

JOHNSON CLAY PEREIRA SANTOS

**FILME À BASE DE NANOCOMPÓSITO DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE E ARGILA ORGANOFÍLICA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação da
Biblioteca Central da UFV

T

S237f
2013

Santos, Johnson Clay Pereira, 1980-
Filme à base de nanocompósito de polietileno de baixa densidade e
argila organofílica / Johnson Clay Pereira Santos. - Viçosa, MG, 2013.
xvii, 76 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Nilda de Fátima Ferreira Soares.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 70-76.

1. Polietileno - Extrusão. 2. Polietileno - Características físicas.
3. Nanocompósitos. 4. Filmes plásticos. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22 ed. 668.4234

JOHNSON CLAY PEREIRA SANTOS

**FILME À BASE DE NANOCOMPÓSITO DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE E ARGILA ORGANOFÍLICA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 27 de Julho de 2013.

Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Coorientadora)

Eber Antonio Alves Medeiros

Geany Peruch Camilloto

Washington Azevedo da Silva

Nilda de Fátima Soares Ferreira
(Orientadora)

*Aos meus queridos pais, Dinalva Pereira Santos e Juarez Pereira Santos pela torcida,
incentivo e por acreditarem na realização deste trabalho.*

Dedico esta tese.

“Tua caminhada ainda não terminou...
A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida
necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e
Sonha com tua própria vitória.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
Nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
mas vá em frente, pois há poucos que precisam que
chegues para poderem seguir-te”.
(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

À minha especial mãe, mulher que vejo como exemplo. Tudo que faço é sempre pensando em agradá-la. Ao meu pai, Juarez, pelo amor e total dedicação, pela ótima educação e ensinamentos concedidos até aqui e pelo apoio e incentivo em todas minhas escolhas. Obrigado por serem minha alegria em todos os momentos e por sempre estarem presentes, mesmo quando distantes fisicamente.

À minha orientadora, Dr^a. Nilda de Fátima Ferreira Soares, pelo acompanhamento do meu crescimento profissional e pessoal, me mostrando uma visão científica de forma clara e objetiva, sem falar da sua grande paciência comigo em sua orientação.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade.

À Universidade Nova de Lisboa e ao Departamento de Ciência dos Materiais pela oportunidade.

Aos professores João Paulo Borges e Maria Teresa Cidade, pela coorientação dada para a melhoria e qualidade deste trabalho.

Ao DTA e, em especial, à Dr^a. Jane Sélia e prof. Dr. Eduardo Basílio pelas sugestões e correções.

À amiga e professora Dr^a. Mônica Pirozi pela amizade imprescindível, conselhos e dicas para o meu crescimento pessoal e profissional.

À amiga e professora Dr^a. Rita Superbi que tanto contribuiu com seu apoio, amizade e ajuda na estatística.

Ao amigo Dr. Eber Medeiros pela convivência agradável no laboratório de embalagem, ajuda na execução da pesquisa, amizade e paciência.

Aos professores Geany e Renatinho pela ajuda constante e preocupações no andamento de todo o desenvolvimento desta tese, sem falar da amizade e parceria.

Aos grandes amigos (irmãos) Allan Robledo, Cícero Pola, Victor e Germana, pela ajuda constante, apoio, amizade, carona etc., ou seja, ajudaram pra caramba.

Aos amigos Rafael Lira, Felipe Duarte, Mônica Santana, Caio Gomide, Luana Cristina, Karliana, Rita Bicho, Paula Spitia, Benício e Brenda que sempre estiveram ao meu lado nos momentos que mais precisei, valiosos amigos!

Aos amigos estagiários de iniciação científica, Ana Flávia, Paula Stanciola, Amanda Badaró, Mariana, Joyce, Camila, Isabel, Gleiser e Pedro, pela amizade, convivência, apoio e ajuda.

À funcionária do núcleo de microscopia, Carla, pelo auxílio nas análises e dicas muito importantes. Obrigado mesmo!

Ao professor Dr. Sukarno Olavo Ferreira pela disponibilidade e atenção na realização das análises de AFM.

Não poderia deixar de citar a competência da secretária da Pós-Graduação, Geralda, pelo seu carinho e serviços prestados.

Ao técnico do labem Fernando pelo auxílio, sempre atencioso e dedicado na contribuição das pesquisas.

Às secretárias do DTA e reitoria Letícia, Carla, Pollyana e Sueli pela grande ajuda e simpatia em atender-me da melhor forma possível, obrigado.

Ao colega de república, Inácio, pela amizade e apoio.

Aqui deixo também o meu grande agradecimento a todas as amigas constituídas durante minha caminhada, no Maranhão, Tocantins, Minas e Portugal.

À minha especial família (irmão, tios, primos e sobrinhos) que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, para a minha formação pessoal e profissional, meus sinceros agradecimentos.

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

Obrigado!

BIOGRAFIA

Johnson Clay Pereira Santos, filho de Dinalva Pereira Santos e Juarez Pereira dos Santos, nasceu em Imperatriz, Maranhão, no dia 12 de outubro de 1980.

Em março de 2002, ingressou na Universidade Federal do Tocantins, onde, em abril de 2007, concluiu o curso de graduação em Engenharia de Alimentos.

Em agosto de 2007, iniciou o curso de mestrado em Ciência dos Alimentos na Universidade Federal de Lavras, defendendo a dissertação em julho de 2009.

Em agosto de 2009, iniciou o curso de doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em julho de 2013.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 POLIETILENO	4
3.2 POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE	5
3.3 ORIGEM DA NANOPARTÍCULA MONTMORILONITA	6
3.4 SÍNTESE DE MONTMORILONITA (MMT)	6
3.5 ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS	10
3.6 PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS	13
3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	16
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	17
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	18
3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	19
3.11 APLICAÇÕES DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	20
4. MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	24
4.1.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)	24
4.1.2 ARGILAS	25
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	25
4.3 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	26
4.4 PRODUÇÃO DOS FILMES	26
4.5 PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DOS FILMES	27
4.5.1 DETERMINAÇÃO DA ESPESURA DOS FILMES	27
4.5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES	27
4.5.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)	28
4.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES	28
4.6.1 COLORIMETRIA	28

4.7	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE FILMES NANOCOMPÓSITOS INCORPORADOS COM MMT	29
4.7.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	29
4.7.2	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)	29
4.7.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	29
4.7.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	30
4.8	PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES NANOCOMPÓSITOS INCORPORADOS COM MMT	30
4.8.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	30
4.9	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS FILMES	31
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	DESENVOLVIMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS	32
5.2	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DOS FILMES	32
5.2.1	ESPESSURA	32
5.2.2	PROPRIEDADES DE TRAÇÃO	33
5.3	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE	38
5.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS	39
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	46
5.6	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	49
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	54
5.8	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)	60
5.9	PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES NANOCOMPÓSITOS INCORPORADOS COM MMT	62
5.10	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	62
5.10	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA	64
6	CONCLUSÃO	69
7	REFERÊNCIAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diferentes tipos de estruturas para o polietileno.....	11
2	Esquema da estrutura do PELBD e do PEBD.....	12
3	Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.....	16
4	Microscopia eletrônica de transmissão de microcristais lamelares de montmorilonita-Na de Landshut, Bavária, Alemanha; são placas de perfil irregular, muito finas, com superfície ondulada e flexível.....	17
5	Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquilamínica de quaternário de amônio sobre o valor de reflexão basal da montmorilonita organofílica.....	19
6	Estrutura dos nanocompósitos.....	22
7	Resina de PEBD.....	31
8	Argilas organofílicas (montmorilonita).....	32
9	Preparação dos nanocompósitos no misturador Haake.....	33
10	Extrusão dos filmes de polietileno-montmorilonita.....	34
11	Amostras dos filmes produzidos: Polietileno (controle) (A); Polietileno-argila (2,5% Cloisite 20A) (B); polietileno-argila (3,5% Cloisite 20A) (C); Polietileno (controle) (D); Polietileno-argila (2,5% Cloisite 93A) (E); polietileno-argila (3,5% Cloisite 93A) (F).....	39
12	Variação do módulo de elasticidade em função da concentração da argila 20A.....	40

13	Varição da carga máxima em função da concentração da argila 20A.....	42
14	Varição da carga máxima em função da concentração da argila 93A.....	43
15	Varição do parâmetro óptico b* em função da concentração da argila 20A.....	46
16	Varição do parâmetro óptico b* em função da concentração da argila 93A.....	47
17	Varição do parâmetro óptico YI em função da concentração da argila 20A.....	48
18	Varição do parâmetro óptico YI em função da concentração da argila 93A.....	49
19	Varição do parâmetro óptico a* em função da concentração da argila 93A.....	50
20	Varição do parâmetro óptico DE em função da concentração da argila 93A.....	51
21	Difratogramas das amostras PE/MMT (argila organofílica 20A) em diversas concentrações e para o PE 0,0% (controle).....	53
22	Difratogramas das amostras PE/MMT (argila organofílica 93A) em diversas concentrações e para o PE 0,0%.....	55
23	Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de PEBD extrusado.....	56
24	Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de argila 20A.....	58
25	Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Argila 93A.....	58

26	Espectro de absorção na região do infravermelho para PEBD incorporado com diversas concentrações de argila 20A (a) e espectro ampliado na faixa de número de onda 1000-2000 cm^{-1}	59
27	Espectro de absorção na região do infravermelho para PEBD incorporado com diversas concentrações de argila 93A (a) e espectro ampliado na faixa de número de onda 1000-2000 cm^{-1}	60
28	Fotomicrografias superficiais dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 20A)(c); PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) (e).....	62
29	Fotomicrografias superficiais dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 93A) (c); PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) (e).....	63
30	Fotomicrografias do corte transversal dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 20A)(c); PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) (e).....	64
31	Fotomicrografias do corte transversal dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 93A)(c); PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) (e).....	66
32	Fotomicrografias em 3D dos filmes obtidas por microscopia de força atômica (MFA): polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 20A) (c); PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) (e).....	67
33	Fotomicrografias em 3D dos filmes obtidas por microscopia de força atômica (MFA): polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 93A) (c); PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) (e).....	68
34	Curvas de TGA comparativas para o filme controle e para os nanocompósitos PP/MMT20A.....	69
35	Curvas de TGA comparativas para o filme controle e para os nanocompósitos PP/MMT93A.....	70

36	Viscosidade aparente (η) x Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para PEMMT/20A (a) e PEMMT/93A (b).....	72
37	Módulo de elasticidade (G') e Módulo de viscosidade (G'') x Frequencia angular (ω) para PEMMT/20A (a) e PEMMT/93A (b)...	74
38	Valores de (razão entre G'' e G') em função da frequência angular...	75

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Fatores e níveis que foram estudados para a otimização dos filmes.....	32
2	Propriedades dos polietilenos em função do peso molecular e densidade.....	44
3	Valores do espaçamento basal da argila 20A.....	54
4	Valores do espaçamento basal da argila 93A.....	56
5	Atribuições de banda de filmes PEDB em FTIR-ATR.....	57

RESUMO

SANTOS, Johnson Clay Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Filme à base de nanocompósito de polietileno de baixa densidade e argila organofílica.** Orientadora: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Coorientadores: Jane Sélia dos Reis Coimbra e Nélio José de Andrade.

O avanço tecnológico está associado ao aperfeiçoamento das propriedades dos materiais existentes e ao desenvolvimento de novos materiais que possuam melhores desempenhos estruturais e funcionais. Dessa forma, muitas tecnologias do nosso dia-dia não seriam viáveis sem a participação dos novos materiais. Uma das melhores manifestações deste processo de desenvolvimento são os materiais compósitos. Este trabalho visou o estudo e preparação de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade incorporado com argila montmorilonita em diferentes concentrações e diferentes fontes de argilas (cloisite 20 A e cloisite 93 A). Os filmes foram processados pela técnica de intercalação do fundido em extrusora dupla rosca, com quatro zonas de aquecimento a 175, 185, 190 e 190 °C. Os nanocompósitos foram preparados em câmara de mistura com 2 tipos de argila em diferentes concentrações (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5% m/m). Os nanocompósitos foram misturados por 7 minutos, a 190 °C e 80 rpm no misturador com capacidade de 50 g por batelada e, em seguida, foram prensados e cortados para posterior extrusão em extrusora mono rosca. Os filmes nanocompósitos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), análise termogravimétrica (TGA) e reologia. Os estudos evidenciaram a formação de nanocompósitos com uma boa dispersão e esfoliamento, principalmente em concentração de argila inferior a 3,5%. As análises de DRX mostraram um acentuado aumento da distância basal com o aumento da concentração de argila, porém nas concentrações de 3,5 e 4,5%, esta distância diminuiu, indicando que houve uma boa dispersão da argila nas pequenas concentrações. As micrografias de MEV apresentaram morfologia de bastonetes, a qual sugere uma esfoliação e intercalação nas concentrações de 1,5 e 2,5%; já na concentração de 4,5%, a morfologia da superfície das amostras evidenciou aglomerado, indicando uma dificuldade de dispersão. As análises de FT-IR e

MFA corroboraram os resultados de DRX e MEV, pois também permitiram observar melhor interação da argila montmorilonita com o polietileno nas menores concentrações. As análises de TGA mostraram um aumento considerável da temperatura de decomposição térmica com as concentrações de argilas incorporadas na matriz polimérica. Nos ensaios reológicos foi possível determinar a melhor característica do material para a incorporação de argila no PE.

