**.
- [7] Obijeski, T.J.; Dixon, D.W.; *PE News America Latina/11*, disponível em [www.dow.com/webapps/lit/litorder.pdf](http://www.dow.com/webapps/lit/litorder.pdf) (acesso em 16/01/2009).
- [8] Corrêa, C. S.; *Estudo da Influência de Resinas Hidrocarbônicas Hidrogenadas nas Propriedades de Blendas com Polipropileno*; 108 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2012.
- [9] *Extrusão de Filme PE – Polietileno e PP – Polipropileno*, Catálogo Braskem, 2008.
- [10] Azeredo, A. P.; *Estudo e Avaliação de Diferentes Nucleantes na Morfologia e nas Propriedades de Polipropileno*; 116 f. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS; Porto Alegre, 2010.
- [11] Blackburn, M.; *IHS Chemical World Analysis – Polypropylene*, Texas, 2012, p.19
- [12] Rabello, M.; *Aditivação de Polímeros*; Artliber, **2007**.
- [13] Canevarolo, S. V.; *Ciência dos Polímeros*; São Paulo: Artliber, **2004**.
- [14] Kissel, W. J.; Han, J. H.; Meyer, J. A.; *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Edited by Karian, H. G.; Michigan, Marcel Dekker, Inc., **2003**.
- [15] Wypych, G.; *Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives. 2 ed.*; ChemTec Publishing: Toronto, **2011**.
- [16] Wypych, G.; *Handbook of Fillers 3 ed.*; ChemTec Publishing: Toronto, **2010**.
- [17] Hahn J.; Gardiner J., Kosin J.; Li G.; *What is an antiblock*, disponível em <http://www.specialtyminerals.com/specialty-applications/specialty-markets-for-minerals/plastics/polyolefin-films/clear-polyolefin-films> (acesso em 26/07/2013).

- [18] Catino J.W., Deutsch D.R., Gardiner J.L, *Surface structural characterization of antiblock films containing erucamide*, 9<sup>th</sup> TAPPI European Place Conference, Rome, Italy, **2003**.
- [19] Nayak K., Tollefson N.M., Experimental design approach: effect of slip and antiblocking agents on the performance of an LLDPE polymer, *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2000**, 16, p. 84-94
- [20] Liauw C.M., Childs A., Allen N.S., Edge M., Franklin K. R., Collopy D.G., Effect of interactions between stabilisers and silica used for anti-blocking applications on UV and thermal stability of polyolefin film 1. Adsorption studies, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63, p. 391-397.
- [21] Liauw C.M., Childs A., Allen N.S., Edge M., Franklin K. R., Collopy D.G, Effect of interactions between stabilisers and silica used for anti-blocking applications on UV and thermal stability of polyolefin film 2. Degradation studies, *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 65, p. 207-215.
- [22] Hoang E.M., Liauw C.M., Allen N.S., Fontan E., Lafuente P., Effect of Additive Interactions on the Thermo-Oxidative Stabilization of a Film Grade Metallocene LLDPE, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2004**, 10 (3), p. 149 –156.
- [23] Markarian J., Slip and antiblock additives: surface medication for film and sheet, *Plastics Additives & Compounding* **2007**, 9, p. 32-35
- [24] Sibelco, High purity silica offers ideal combination for film, *Plastics Additives & Compounding* **2004**, 6, p. 19
- [25] Resch K., Wallner G.M., Teichert C., Maier G., Gahleitner M., Optical properties of highly transparent polypropylene cast films: Influence of material structure, additives, and processing conditions, *Polymer Engineering and Science* **2006**, 46, p. 520–531.
- [26] Resch, K., Wallner, G. M., Teichert, C., Maier, G. and Gahleitner, M., Effect of Material Structure and Additives on the Optical Properties of PP Cast Films, *Chemistry and Materials Science* **2006**, 137, p. 887-897.
- [27] Resch, K., Wallner, G. M., Teichert, C., Gahleitner, M., Highly Transparent Polypropylene Films: Relationships Between Optical Properties, Additives, and Surface Structure, *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47 (7), p. 1021-1032.
- [28] Catino J.W., Deutsch D.R., Gardiner J.L, *Performance Characterization of Hybrid Clarity Antiblocks Using Atomic Force Microscopy*, TAPPI Place, Boston, Massachusetts, **2002**.
- [29] *Sylobloc Antiblocking Agents*, Catálogo Grace Davison, 2009.
- [30] *Sylobloc Antiblocking Agents*, Catálogo Grace Davison, 2003.

- [31] *Don't Compromise Gasil Antiblocking Silicas*, Catálogo Ineos Sílicas, 2005.
- [32] *Antiblock – “The Basics”*, Technical Service Report disponível em [www.ampacet.com/usersimage/File/.../antiblocks.pdf](http://www.ampacet.com/usersimage/File/.../antiblocks.pdf) (acesso em 02/08/2013).
- [33] *A Guidebook to Particle Size Analysis*, disponível em [www.horiba.com/us/particle](http://www.horiba.com/us/particle) (acesso em 05/02/2013).
- [34] Rawle A., *Basic Principles of Particle Size Analysis*, disponível em [www.malvern.co.uk](http://www.malvern.co.uk), (acesso em 06/01/2004).
- [35] Merkus, H. G.; *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Springer Particle Technology Series, disponível em [www.horiba.com/us/en/scientific/products/particle-characterization/bibliography/book-reviews](http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/particle-characterization/bibliography/book-reviews) (acesso em 20/03/2013).
- [36] Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., Gomes, A.S., *Química Nova* **2001**, 24 (6), p. 808-818.
- [37] Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, **1997**.
- [38] Allen T.; *Particle Size Measurement 4 ed*; Chapman and Hall, London, **1990**.
- [39] Goldstein, J. I., et al.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis – A Textbook*, Materials Scientists and Geologists, Plenum Press, Nova Iorque, **1992**.
- [40] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I., Machado, G.; *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, **2007**.
- [41] Ilavsky, J. and P.R. Jemian, Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42(2), p. 347-353.
- [42] Kline, S.R., Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro, *Journal of Applied Crystallography* **2006**, 39, p. 895-900.
- [43] H.E. Bergna, W.O. Roberts (Eds.), *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [44] ASTM D3354-11 Standard Test Method for Blocking Load of Plastic Film by the Parallel Plate Method.