ABSTRACT

SANTOS, Johnson Clay Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013 **Low density polyethylene/organoclay nanocomposite film**. Adviser: Nilda de Fátima Ferreira Soares. Co-Advisers: Jane Sélia dos Reis Coimbra and Nélcio José de Andrade.

Technological advances are associated with the improvement of the properties of existing materials and the development of new materials that provide superior structural and functional performances. Thus, many technologies used in a daily basis would not be feasible without the input of novel materials. A good example of such development is composites. The present work aimed to elaborate and characterize a low density polyethylene (LDPE)-based nanocomposite films incorporated with montmorillonite clay (MMT) in different concentrations and types (Cloisite 20 A and Cloisite 93 A). The films were processed by the melt intercalation technique in a twin screw extruder set to present four heating zones (175, 185, 190 and 190 °C). The nanocomposites were prepared in a mixing chamber with two different types of clay and concentrations (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5 and 4.5% w/w). The nanocomposites were mixed for 7 minutes at 190 °C and 80 rpm in the chamber capable of mixing 50 g per batch and then were pressed and cut for subsequent extrusion in a single screw extruder. The nanocomposite films were characterized by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and rheology. The tests led to the formation of nanocomposites with good dispersion and exfoliation, especially in concentrations of clay lower than 3.5%. XRD showed a marked increase in the basal spacing with increasing clay concentration, but at concentrations of 3.5 and 4.5% this distance decreased, indicating that there was a good dispersion of the clay for small concentrations. Micrographs showed rod morphology, suggesting exfoliation and intercalation in concentrations of 1.5 and 2.5%, whereas at a concentration of 4.5%, the surface morphology of the samples showed agglomeration, implying hampered dispersion. FTIR and AFM analyses corroborate the results of XRD and SEM, as also indicated better interaction of MMT with LDPE in low clay concentrations. TGA analysis showed a remarkable increase in the thermal decomposition temperature after clay was incorporated in the polymeric matrix. Rheological tests were unable to

determine the best characteristic of the material as to the incorporation of clay into LDPE.

1. INTRODUÇÃO

O aperfeiçoamento das propriedades físicas e químicas dos materiais existentes impulsionam o desenvolvimento de novos produtos com melhores desempenho estrutural e com funcionalidades diferenciadas

O conceito de nanotecnologia foi introduzido por Richard Feynman em 1959 na reunião da Sociedade Americana de Físicos (KHADEMHOSEINI e LANGER, 2006). A partir desta data, a nanotecnologia tem se desenvolvido em áreas multidisciplinares da ciência aplicada. Nano denota nanômetro, ou seja, $1,0 \times 10^{-9}$ m, porém o conceito de nanotecnologia é entendido com a capacidade de trabalhar em escala ao redor de 1 – 100 nm com o propósito de compreender, criar e caracterizar: materiais estruturais, dispositivos e sistemas, com novas propriedades derivadas de suas nanoestruturas (ROCO, 2003).

Devido ao seu tamanho, as nanopartículas têm proporcionalmente maior área superficial e conseqüentemente mais átomos na superfície que as mesmas partículas em escala micrométrica. Na faixa nanométrica, os materiais podem apresentar diferentes propriedades eletrônicas, o que pode afetar suas propriedades ópticas, catalíticas e outras propriedades reativas (KAHN, 2006; BOCCUNI et al., 2008).

A preparação e adequação do desempenho de materiais a aplicações específicas é um dos principais objetivos da engenharia de materiais. Uma forma de se atingir estes objetivos é através da incorporação e dispersão de cargas inorgânicas, particuladas ou fibrosas, em matrizes poliméricas. É neste contexto que a aplicação de nanotecnologia a este tipo de polímeros pode abrir novas possibilidades para melhorar não só as suas propriedades, mas também a relação custo - preço - eficiência (SORRENTINO, GORRASI e VITTORIA, 2007). Muitos compósitos têm sido desenvolvidos pela adição de compostos de reforço aos polímeros para melhorar suas propriedades mecânicas, de barreira e térmicas. Tradicionalmente, tem-se utilizado reforços macroscópicos, entretanto, o uso destes apresenta algumas deficiências, as quais se tornam menos importantes quando o tamanho da partícula diminui (LUDUEÑA, ALVAREZ e VASQUEZ, 2007).

Além das nanopartículas de reforço, que apresentam como principal função melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos materiais de embalagem, existem outras nanoestruturas responsáveis por funções como a de conferir propriedades inteligentes ou ativas aos sistemas de embalagens, tais como atividade antimicrobiana, imobilização enzimática, bio-sensores, dentre outras (SORRENTINO et al., 2007).

Embora muitas nanopartículas tenham sido reconhecidas como possíveis aditivos para melhorar o desempenho dos polímeros, a indústria de embalagens tem focado sua atenção principalmente em sólidos inorgânicos laminados, como argilas e silicatos, devido a sua disponibilidade, baixo custo, melhorias significativas e processabilidade relativamente simples. O conceito de polímeros incorporados com nanopartículas de argila foi desenvolvido no final da década de 80, e inicialmente comercializado por Toyota (COLLISTER, 2002), mas somente na década de 1990 pesquisadores publicaram estudos sobre a aplicação de nanopartículas de argila em embalagem para alimentos (RAY, et al., 2006).

A nanopartícula de argila mais amplamente estudada é a montmorilonita (MMT), uma argila laminada de silicato-alumínio hidratado, que consiste de duas lâminas octaédricas de hidróxido de alumínio entre duas lâminas tetraédricas de sílica (WEISS et al., 2006). A MMT é um efetivo *filler* de reforço devido a sua alta área superficial.

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que cargas inorgânicas nanométricas de reforço são dispersas em uma matriz polimérica. Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. Estes tipos de nanocompósitos em camadas são semelhantes aos compósitos poliméricos convencionais, pois utilizam cargas minerais para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros puros. Entretanto, as propriedades dos nanocompósitos são únicas quando comparadas aos polímeros, pois apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1 - 5% em massa (LEITE et al., 2006; RODRIGUES et al., 2007; PICARD et al., 2008; SÁNCHEZ – VALDES et al., 2010).

2. OBJETIVO

Desenvolver filmes nanocompósitos de polietileno de baixa densidade incorporados com argila montmorilonita e avaliar a eficiência em relação as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e reológicas dos filmes ativos.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Desenvolver nanocompósitos (polietileno/montmorilonita) na forma de filmes e estudar a interação das diferentes argilas com o polímero;
- Testar a incorporação de diferentes concentrações de argila na matriz polimérica;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes produzidos;
- Avaliar as propriedades de barreiras ao vapor de água dos filmes;
- Avaliar as propriedades óticas dos filmes;
- Determinar as propriedades de degradação térmica dos nanocompósitos obtidos;
- Avaliar as estruturas e homogeneidade das misturas, através das micrografias dos filmes;
- Estudar o comportamento reológico dos nanocompósitos produzidos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Uma revisão bibliográfica sobre polietileno e nanopartículas de montmorilonita (MMT): síntese, caracterização e aplicação em embalagens para alimentos será apresentada abaixo, já que este material constitui o objeto de estudo deste trabalho.

3.1 Polietileno

O polietileno (PE) é um material termoplástico formado a partir da polimerização do etileno. Quimicamente, a resina de polietileno é constituída de alcanos com a fórmula $C_{2n}H_{4n+2}$, onde n é o grau de polimerização (MARINI, 2008). Em geral, os tipos de polietileno se distinguem entre si pelo tipo de ramificação exibida, podendo apresentar diferentes tipos de estruturas, dependendo do método de polimerização pelo qual tenha sido obtido. A Figura 1 ilustra os diferentes tipos de estruturas para o polietileno. Essas diferenças na estrutura acarretam diferentes propriedades mecânicas e de processamento para cada tipo de material (RODRIGUES, 2008).

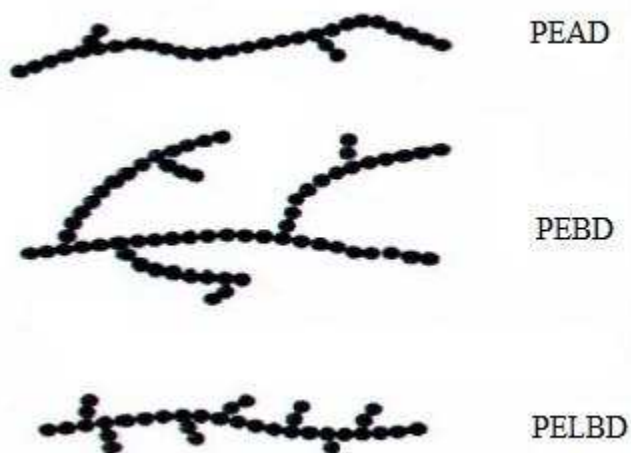


Figura 1. Diferentes tipos de estruturas para o polietileno (RODRIGUES, 2008).

O polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta uma estrutura preferencialmente linear, produzindo alta cristalinidade (65 - 90%) e alta densidade

(0,940 - 0,970 g/cm³). O polietileno de baixa densidade (PEBD) tem uma estrutura ramificada, parcialmente cristalina (40 - 60%) e conseqüentemente menor densidade (0,910 - 0,940 g/cm³). O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um polímero linear, que apresenta muitas ramificações curtas ao longo da cadeia com densidade variando na faixa 0,916 – 0,940 g/cm³ (RODRIGUES, 2008).

3.2 Polietileno linear de baixa densidade

O polietileno linear de baixa densidade apresenta uma arquitetura molecular intermediária, entre a do polietileno de alta densidade (PEAD) e a do polietileno de baixa densidade (PEBD). O PELBD é um polímero linear com teores variados de ramificações de comprimento constante (QUENTAL et al., 2005).

PELBD é um copolímero linear de etileno com uma α - olefina (propeno, 1-buteno, 1 - hexeno ou 1 - octeno). Apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações pequenas e distribuição de massa molar estreita, quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD) (Figura 2) (MARTINS, 2011; BITTENCOURT, 2010)

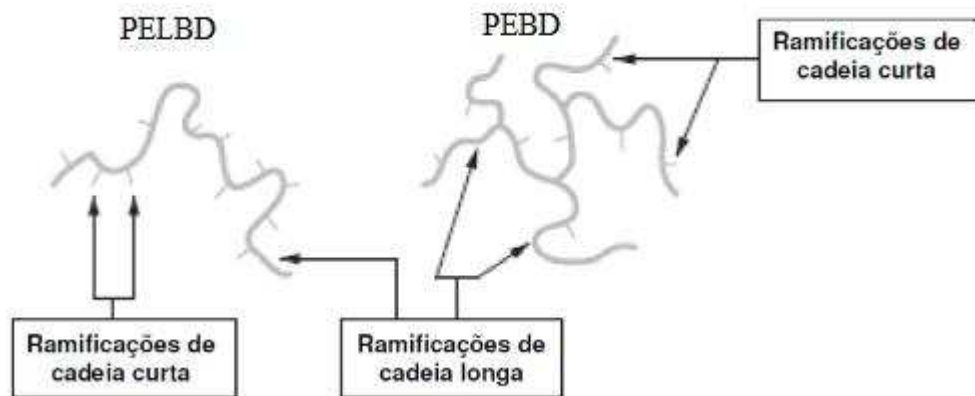


Figura 2. Esquema da estrutura do PELBD e do PEBD (MARTINS, 2001).

Em comparação com PEBD, o PELBD apresenta maior propriedade de tensão e alongamento na ruptura que o PEBD, porém o PEBD apresenta maior brilho e transparência. Para a modificação de algumas propriedades ambos os polímeros são

misturados, obtendo assim benefícios para o produto final, como por exemplo, na confecção do filme termocontrátil (RODRIGUES, 2008).

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α - olefinas depende do tipo e da distribuição do teor de ramificações, da massa molar dos polímeros e do comonômero usado. Tais parâmetros têm grande influência nas propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia (OLIVEIRA, 2007).

3.3 Origem da nanopartícula montmorilonita

As nanoargilas são as nanopartículas mais amplamente pesquisadas para sua aplicação em diferentes matrizes poliméricas. A bentonita contém MMT, mas também contém vidro, misturas de camadas de argila, illita, kaolinita, quartzo, zeolita e carbonatos. A origem da bentonita (argila natural) é mais comumente formada pela alteração *in-situ* de cinza vulcânica. Outra origem, menos comum, é a alteração hidrotérmica de rochas vulcânicas. A argila comercializada (SPC, Gonzáles, Texas) é obtida a partir de erupções vulcânicas formadas durante o período cretáceo (de 85 a 125 milhões de anos) no oceano Pacífico e no oeste dos Estados Unidos (KOO, 2006). Neste período a pedra fundida no planeta, mais conhecida como magma, sob pressão extrema, foi forçada a sair pelas crostas da terra e explodiu na atmosfera numa erupção vulcânica.

A chuva sedimentou as partículas de cinza suspensas no ar, formando depósitos caracterizados por altos volumes de leitos de cinza moderadamente ordenada. A cinza também foi depositada em condições marinhas e houve um pequeno acúmulo em lagoas alcalinas. A passagem do tempo geológico resultou na alteração dos leitos de cinza no oeste dos Estados Unidos para formar áreas de depósito, conhecidas hoje como as áreas produtoras de argila em Montana, Wyoming e Dakota (KOO, 2006).

3.4 Síntese de montmorilonita (MMT)

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e as suas propriedades específicas fazem com que, a cada dia, a diversidade de seu uso seja incrementada. Estas propriedades

resultam dos diversos grupos de argilominerais que as constituem. Estes argilominerais são compostos essencialmente pelo grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita (MMT) em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Adicionalmente, podem conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (ZANINI et al., 2006).

A montmorilonita, principal componente das esmectitas, pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas (camadas estruturais) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, sendo unidas por si a átomos de oxigênio que são comuns a ambas folhas (SANTOS, 1989). Seus retículos cristalinos, suas diversas composições químicas, suas possibilidades de substituição isomórfica, que permitem a modificação catiônica e sua organofilização, são responsáveis por uma gama de aplicações. Além disto, suas características naturais de baixa granulometria, sem necessidade de moenda, proporcionam áreas específicas de valores significativos, alcançando uma grande capacidade de interação física, química e, conseqüentemente, catalítica. Sua dispersão em água e diversos solventes, e as características reológicas resultantes, somado ao fato de serem facilmente extraíveis e de baixo custo, justificam as tendências da demanda mundial (ZANINI et al., 2006). Ultimamente, esta demanda tem crescido ainda mais devido a sua aplicação em nanocompósitos poliméricos.

Nanocompósitos poliméricos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica (MMT) está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (PAIVA et al, 2006).

Para que a montmorilonita seja utilizada tanto pela indústria quanto pelos pesquisadores, ela deve ser submetida a um tratamento prévio, apenas para retirada de impurezas naturalmente presentes e padronização granulométrica, como descrita a seguir (MELO et al, 2009):

- Inicialmente as amostras de argila retiradas dos solos apropriados devem ser secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm, para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA);
- A seguir, as amostras de TFSA devem ser tratadas com peróxido de hidrogênio a 30% (v/v) para remoção de matéria orgânica, naturalmente presente no solo;

- Posteriormente, utiliza-se uma solução de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH para dispersão das partículas;
- Após estes tratamentos prévios, a fração de areia deve ser retirada utilizando-se peneira de $0,053 \text{ mm}$;
- Finalmente, as frações argila e silte, são separadas por sedimentação com base na Lei de Stokes. A argila obtida nesta etapa foi denominada “natural”, por ainda não ter sido submetida a nenhum tratamento específico.

Naturalmente, de acordo com a finalidade e a tecnologia disponível, pode-se acelerar o processo de decantação através de centrífugas ou pelo emprego de fluxo cruzado (contra-fluxo).

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural que apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão. Estes fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada (PAIVA et al, 2006).

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{M}^{+1}_{0,67}$, onde $\text{M}^{+1}_{0,67}$ é um cátion monovalente. Esta fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion *trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. A Figura 3 mostra, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita.

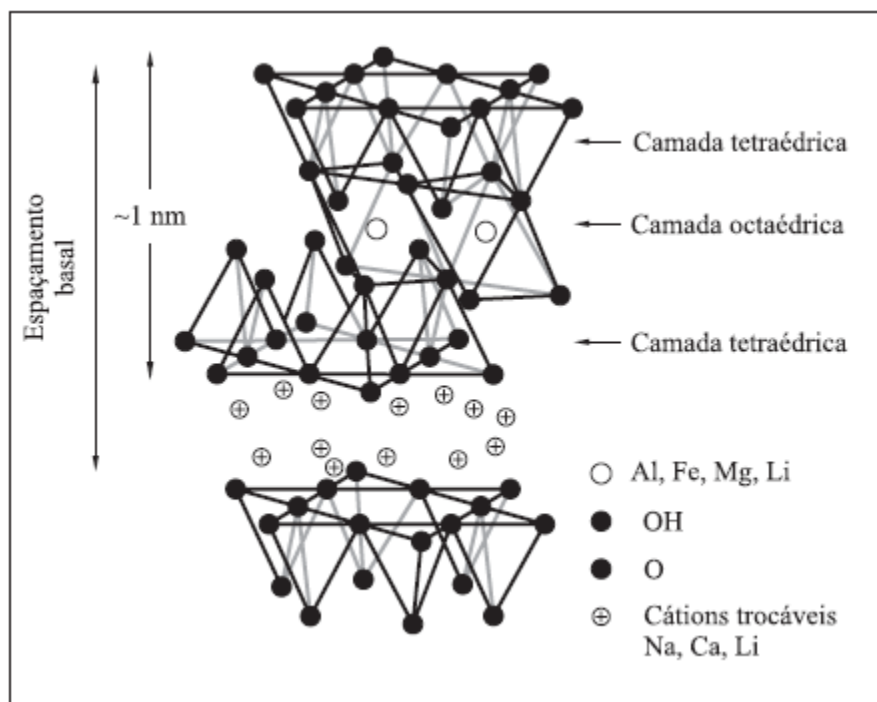


Figura 3. Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias (PAIVA et al, 2006).

A distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å, e a espessura da camada 2:1 é da ordem de 8,97 Å (não confundir esta espessura com a distância interplanar basal, que leva em conta não somente esta espessura, mas também as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de moléculas de água de hidratação dos cátions trocáveis). O cátion M^+ ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), pode-se ter valores diferentes da distância interplanar basal. A Figura 4 mostra microcristais de montmorilonita sódica, com o formato de placas muito finas, flexíveis e onduladas, com perfil irregular (COELHO et al, 2007).

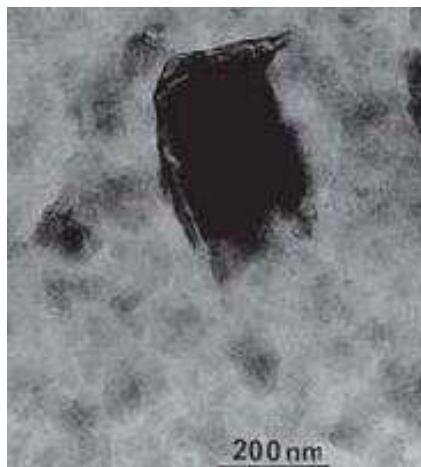


Figura 4. Microscopia eletrônica de transmissão de microcristais lamelares de montmorilonita de Landshut, Bavária, Alemanha. São placas de perfil irregular, muito finas, com superfície ondulada e flexível (COELHO et al, 2007).

Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com basal expansível reversivelmente”. Desta propriedade decorre um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita, tais como a montmorilonita e a hectorita, em particular para produção de algumas argilas especiais (COELHO et al, 2007).

A montmorilonita propriamente dita, contendo apenas os íons Si, Al, Mg, O e H, incolor, possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M for incolor, o cristal é incolor, e o pó ou argila (bentonita) dele constituído é branco. Por outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou algum destes cátions for o cátion trocável M, a bentonita é colorida. Obviamente, matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas também podem colorir as bentonitas (COELHO et al, 2007).

3.5 Organofilização das argilas

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser modificadas para se tornarem organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito por meio de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário,

secundário, terciário ou quaternário. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila.

Desta forma, a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão, o grau de delaminação, a forma da argila e as interações interfaciais polímero-argila. As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (BARBOSA et al, 2007).

No cátion amônio (NH_4^+) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Estes cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentonitas sódicas, produzindo compostos estáveis (COELHO et al, 2007).

Uma troca de cátions interlamelares, por sais de amônio quaternário, origina a argila organofílica, reduzindo a energia de superfície das camadas da argila. Isto então torna possível que espécies orgânicas se difundam ou penetrem entre as camadas, eventualmente separando-as ou esfoliando-as. Embora estes agentes de modificação tenham conquistado sucesso significativo na preparação de nanocompósitos polímero-argila, seu principal problema é a estabilidade térmica. Como muitos compósitos poliméricos são preparados e intercalados no estado fundido, em temperaturas elevadas, a estabilidade térmica do modificador orgânico é de extrema importância. Todos os componentes dos nanocompósitos podem estar sujeitos a altas temperaturas durante o processo de preparação. Entretanto, se a temperatura de processamento for maior que a estabilidade térmica da argila organofílica, a decomposição desta ocorrerá e a interface entre o reforço e a matriz polimérica será efetivamente alterada (RODOLFO e MEI, 2009).

Neste contexto é fundamental a importância da escolha das argilas, pois o início da decomposição térmica do modificado orgânico na argila, e não o polímero, deve

definir a temperatura de processamento (extrusão) do polímeros. Assim foram escolhidas as argilas Cloisite 20A e Cloisite 93A que apresenta temperatura de decomposição de 198 e 212 °C respectivamente (CERVANTES-Uc et al., 2007).

O efeito do número crescente de átomos de carbono no valor da reflexão basal da esmectita está mostrado na Figura 5, onde se observa que com até 10 átomos de carbono há contração da reflexão basal para o valor constante de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a reflexão basal salta para o valor constante de 17,6 Å (COELHO et al, 2007).

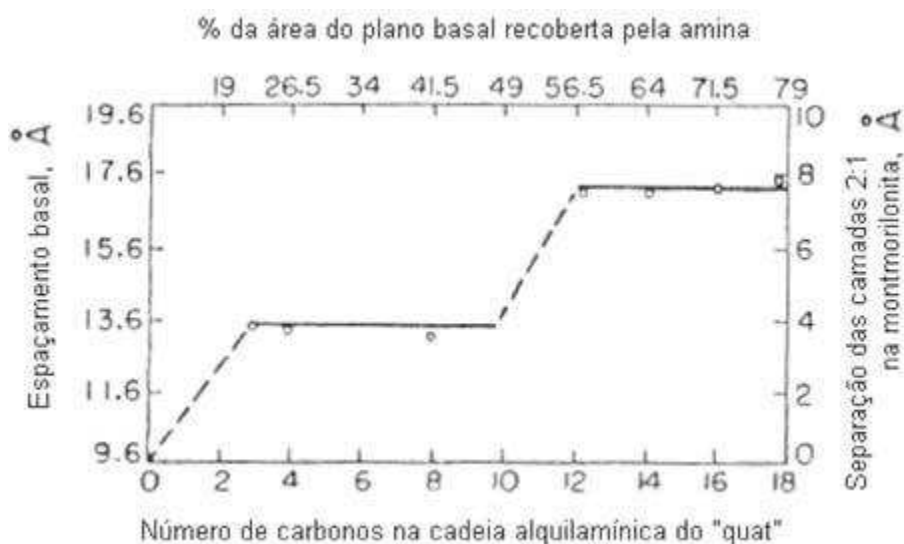


Figura 5. Efeito do número de átomos de carbono na cadeia alquilamínica de quaternário de amônio sobre o valor de reflexão basal da montmorilonita organofílica (COELHO et al, 2007).

No espaçamento basal de 9,6 Å (distância equivalente à espessura da camada 2:1 somada à dimensão do cátion trocável intercalado, sem a presença de água no espaço interlamelar) até 17,6 Å, o valor 4 Å é o diâmetro de van der Waals da cadeia alquílica. Isto significa que as cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estão estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 e que os planos das cadeias zig-zag de carbonos estão paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada 2:1. A composição química e as dimensões dos cátions determinam, portanto, a distância interplanar basal da bentonita organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsortivas e coloidais, que levam ao seu grande uso industrial atual (COELHO et al, 2007).

A seguir está descrito a metodologia empregada para a organofilização da argila (síntese de argila organofílica) (ARAUJO, 2006):

- Inicialmente, preparam-se dispersões de 768 mL de água destilada e 32 g de argila. Deve-se adicionar a argila aos poucos, com agitação mecânica concomitante e mantida por 20 minutos;
- Em seguida, os recipientes devem ser fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas;
- Após este tempo, o material obtido deve ser filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem deve ser feita com aproximadamente 2000 mL de água destilada empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo;
- Finalmente, os aglomerados obtidos devem ser secados em estufa a 60 ± 5 °C, por um período de 48 horas. Recomenda-se também que os aglomerados secos sejam desagregados e passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 0,074$ mm) para serem posteriormente caracterizados e utilizados.

3.6 Produção de nanocompósitos

Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço mecânico (normalmente entre 20 e 30% em massa) pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disto, a processabilidade do material com o elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico e maior desgaste de equipamento (PARK, 2004).

As maiores vantagens destes nanocompósitos em relação aos compósitos tradicionais são menor densidade e, portanto, possibilidade de fabricação de peças mais leves que aquelas de compósitos de matriz polimérica convencional; aumento no módulo de elasticidade e no limite de escoamento em relação ao polímero não carregado,

alcançando valores similares aos obtidos em compósitos tradicionais feitos com fibras com menor quantidade de carga; o aumento da rigidez que é acompanhado de menor diminuição da resistência ao impacto em relação àquela observada em compósitos tradicionais; melhoria acentuada de propriedades de barreira para gases e líquidos; aumento da temperatura de distorção térmica; redução da flamabilidade; transparência óptica em alguns casos; aceleração da vulcanização dos elastômeros (COELHO et al, 2007).

Outra vantagem de adição de menor teor de argila apresenta implicações significativas, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disto, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (FÖSTER, 2003).

Segundo Coelho et al. (2007) em sua extensa revisão bibliográfica, os métodos de síntese de nanocompósitos polímero-montmorilonita apresentados na literatura são os seguintes:

- a) dispersão de montmorilonita organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) que também dissolva o polímero. O polímero é intercalado juntamente com o solvente, e o nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente;
- b) intercalação do monômero e polimerização *in situ* (no interior do espaço interlamelar da montmorilonita organofílica);
- c) intercalação de polímero fundido, de forma estática ou sob uma tensão de cisalhamento (“melt processing”);
- d) polimerização utilizando um sistema bifásico (polimerização em emulsão ou em suspensão), no qual a montmorilonita se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero que será polimerizado, em uma base orgânica que está dispersa na fase aquosa (neste caso, a montmorilonita não precisa ser organofílica);
- e) coagulação (e posterior covulcanização) a partir de uma suspensão contendo um látex polimérico e o argilomineral;

f) método sol-gel, que consiste na síntese de argilominerais por meio de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo o polímero.

Três principais tipos de estruturas que estão apresentadas na Figura 6 podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica pelo “melt processing”: estrutura de fase separada quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximiza as interações polímero-argila e leva a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas (PAIVA et al., 2006).

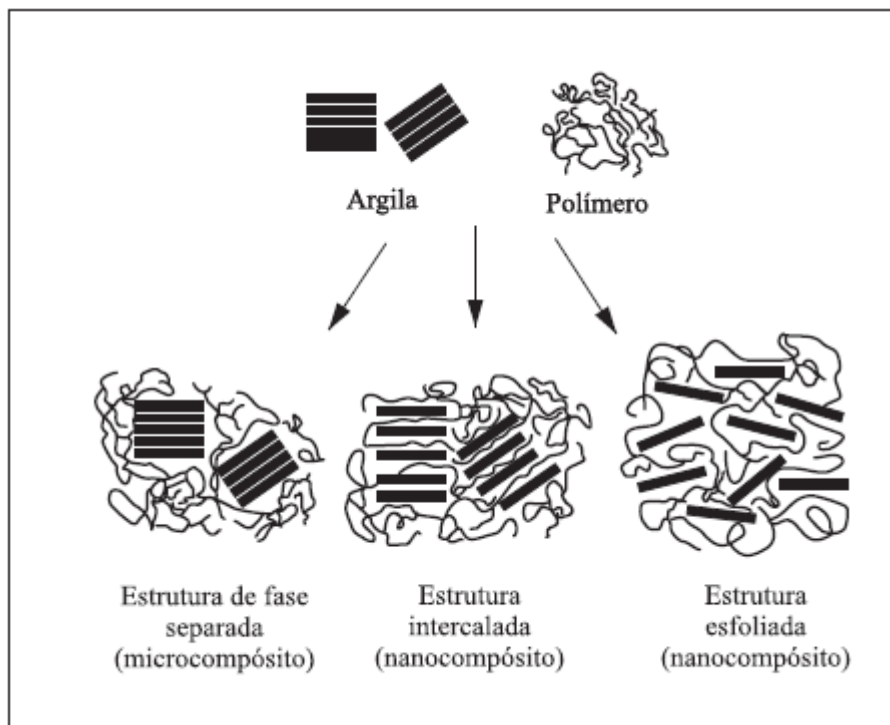


Figura 6. Estrutura dos nanocompósitos (PAIVA et al., 2006).

A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o

diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (PAIVA et al., 2006).

A definição dos parâmetros para a produção de nanocompósitos poliméricos, especialmente os desenvolvidos com silicatos em camada está relacionado a fatores como método de síntese, tipo de polímero, tipo (natural ou organofílica) e percentagem de carga do nanocomposto, modificações desejadas. Portanto, serão apresentados a seguir alguns dos métodos encontrados na literatura utilizados para síntese de nanocompósitos. É válido lembrar que há muitos outros métodos, que variam de acordo com os fatores acima citados.

3.7 Métodos de caracterização

No desenvolvimento de materiais nanomodificados existem três passos essenciais, sendo eles a incorporação das nanopartículas no material, caracterização das propriedades e aplicação do material ou elaboração de um dispositivo a partir do novo material desenvolvido. O preparo do material inclui o processamento da nanopartícula com matriz polimérica para a obtenção do nanocompósito. Desta forma, após a obtenção do novo material, o próximo passo é determinar o grau e nível de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e caracterizá-lo, sendo estes a análise da estrutura e medição das suas propriedades (KOO, 2006).

As ferramentas de caracterização são cruciais no estudo de materiais emergentes, pois permitem avaliar o seu potencial de aplicação e compreender suas propriedades físicas e químicas básicas. Geralmente, várias técnicas são utilizadas para estudar estas propriedades. Entretanto, estas técnicas revelam somente uma porção do espectro completo das propriedades existentes das nanopartículas avaliadas (Mc GUIRE e RAO, 2005). Neste contexto, a análise estrutural é feita usando uma série de técnicas microscópicas e espectrofotométricas. Entretanto a caracterização das propriedades é variável e depende das aplicações individuais de cada material desenvolvido (KOO, 2006).

3.8 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais comumente usada para caracterizar o grau de dispersão da nanoargila MMT em uma matriz polimérica. Esta técnica mede o espaçamento entre as camadas cristalinas ordenadas da nanoargila e é baseada na lei de Bragg (equação 1).

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$

onde d é o espaçamento entre os planos atômicos na fase cristalina e λ é a longitude de onda do raio X. A intensidade dos raios-X difratados é medida em função do ângulo de difração (2θ) e a orientação da amostra. Este modelo de difração é usado para identificar a fase cristalina da amostra e medir suas propriedades estruturais. A técnica de DRX não é destrutiva e não requer uma preparação complicada da amostra, o que em parte explica o amplo uso desta técnica na caracterização de materiais nanoestruturados (KOO, 2006).

Segundo Koo (2006) a informação de mudanças no espaço (incremento ou diminuição) pode ser usada para determinar o tipo de nanocompósito polimérico formado, tais como:

- ✓ Imiscível: não há mudança no espaçamento d ;
- ✓ Decomposto/desintercalado: há uma diminuição no espaçamento d ;
- ✓ Intercalado: há um incremento no espaço d ;
- ✓ Esfoliado: o espaço d está fora do ângulo de difração aos raios-X ou muito expansivo e desorganizado para dar um sinal.

Entretanto a técnica de DRX pode ser afetada por vários parâmetros, dentre eles:

- ✓ A natureza da amostra;
- ✓ Parâmetros experimentais, como tempo de contato;
- ✓ Tipo de lâminação, por exemplo, se ela é ordenada, desorganizada ou amorfa.

3.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Uma das características dos materiais nanoestruturados é o tamanho extremamente pequeno das nanopartículas adicionadas. Embora algumas características possam ser reveladas com a difração de raios-X, a obtenção direta de imagens das nanopartículas individuais só é possível usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e a microscopia de varredura por sonda (KOO, 2006).

A técnica de MET é a única que possibilita obter imagens do espaço real da distribuição atômica em um nanocristal e na sua superfície (HOBBS e WATKINS, 2000).

Atualmente a técnica do MET é uma ferramenta versátil que oferece não só imagens em resolução atômica, mas também informação química à resolução espacial de 1 nm ou melhor, permitindo a identificação da química do nanocristal observado (KOO, 2006).

A técnica MET permite a observação da dispersão de nanoargilas em amostras de nanocompósitos poliméricos. A dispersão da argila e a estrutura observada sob o microscópio pode determinar a natureza do arranjo da argila no nanocompósito da seguinte forma:

- ✓ Imiscível: usualmente grandes tactoides de argila, partículas de argila não dispersa;
- ✓ Intercalado: São observadas camadas da argila em grupos ordenados;
- ✓ Esfoliado: podem ser observadas camadas de argila individuais.

Embora sua utilização seja de grande ajuda na caracterização de nanocompósitos, a TEM apresenta várias limitações:

- ✓ Em amostras heterogêneas podem ser obtidos falsos resultados;
- ✓ Trabalho intenso de análises, envolvendo instrumentos analíticos caros;
- ✓ Não pode ser medido o espaço d , portanto não é fácil determinar a diferença entre um nanocompósito em estado intercalado e em estado disperso.

A MET mede características da dispersão da argila, tais como uniformidade, formação de tactoides ou desuniformidade da argila no material. É recomendado que a

MET seja usada junto com a DRX para a minuciosa análise de nanomateriais (KOO, 2006).

3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura usa um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, que varrem a superfície da amostra para gerar elétrons secundários, oriundos do material analisado, que são detectados por um sensor. Alguns destes elétrons secundários são processados e eventualmente traduzidos como uma série de “pixels” em um monitor. Para cada ponto no qual o elétron interage e gera elétrons secundários, um pixel correspondente é gerado e mostrado no visor. A imagem final formada no MEV dá a impressão de três dimensões (AZEVEDO, 2006).

Em um MEV, o feixe de elétrons varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com átomos da mesma, e produzindo diferentes sinais tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger e luz visível, que podem ser capturados por detectores apropriados. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (menor que 50 eV), fracamente ligados aos átomos da amostra dos quais são ejetados a partir da colisão com elétrons incidentes. Como têm baixa energia, eles somente podem se originar do local do ponto do impacto do elétron incidente.

Neste caso, elétrons secundários marcam a posição do feixe e nos dão informações topográficas precisas e de boa resolução (AZEVEDO, 2006).

Portanto, são utilizados para formação da imagem de superfície das amostras nos MEV. Elétrons retroespalhados são elétrons de alta energia (acima de 50 eV), e nos dão tanto informações relacionadas com a topografia quanto com a composição do material analisado. Quando um feixe de elétrons incidente colide com a amostra, alguns dos seus elétrons interagirão com os núcleos dos átomos, da mesma forma que uma aeronave interage com a gravidade de um planeta. Os elétrons, carregados negativamente, serão atraídos para os núcleos carregados positivamente, mas, se isto ocorre em uma determinada angulação (próximo do ângulo reto), os elétrons ao invés de serem capturados pelo “pool gravitacional” dos núcleos, irão circular os mesmos e ir de volta em linha reta praticamente sem diminuir suas velocidades.

Com a finalidade de formar uma imagem com elétron retroespalhado, um detector é colocado em seu caminho. Desta forma, quanto maior o núcleo, maior o número de elétrons retroespalhados. Como o tamanho do núcleo depende do número atômico, e cada elemento químico tem diferente número atômico, pode-se usar elétrons retroespalhados, para mostrar os diferentes elementos presentes na amostra. Desta forma, elementos de maior número atômico geram maior número deste tipo de elétrons e aparecem mais brilhantes que os de baixo número atômico (AZEVEDO, 2006).

3.11 Aplicações das técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização descritas anteriormente têm sido usadas em inúmeras pesquisas. Neste contexto, Chiu et al. (2008) fabricaram nanocompósito de poliamida 6,6 (PA 6,6) incorporada com montmorilonita organofílica (O-MMT) com e sem a adição de uma poliolefina como endurecedor. Eles utilizaram as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raio-X (DRX) para caracterizar a dispersão da O-MMT no compósito. Além disto, foi utilizada esta última técnica para determinar a forma cristalina da PA 6,6 tratada termicamente. A partir dos resultados das análises em DRX, eles observaram que a estrutura laminar original da O-MMT estava presente no nanocompósito, sendo que a esfoliação da O-MMT provavelmente ocorreu durante o processo de mistura. Entretanto, o nanocompósito quando incorporado com o endurecedor apresentou picos de difração de raio-X localizados em $2\theta = 6,4^\circ$ (espaço $d = 1,36$ nm) o que indica que a inclusão deste aditivo de alguma forma depreciou a dispersão da O-MMT na matriz polimérica, sugerindo que este contribuiu pouco na esfoliação da O-MMT.

Com o propósito de verificar a dispersão da O-MMT, amostras dos tratamentos foram observadas em MET/EDS. As micrografias obtidas mostraram que não houve agregados de O-MMT visíveis nas amostras. Desta forma eles concluíram que a O-MMT foi bem distribuída no nanocompósito preparado, contudo observaram-se pequenos grupos de agregados nas micrografias do nanocompósito com o aditivo, comprovando o menor grau de dispersão da O-MMT neste tratamento. Estes resultados

foram confirmados com a técnica de MET, que proporcionou mais detalhes da dispersão da O-MMT. As micrografias mostraram que a O-MMT foi parcialmente esfoliada em uma fina estrutura multicamada ou em camadas simples indicando que houve uma dispersão na nanoescala. Por outra parte, a presença do aditivo alterou ligeiramente a dispersibilidade da O-MMT, mostrando uma estrutura multicamada maior na forma de agregados distribuídos aleatoriamente na matriz polimérica.

Por outra parte, Günister et al. (2007) caracterizaram sistemas biocompósitos de quitosana com MMT utilizando a técnica DRX, análise no infravermelho com a transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia de força atômica (MFA). A partir da análise de DRX foi medido o espaço d das amostras, o que indicou que as moléculas de quitosana não entraram suficientemente na estrutura laminar da argila.

A estrutura das partículas de biocompósito de quitosana foi analisada usando a FT-IR. O espectro de MMT obtido mostrou bandas características de acordo com prévios estudos (ALEMDAR et al., 2005). Além disto, os espectros do biocomposito (MMT/quitosana) mostraram picos característicos de MMT adicionais a aqueles observados em um espectro padrão de quitosana, o que confirma a presença desta nanopartícula na dispersão. A técnica de MFA foi usada para caracterizar a morfologia dos sistemas de biocompósitos. Desta forma foram observadas estruturas laminares quando avaliada a dispersão 10g/g de MMT/quitosana e a formação de aglomerados das estruturas laminares da argila quando observado o tratamento com 50 g/g de MMT/quitosana.

Soudararajah et al. (2009) prepararam nanocompósitos de polianilina (PANI) e MMT, sendo estes caracterizados com a técnica XRD. As análises foram realizadas a temperatura ambiente e imediatamente após tratamento térmico a 150 °C por 2h. Foram comparados os espectros de DRX da MMT natural a temperatura ambiente e após tratamento térmico a 150 °C, observando uma redução no espaço d .

Isto pode ser explicado devido a argila estar carregada negativamente pela substituição isomórfica fundamentada pelos cátions positivos que residem no espaço interlamelar, o que permite à MMT absorver água facilmente mediante enlaces covalentes de hidrogênio e pode-se inchar devido às moléculas de água presentes no espaço interlamelar. Estas moléculas de água estão unidas por forças de Van der Waals,

portanto, podem ser facilmente removidas a alta temperatura. De acordo com Krishantha et al. (2006) a presença de uma molécula de água incrementa o espaço d a 12,6 Å, duas moléculas a 15,6 Å e três a 18,6 Å. Portanto, os cátions interlamelares de MMT a temperatura ambiente apresentaram na sua estrutura duas moléculas de água.

Também foi analisado o nanocompósito incorporado com diferentes concentrações de MMT, observando que os espectros obtidos foram menores que o espectro de MMT natural. Isto é devido à excessiva hidratação dos cátions inorgânicos no MMT natural. Por outra parte, o poli(propileno carbonato) (PPC) é um novo policarbonato alifático biodegradável. Entretanto, devido a sua pouca estabilidade térmica e baixa temperatura de transição vítrea (T_g) tem tido limitadas aplicações. Portanto, para melhorar as propriedades térmicas do PPC, este polímero foi incorporado com O-MMT.

Segundo Ray e Okamoto (2003) existem duas técnicas complementares para caracterizar a estrutura de nanocompósitos: a técnica DRX e a microscopia de transmissão eletrônica (MET), onde a primeira revela mudanças no espaço d da nanoargila enquanto a segunda mostra a estrutura morfológica do nanocompósito. Ao comparar os espectros da MMT antes e depois da modificação orgânica, foi observada uma diminuição no valor do ângulo 2θ o que corresponde a um maior espaço d . O aumento no valor do espaço d indica a intercalação de alquil amônio usado na organofilização com as lâminas da argila. Além disso, após modificação orgânica da MMT, esta não era dispersa em água e finalmente precipitava. Este fenômeno revela que a superfície da nanopartícula mudou de hidrofílica para hidrofóbica e esta mudança é favorável para a interação com as cadeias poliméricas. Quando analisados os resultados DRX do nanocompósito com diferentes concentrações de MMT, observaram-se menores ângulos de difração do MMT após a incorporação em PPC. Este resultado é devido à intercalação das cadeias poliméricas de PPC nas lâminas hidrofóbicas da nanoargila, o que resultou em um aumento do espaço interlamelar da O-MMT. Posteriormente, foi analisada a estrutura morfológica de nanocompósitos de PPC/O-MMT com MET. De acordo com Galgali et al. (2001) a técnica de DRX pode não revelar a microestrutura real do nanocompósito, devido a problemas tais como intensidade de difração, superfície da amostra, pouca resolução dos picos em nanocompósitos com baixo conteúdo de

argila, etc. Em contraste com a técnica DRX, a MET dá informação no espaço real na morfologia e distribuição espacial de várias fases, o que permite melhor interpretação dos resultados da DRX (SHI e GAN et al., 2007). Desta forma, na micrografia de nanocompósito de PPC/MMT (4%) observou-se claramente que a O-MMT tinha sido deslaminada na nanoescala e dispersa na matriz polimérica de PPC. Portanto, de acordo com os resultados de MET e DRX pode-se concluir que os nanocompósitos de PPC/MMT apresentaram estrutura intercalada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Apresenta-se nesta seção a preparação dos nanocompósitos e produção dos filmes polietileno-argila e as caracterizações reológicas, mecânicas, de barreiras, ópticas, microscopia (eletrônica e força atômica), medições de difração de raio-X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e análise termogravimétrica. Foram produzidos filmes incorporados com diferentes concentrações e tipos de argila organofílicas. Os filmes foram produzidos nos Laboratórios de Materiais Poliméricos e Mesomorfos do Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em Portugal e no Laboratório de Embalagem do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, Brasil.

4.1 Descrição dos materiais

4.1.1 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O PEBD utilizado neste trabalho foi cedido gentilmente pela empresa REPSOL (Sines, Portugal), o qual possui índice de fluidez +/- 0,71 g/10 min e densidade 920 kg/cm³ (Figura 7).



Figura 7. Resina de PEBD

4.1.2 Argilas

As argilas utilizadas foram dois tipos de montmorilonita: Cloisite 20A e Cloisite 93A (Figura 8) fornecida pela Southern Clay Products, INC., Rockwood Clay Additives GmbH (Moosburg, Germany).

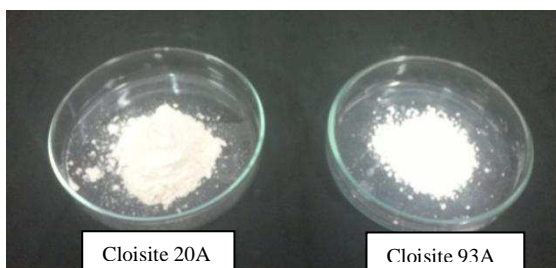


Figura 8. Argilas organofílicas (montmorilonita).

4.2 Delineamento experimental

Foi utilizado um planejamento fatorial completo com dois fatores: tipo de argila e concentração de argila (Tabela 1). Dois níveis foram avaliados para o primeiro fator (argila cloisite 20A e cloisite 93A) e sete níveis para o segundo (0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5% m/m). O experimento foi conduzido usando um delineamento inteiramente casualizado com duas repetições.

Tabela 1. Fatores e níveis estudados para a otimização dos filmes de PE/MMT.

Filmes	Argila	Concentração (%)
1	20A	0,0
2	20A	0,5
3	20A	1,0
4	20A	1,5
5	20A	2,5
6	20A	3,5
7	20A	4,5
8	93A	0,0
9	93A	0,5
10	93A	1,0
11	93A	1,5
12	93A	2,5
13	93A	3,5
14	93A	4,5

4.3 Preparação dos nanocompósitos

A preparação dos nanocompósitos PEBD-MMT foi realizada por dois métodos diferentes. No primeiro, a incorporação do MMT no polímero foi feita em uma misturadora de dupla rosca corrotacional, Thermoscientific Haake Rheomex modelo PTW 16 (Figura 9). Variou-se a temperatura do cilindro da misturadora (180 a 190° C). A velocidade de rotação das roscas foi de 80 rpm. Em seguida, utilizou-se uma prensa para preparar filmes finos destes nanocompósitos para facilitar o corte para a produção de filmes.



Figura 9. Preparação dos nanocompósitos no misturador Haake

4.4 Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos por meio de extrusão de PEBD-MMT, previamente incorporado com MMT. A relação da concentração de MMT foi determinada previamente por meio de testes preliminares.

O processo de extrusão dos filmes foi realizado em extrusora mono-rosca (Thermo, modelo HAAKE POLYDRIVE R600/610), equipada com cinco zonas de aquecimento, cujas temperaturas foram mantidas a 130, 140, 150, 160 e 170 °C da zona

de alimentação à saída da matriz (Figura 10). Utilizou-se uma matriz plana e a rotação da rosca foi de 20 rpm.

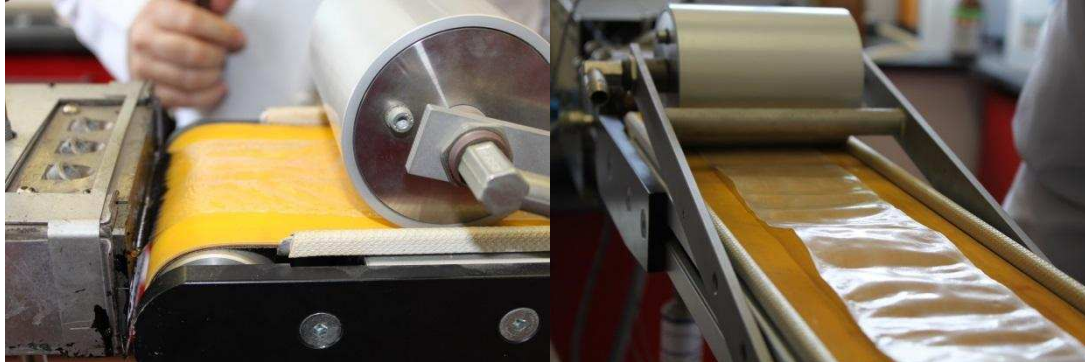


Figura 10. Extrusão dos filmes de polietileno-montmorilonita

4.5 Propriedades físico-mecânicas dos filmes

4.5.1 Determinação da espessura dos filmes

A espessura média dos filmes foi medida com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo). Foram retiradas seis amostras de cada filme, tomando-se as medidas em dez pontos diferentes em cada amostra, com um total de 60 medidas por filme. As medidas de espessura foram expressas em micrômetros (μm).

4.5.2 Propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas utilizando-se o Aparelho Universal de Teste Instron, modelo 3367, com célula de carga de 1 kN, velocidade e distância de separação entre as garras de $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 50 mm, respectivamente. Para cada filme, foram analisadas seis amostras com dimensões de 25 mm x 100 mm (ASTM, 2002).

Os ensaios de tração mecânica foram realizadas com o objetivo de avaliar o efeito da adição de MMT sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

4.5.3 Determinação do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada por meio do método acumulante, conforme ASTM E398, (ASTM, 2003), com equipamento Permatran W 1/50 G (Minneapolis, MN, USA). A PVA ($\text{g água} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia mmHg})$) foi calculada conforme a expressão $PVA = TPVA \times \delta / \Delta P$, em que δ é a espessura dos filmes, e ΔP representa a diferença de pressão de vapor entre as faces do filme: $\Delta P = S (R1 - R2)$; S é a pressão de vapor saturado na temperatura do teste (6,55 kPa), $R1$ é a UR no lado úmido da cápsula e $R2$ é a UR no lado seco da cápsula.

4.6 Propriedades ópticas dos filmes

4.6.1 Colorimetria

A cor dos filmes desenvolvidos foi avaliada usando o colorímetro COLORQUEST XE HunterLab (Reston, Virginia, EUA). Os dados foram coletados usando uma área de medição de 9,5 mm, iluminante D-65 (luz do dia) com observação de 10 graus. As medidas de cor foram realizadas usando a escala CIELAB, em que cada uma das medições é expressa como L^* (luminosidade), a^* (vermelho com valores positivos e verde com valores negativos) e b^* (azul com valores negativos e amarelo com valores positivos) (ASTM, 2008).

A diferença total de cor (ΔE) e opacidade (OP) foram calculadas usando os valores padrão de fundo branco ($L^* = 93,21$; $a^* = -0,65$; $b^* = 1,23$). Além disso, o índice de amarelecimento (YI E313) foi calculado utilizando o V4.10 Software Universal de acordo a norma ASTM E313-10 (ASTM, 2010). Todas as avaliações de cor foram repetidas três vezes para cada tipo de filme nanocompósito.

4.7 Propriedades microestruturais de filmes nanocompósitos incorporados com MMT

4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias dos filmes foram feitas, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Núcleo de Microscopia e Microanálise do Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Viçosa, (Brasil) e Cenimat na Faculdade de Ciência e Tecnologia-UNL, (Portugal).

Dois cupons de cada filme foram cortados e fixados no suporte de porta-amostras do microscópio (*stub*), com auxílio de fita dupla-face. Em cada *stub*, foram fixados dois cupons de cada tratamento, um de forma longitudinal e outro de forma transversal. As amostras foram cobertas com 20 nm de ouro em Metalizador Balzers FDU 010 e, então, observadas e fotografadas em Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 1430 VP.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para identificar e diferenciar os tipos de estruturas formadas nos nanocompósitos.

4.7.2 Microscopia de força atômica (MFA)

A microtopografia da superfície dos diferentes filmes foi avaliada utilizando-se microscopia de força atômica (MFA) no Laboratório do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Amostras dos filmes foram cortadas e fixadas no suporte de porta amostras do microscópio, com auxílio de fita dupla-face. Em seguida, cada amostra foi analisada no Microscópio de Força Atômica NT-MDT, utilizando-se modo de contato intermitente. Para cada filme, foram realizadas varreduras de 50 μm x 50 μm , 10 μm x 10 μm e 5 μm x 5 μm , onde se determinaram a rugosidade dos filmes.

4.7.3 Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro X'Pert PRO da PANalytical equipado com um detector X'Celerator e uma ampola de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$) a 45 kV e 40 mA. Os dados foram obtidos em varrimentos 2θ entre de $2-10^\circ$ com um

passo em 2θ de $0,02^\circ$. Os difratogramas foram tratados com o software Origin 8.0. O espaçamento basal nos compósitos foi calculado através da Lei de Bragg.

Esta técnica foi utilizada para determinar a distância basal da argila organofílica nas misturas de polietileno/montmorilonita a fim de identificar o tipo de estrutura formada, amplamente utilizada na caracterização de materiais, pois não é destrutiva e não requer preparação elaborada da amostra (ESPITIA et al., 2012).

4.7.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada para determinar as características da matriz polimérica, bem como as alterações de interação intermoleculares dos nanocompósitos (ZHONG, SONG, LI, 2011). Quando os compostos são misturados, interações químicas e ligações físicas refletem mudanças nos picos espectrais (MARTINS, CERQUEIRA, VICENTE, 2012).

Neste trabalho os filmes foram analisados por FT-IR utilizando um equipamento (Thermo Scientific Nicolet 6700, USA) com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). Para cada amostra foram realizados 32 varrimentos na faixa média do infravermelho (525 a 4000 cm^{-1}), com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.8 Propriedades térmicas de filmes nanocompósitos incorporados com MMT

4.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo de resistência térmica dos filmes foi conduzido no analisador termogravimétrico (TGA-1000, Navas instruments, Conway, S.C., USA), no Laboratório de Painéis e Madeiras do Departamento de Engenharia Florestal, da UFV.

Amostras de cada ensaio (1 g) foram submetidas a um pré-tratamento de secagem a 60°C durante 24 h. Em seguida, as amostras foram peneiradas, sendo selecionadas e colocadas em cadinho de aço somente o material retido na peneira de 60 *mesh*. Na análise, foi usada uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura final de 700°C . A partir desta análise, foram identificadas as temperaturas de degradação dos filmes desenvolvidos.

A TGA foi realizada para conhecer o perfil de decomposição e estabilidade térmica dos nanocompósitos.

4.9 Propriedades reológicas dos filmes

As propriedades reológicas das composições foram avaliadas no reômetro Bohlin Gemini HR^{nano} rotacional. A geometria utilizada foi de placas paralelas com um diâmetro de 25 mm e uma abertura de 700 µm. As medições do estado oscilatório foram realizadas a uma temperatura constante de 200 °C.

4.10 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados por meio de Análise de Variância e, quando necessário, submetidos ao teste de médias ou por Análise de Regressão com o auxílio do programa *Statistical Analysis System* (SAS, USA, versão 9.1).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento dos nanocompósitos

Os filmes produzidos por extrusão apresentaram-se uniformes sem a formação de aglomerados visíveis, ou seja, tanto as argilas Cloisite 20A e Cloisite 93A, obtiveram uma boa dispersão no polímero formando filmes translúcidos (Figura 11).

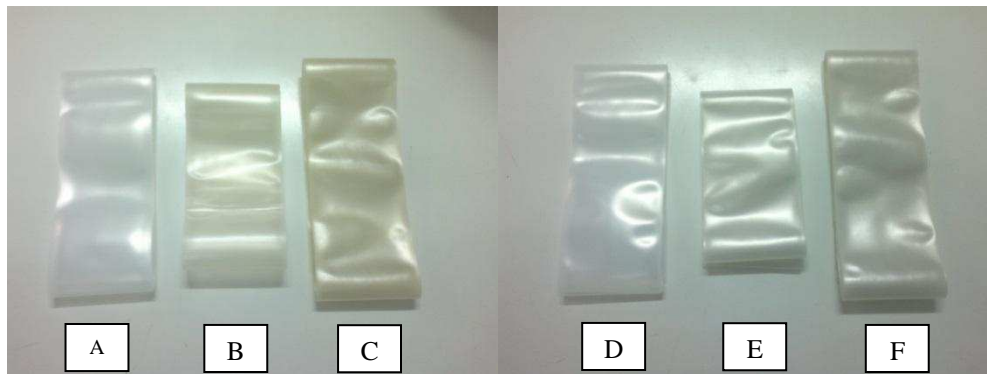


Figura 11. Amostras dos filmes produzidos: Polietileno (controle) (A); Polietileno-argila (2,5% Cloisite 20A) (B); polietileno-argila (3,5% Cloisite 20A) (C); Polietileno (controle) (D); Polietileno-argila (2,5% Cloisite 93A) (E); polietileno-argila (3,5% Cloisite 93A) (F).

5.2 Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos filmes

5.2.1 Espessura

A espessura dos filmes variou significativamente ($p < 0,05$) em função do tipo de argila montmorilonita (cloisite 20A e cloisite 93A) adicionada. A concentração dos nanocompósitos polietileno-argila não teve influência significativa ($p > 0,05$) sobre a espessura dos filmes para ambas argilas. A espessura média dos filmes de argila cloisite 20A foi $0,165 \pm 0,027$ mm e para cloisite 93A foi $0,138 \pm 0,013$ mm.

O método de produção de filmes utilizado neste trabalho foi o de extrusão (matriz plana), que contribuiu para uma maior padronização da espessura dos mesmos, justificando o desvio padrão relativamente baixo.

O controle sobre a espessura é de grande importância, uma vez que filmes com espessuras diferentes podem ter propriedades de barreira, mecânicas e térmicas distintas,

mesmo quando submetidos ao mesmo tratamento. Portanto, para que se avaliem as possíveis interferências que a adição de argila de reforço em polímeros possa ocasionar sobre as propriedades dos filmes ativos, deve-se manter constante a espessura dos mesmos (MORAES, 2011).

5.2.2 Propriedades de tração

Módulo de elasticidade

A incorporação da argila 20A influenciou significativamente ($p < 0,05$) os valores de módulo de elasticidade (ME). A equação (equação 2) de regressão linear ajustada aos dados foi:

$$ME = 6,274 + 1,496 \text{ conc} \quad (2)$$

A falta de ajuste foi não significativa a 1% ($p < 0,01$), o $R^2 = 0,56$ e os parâmetros da equação foram significativos a 5%.

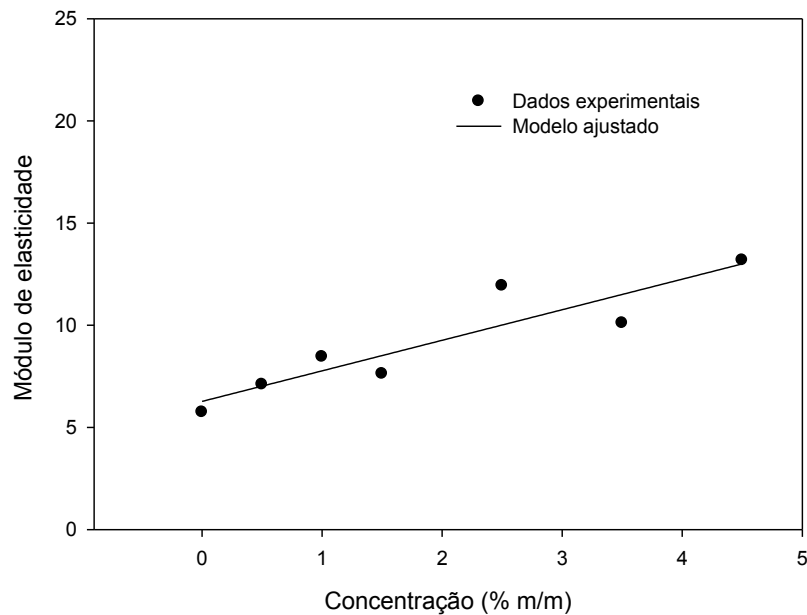


Figura 12. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração da argila 20A.

De acordo com a Figura 12 os valores do módulo de elasticidade (ME) aumentaram linearmente em função do aumento da concentração de argila 20 A adicionada.

Para a argila 93A a adição não influenciou significativamente os valores de ME ($p > 0,05$) entre os nanocompósitos e o filme controle.

Carga máxima

A adição de argila 20A influenciou significativamente ($p < 0,05$) na propriedade de carga máxima (CM).

Uma equação de regressão (equação 3) foi ajustada aos dados experimentais explicando a variação da CM em função das diferentes concentrações testadas.

$$CM = 72,388 - 4,380 \text{ conc} \quad (3)$$

O valor do coeficiente de determinação ajustado foi $R^2 = 0,68$. Embora este valor seja relativamente baixo, a falta de ajuste do modelo foi não significativa ($p > 0,05$) e os parâmetros da equação foram significativos pelo teste t ($p < 0,05$). De acordo com a Figura 13 verifica-se que a carga máxima diminui linearmente com o aumento da concentração de argila adicionada.

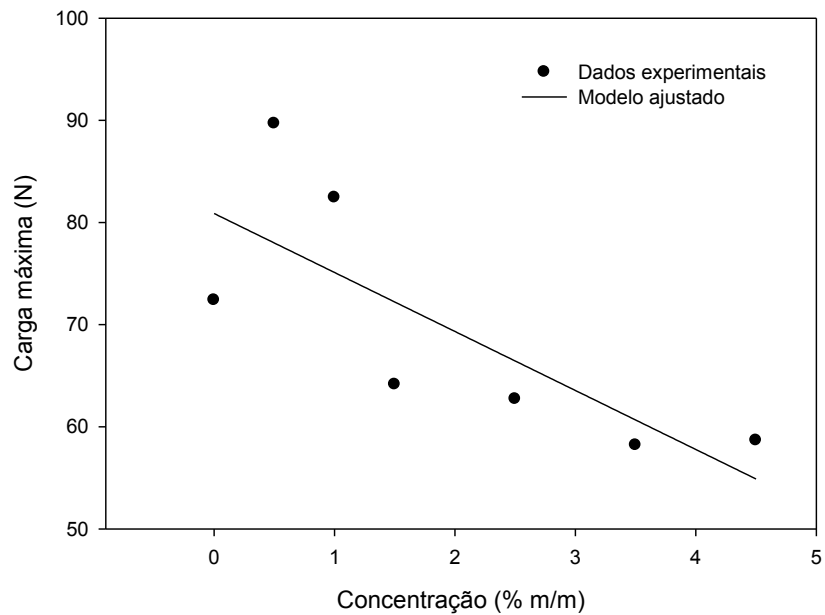


Figura 13. Variação da carga máxima em função da concentração da argila 20A.

Para a argila 93A a adição no polímero também influenciou significativamente ($p < 0,05$) na propriedade de carga máxima (CM).

Uma equação de regressão (equação 4) foi ajustada aos dados experimentais explicando a variação da CM em função das diferentes concentrações testadas.

$$CM = 65,568 - 3,584 \text{ conc} \quad (4)$$

Apesar do valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,55$) relativamente baixo e a falta de ajuste do modelo ter sido significativa ($p < 0,05$) os parâmetros do modelo foram significativos pelo teste t ($p < 0,05$) indicando uma tendência na CM diminuir linearmente com o aumento das concentrações de argila adicionadas (Figura 14).

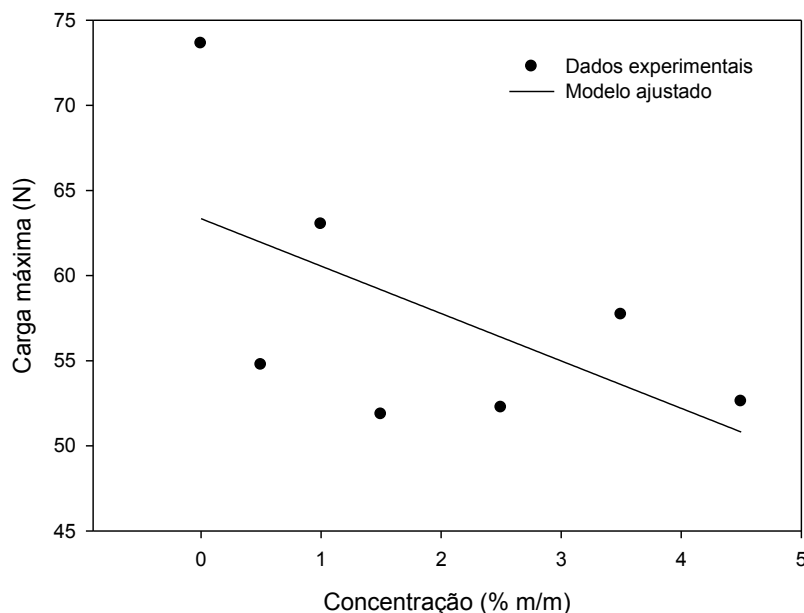


Figura 14. Variação da carga máxima em função da concentração da argila 93A.

O módulo de elasticidade ou de Yong é um indicador da rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o material. Pode-se considerar que os nanocompósitos comportam-se mais rígido com a adição de argila, porém a carga máxima reduziu, indicando uma redução da resistência.

De acordo com Sarantópoulos et al. (2002), o grau de ramificação e o comprimento das cadeias laterais do polímero exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade.

Desta forma, levando em consideração que a adição de MMT altera a estrutura química da matriz polimérica, deixando-a mais densa e compacta, é possível deduzir que os nanocompósitos fiquem com uma maior densidade. Todo PEBD tem uma fração cristalina e amorfa, onde a fração cristalina é responsável pela resistência e a fração amorfa pela elasticidade, maciez e flexibilidade. Este contexto pode explicar o comportamento dos nanocopósito de PE/MMT que aumenta sua rigidez devido ao aumento da densidade e da fração cristalina.

Sarantópoulos et al, 2002 relaciona tendências nas propriedades dos polietilenos em função da massa molar e densidade (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades dos polietilenos em função do peso molecular e densidade.

Propriedade	Aumento da MM	Aumento da densidade
Resistência à tração	Aumenta	Aumenta
Resistência ao impacto	Aumenta	Diminui
Transparência	Aumenta	Diminui
Alongamento na ruptura	Aumenta	Diminui
Resistência ao rasgamento	Aumenta	Diminui
Rigidez	-----	Aumenta
Barreira ao vapor de água	-----	Aumenta
Temperatura de fusão	-----	Aumenta

MM: massa molar média.

Golebiewski et al. (2007) produziram nanocompósitos de polietileno de baixa densidade utilizando montmorilonita modificada (MMT) e diferentes compatibilizantes. Os melhores resultados foram obtidos para MMT com maior galeria de distância, concluindo que obteve um sistema mais esfoliada, pois as propriedades mecânicas foram superiores ao filmes puros. Para a melhoria das propriedades mecânicas de polímeros, a ocorrência de uma estrutura esfoliada é mais vantajosa. Park et al. (2004).

Porém, Gopakumar et al. (2002) obteve um resultado diferente, o qual deduz que o grau de cristalinidade diminuiu significativamente após a esfoliação de plaquetas de argilas. Esta diminuição pode ser atribuída à maior área interfacial e aderência entre a matriz polimérica e argila esfoliada, que agiria para reduzir a mobilidade de segmentos das cadeias cristalizáveis, notando um efeito deletério sobre as propriedades mecânicas, tais como tensão de tração, contrariando, assim, o potencial de reforço de argila esfoliada em poliolefinas.

Khalil et al. (2012) fez um estudo sobre o efeito da montmorilonita organo-modificada na propriedade mecânica dos filmes nanocompósitos de polietileno de baixa densidade, investigada com dois diferentes compatibilizantes, que foram usados para se

obter uma melhor dispersão da nanoargila nas misturas. Os autores obtiveram filmes com módulo de elasticidade maiores em relação ao polímero puro e observaram ainda uma redução na permeabilidade ao oxigênio de cerca de 38%.

A função primária de uma embalagem é proteger fisicamente a integridade do alimento. Assim, a aplicação de tratamentos às embalagens não deve alterar, de forma negativa, suas propriedades mecânicas e de barreira (GUIGA et al., 2010).

5.3 Determinação do coeficiente de permeabilidade

Os filmes de polietileno de baixa densidade produzidos sem adição das nanoargilas 20A e 93A apresentaram coeficiente de permeabilidade baixos e esta propriedade não foi alterada significativamente pela adição de diferentes concentrações de argilas ($p > 0,05$). Os nanocompósitos 20A e 93A apresentaram valores médios de coeficiente de permeabilidade de $0,519 \pm 0,045$ e $0,502 \pm 0,049$ $\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ respectivamente. Segundo Coutinho et al. (2003), a permeabilidade ao vapor de água de PEBD é baixa comparada à de outros polímeros, o que se deve a sua natureza apolar. Mesmo a permeabilidade não tendo influência significativa, os valores tiveram uma tendência de redução da permeação do vapor de água

Hongi e Rhim, 2012 estudaram o efeito da incorporação de duas argilas organofílicas (MMT20A e MMT30B) nas propriedades de polietileno linear de baixa densidade, e concluíram que apesar do MMT 20A não ter apresentado diferença significativa na taxa de permeabilidade ao vapor de água em relação ao filme controle, apresentou uma melhor barreira do que o filme com MMT 30B, visto que esta argila é menos hidrofílica.

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusibilidade. Em geral, a densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, para uma mesma classe de polímero quanto menor a densidade, mais permeável será o material devido ao maior espaço-livre para o fluxo do permeante.

Para polímeros amorfos, a orientação reduz a permeabilidade ao redor de 10 a 15%, mas em polímeros cristalinos, a redução pode ultrapassar 50% (ASHLEY, 1986). Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis. Porém a adição de cargas em um polímero pode levar a um aumento da permeabilidade, se a quantidade da carga exceder a um limite crítico, ou seja, a permeabilidade pode aumentar ou diminuir de acordo com a natureza, quantidade adicionada e com a forma e tamanho da partícula (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

5.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de b^* e YI (amarelecimento) sofreram influência significativa ($p < 0,05$) da interação da argila montmorilonita 20A (MMT20A) e 93 A (MMT93A) na matriz polimérica.

Para o parâmetro óptico b^* foi ajustado uma equação (equação 5) de regressão quadrática:

$$b^* = 1,249 + 1,288 \text{ conc} - 1,354 \text{ conc}^2 \quad (5)$$

A falta de ajuste foi não significativa ($p > 0,05$), $R^2 = 0,98$ e parâmetros da equação foram significativos a 5%.

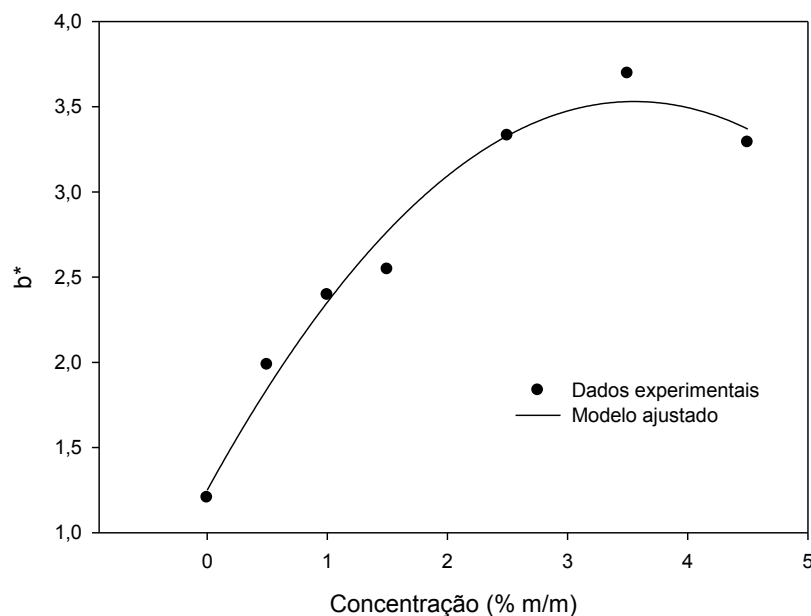


Figura 15. Variação do parâmetro óptico b^* em função da concentração da argila 20A

De acordo com a Figura 15 os valores da variação do parâmetro óptico b^* aumentam em função da concentração.

Para a argila 93A, o aumento das concentrações também influenciou significativamente ($p < 0,05$) o parâmetro b^* . Foi ajustada uma equação (equação 6) de regressão quadrática aos dados experimentais.

$$b^* = 1,248 + 0,316 \text{ conc} - 0,029 \text{ conc}^2 \quad (6)$$

A falta de ajuste foi não significativo ($p > 0,05$), $R^2 = 0,995$ e parâmetros foram significativos a 5%.

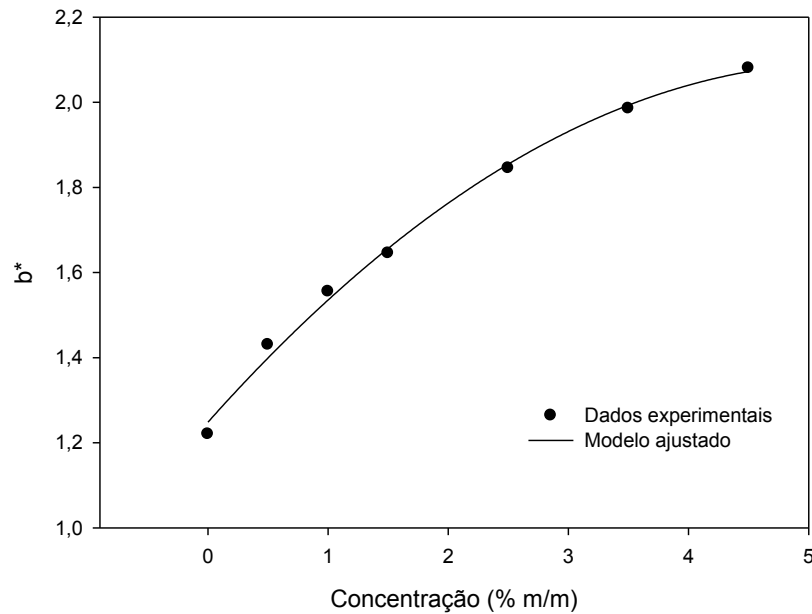


Figura 16. Variação do parâmetro óptico b^* em função da concentração da argila 93A

Para o parâmetro óptico YI foi ajustada uma equação (equação 7) de regressão quadrática:

$$YI = 1,888 + 2,492 \text{ conc} - 0,357 \text{ conc}^2 \quad (7)$$

A falta de ajuste foi não significativo ($p > 0,05$), $R^2 = 0,97$ e parâmetros da equação foram significativos a 5%.

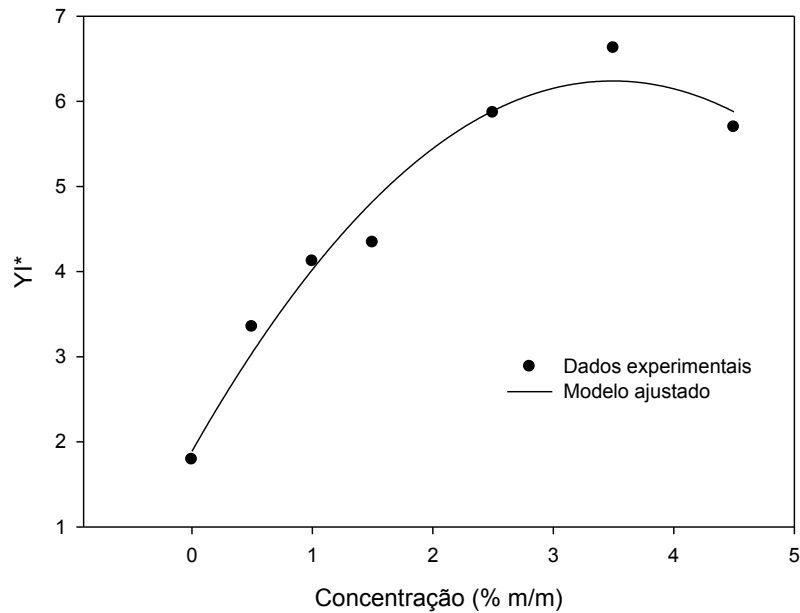


Figura 17. Variação do parâmetro óptico YI em função da concentração da argila 20A.

De acordo com a Figura 17 os valores de YI aumentaram até a concentração de argila de 3,5% m/m apresentando uma tendência de redução na concentração de 4,5%.

Para a argila 93A o parâmetro YI também foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) pelas diferentes concentrações testadas. Foi ajustada uma equação (equação 8) de regressão quadrática aos dados obtidos:

$$YI = 1,909 + 0,544 \text{ conc} - 0,047 \text{ conc}^2 \quad (8)$$

A falta de ajuste foi não significativa ($p > 0,05$), $R^2 = 0,992$ e parâmetros da equação foram significativos a 5%.

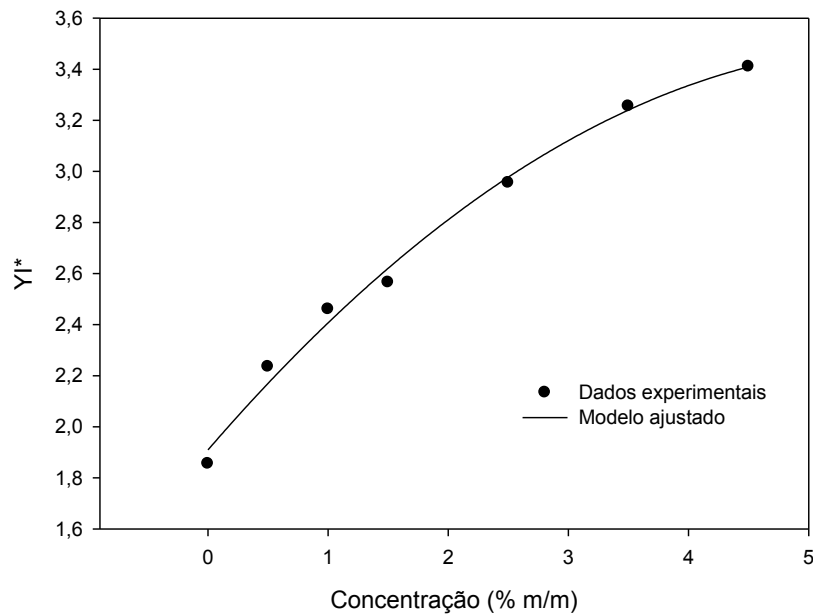


Figura 18. Variação do parâmetro óptico YI em função da concentração da argila 93A

As propriedades ópticas de a^* e DE para os nanocompósitos sofreram influência significativa ($p < 0,05$) para argila 93A. Entretanto, os parâmetro L^* e opacidade não foram influenciados significativamente pelas diferentes concentrações de ambas argila testadas.

Desta forma para a^* foi ajustada uma equação (equação 9) de regressão quadrática:

$$a^* = -0,624 - 0,073 \text{ conc} + 0,009 \text{ conc}^2 \quad (9)$$

A falta de ajuste foi não significativa ($p > 0,05$), $R^2 = 0,94$ e os parâmetros foram significativos a 5%.

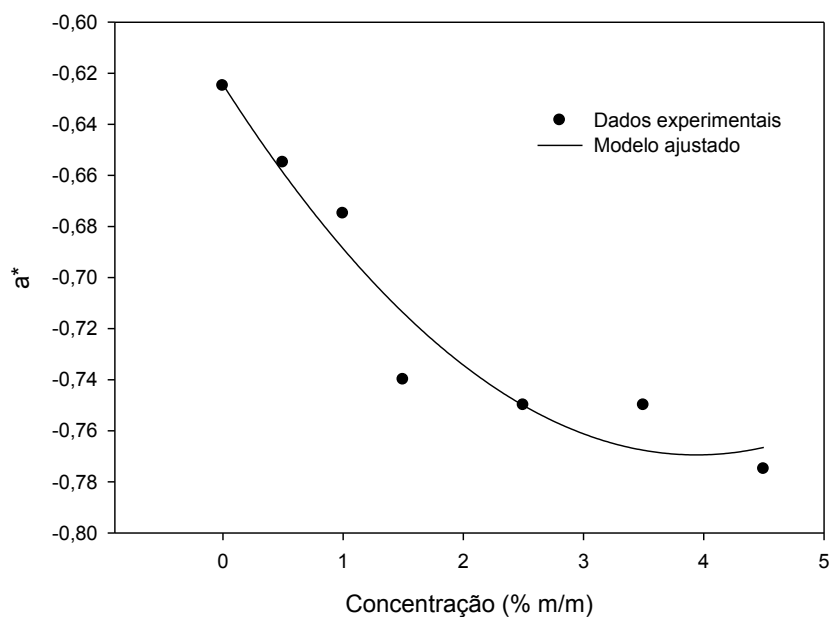


Figura 19. Variação do parâmetro óptico a^* em função da concentração da argila 93A

Para o parâmetro óptico DE foi ajustado uma equação (equação 10) de regressão quadrática:

$$DE = 0,047 + 0,696 \text{ conc} - 0,115 \text{ conc}^2 \quad (10)$$

A falta de ajuste foi não significativa a 5% ($p > 0,05$), $R^2 = 0,82$ e parâmetros foram significativos a 5%.

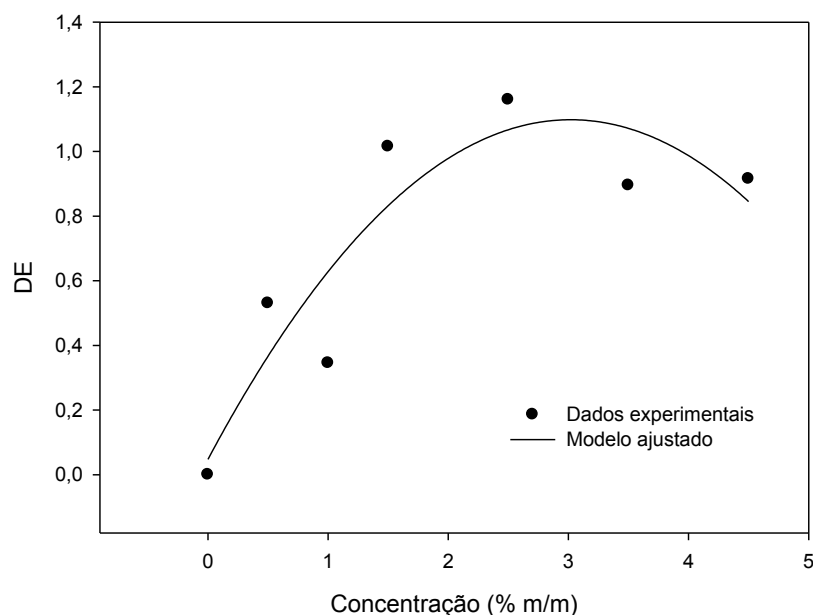


Figura 20. Variação do parâmetro óptico DE em função da concentração da argila 93A

De acordo com a Figura 20 os valores do parâmetro óptico DE aumentaram nas menores faixas e diminuiram nas maiores concentrações de argilas testadas.

Para o parâmetro óptico L^* , a presença de cátions de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) na composição da argila pode explicar o comportamento apresentado, visto que os mesmos podem reagir com o oxigênio produzindo respectivamente FeO (coloração preta) e Fe_2O_3 (coloração marron avermelhada). Ambos os óxido de ferro escurecem o filme, reduzindo o parâmetro luminosidade. Reis e Canevarolo (2012) relaciona os aglomerado da argila no nanocompósitos com a formação de óxido de ferro, ou seja, não havendo exfoliação na matriz polímerica, o valor de L diminui.

Foram observados valores negativos da coordenada a^* para as argilas 20A e 93A que indica a coloração tendendo para o verde que atribui esta coloração a pequenas quantidades de íons de ferro presente em alguns tipos de argila. Reis e Canevarolo (2012) demonstraram que há alteração da coloração verde para vermelha quando os nanocompósitos são submetidos a consecutivas extrusões, especificamente para as argilas testadas pelos autores, um total de seis processos, como no presente trabalho as misturas foram obtidas apenas por dois processos térmicos, a não alteração da coloração verde para vermelho é justificada.

Para a coordenada b^* foram observados valores positivos o que evidencia a coloração levemente amarela para ambas argilas, porém nenhum valor negativo para coordenada b^* (azul) foi observado para os nanocompósitos.

A variação total da cor (DE) leva em consideração as diferenças entre os parâmetros L^* , a^* e b^* dos nanocompósitos e do polietileno puro (controle). Todos os filmes obtiveram um aumento no DE em relação ao PEBD, o que sugere que a formação da cor sofre influência da extrusão e do tipo e concentração das argilas.

A opacidade é uma grandeza que se relaciona com a transmissão da luz, visto que quanto maior a opacidade menor a transmissão de luz (transparência). Trata-se de um bom indicador da dispersão da argila no polímero, e aglomerações das nanopartículas causam aumento da opacidade (PAIVA, et al. 2007).

Para ambos nanocompósitos não houve alteração da opacidade com a adição das argilas. Mignoni (2008) explica que materiais esfoliados são transparentes a luz visível, desta forma pode-se concluir que as lamelas da argila estão em tamanho nanométrico. Ainda segundo este autor, vários outros polímeros também demonstram transparência óptica depois da preparação de nanocompósitos com argila.

O YI confirma a relação da coordenada b^* para valores positivos que aumenta em relação ao controle. Reis e Canevarolo (2012) demonstraram que, após cinco extrusões, a argila organofílica contribui para degradação dos nanocompósitos PP/MMT, favorecendo o aumento do YI. Porém de acordo com Xie et al. (2001) a constatação de que degradação química dos surfactantes de alquilamônio ocorre durante o processamento nanocompósitos não procede.

5.5 Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 21 apresenta os padrões de DRX da argila organofílica 20A, PE/MMT em diversas concentrações e o PE com 2θ variando na região 2 a 10° .

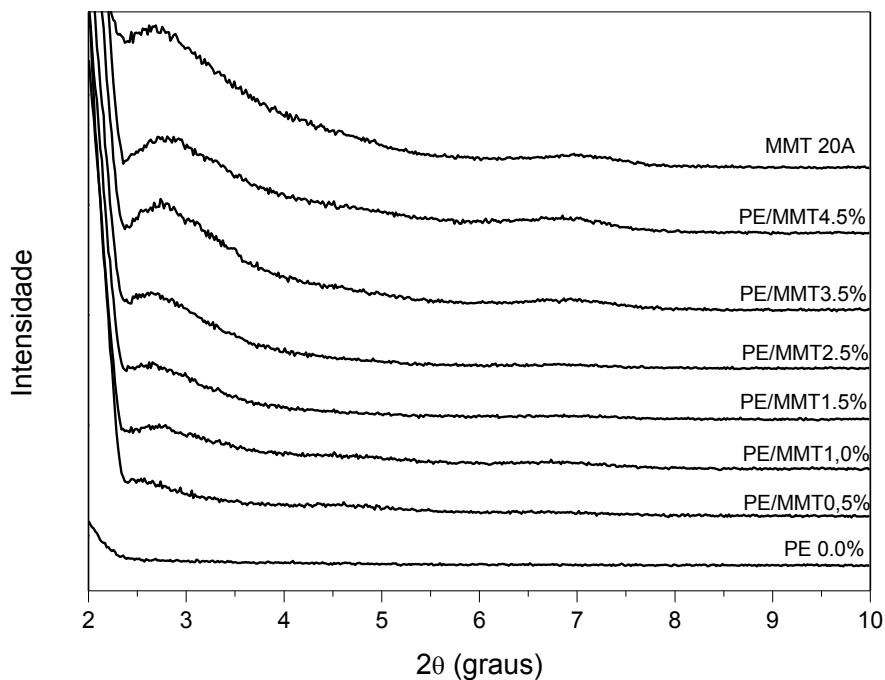


Figura 21. Difratogramas das amostras PE/MMT (argila organofílica 20A) em diversas concentrações e para o PE 0.0% (controle).

Os difratogramas obtidos por Difração de Raio-X permitiram observar um pico de difração com intensidade máxima de 2θ em torno de $2,78^\circ$, o qual está relacionado ao plano difratográfico 001(d_{001}) da argila organofílica (MMT20A) com espaçamento basal de $d_{001} = 31,66 \text{ \AA}$. A importância de analisar este pico se deve ao fato de compará-los aos picos referentes das amostras de PE/MMT em diferentes concentrações.

Tabela 3. Valores do espaçamento basal da argila 20A.

Tratamento	2θ (°)	d001 (Å)
Argila 20 ^a	2.78	31.66
PE 0,0%	-	-
PE/MMT 0,5%	2.53	34.82
PE/MMT 1,0%	2.54	34.72
PE/MMT 1,5%	2.66	33.10
PE/MMT 2,5%	2.70	32.62
PE/MMT 3,5%	2.74	32.15
PE/MMT 4,5%	2.66	33.07

De acordo com a Tabela 3 foi observado que a argila montmorilonita (20A) apresentou um pico evidente de difração, 2,78°, o qual correspondem ao espaçamento basal de 31,66 Å. O pico presente a 2,78° corresponde ao plano 001 da argila e está associado às galerias que são expandidas pela presença do sal orgânico. Neste trabalho é interessante estudar o pico referente ao plano 001 que está associado ao plano onde existem as moléculas do sal, região onde acontecem as modificações, havendo intercalação ou esfoliação da argila, pela introdução das moléculas poliméricas. Porém também é observado outro pico presente a 7,12° que pode ser considerado relativo ao plano 002 da argila organofílica. A literatura não é clara quanto à origem deste pico. Alguns autores referem-se ao mesmo como referente ao plano 002 (PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008 e PAIVA et al., 2008). Já para outros autores este pico pode ser devido às diferentes conformações das moléculas do sal dentro das galerias da argila KORNMAN, 200 e CHINELLATTO, 2005).

Também são apresentados os valores dos espaçamentos basais referentes ao plano 001 da argila e para as diferentes concentrações. O polietileno (PE) não apresentou este pico, pois não contém argila. O PE/MMT 0,5% apresenta um aumento no espaçamento basal, sendo associado a uma intercalação das camadas da argila. A amostra PE/MMT 1,0% também teve um aumento no espaçamento basal e a partir do PE/MMT 1,5% até o PE/MMT 4,5% tiveram comportamentos semelhantes, todos com aumento basal comparando com a argila (MMT20A). Porém houve um decréscimo em

relação ao PE/MMT 0.5% e PE/MMT 1,0% demonstrando que a concentração dificulta o espaçamento basal, ou seja, a exfoliação da argila. Outros estudos relatam a coexistência de fases esfoliadas e compactadas, passando por vários níveis de delaminação da argila (CASTEL, 2008 e ESTEVES et al., 2004). Outros autores reportaram também que, embora seja esperada uma distribuição de estados de delaminação, os “masterbatches” com menor teor de argila e processados com maiores temperaturas e maior velocidade de rosca promoveram melhores condições de delaminação das plaquetas da argila. A opção por diluição e reprocessamento promoveu modificações favoráveis de delaminação detectadas pela difração de raio-X.

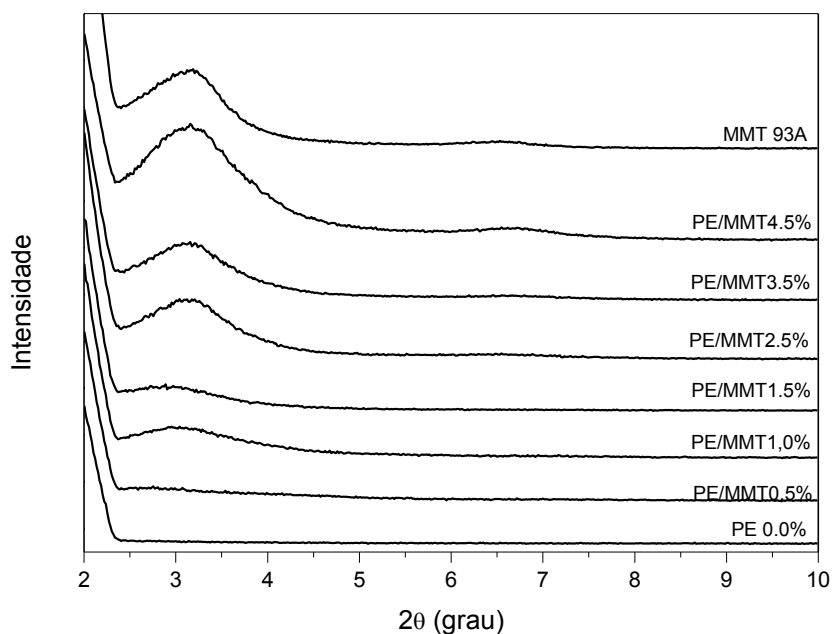


Figura 22. Difratogramas das amostras PE/MMT (argila organofílica 93A) em diversas concentrações e para o PE 0.0%.

Para os padrões de DRX da argila 93A (Figura 22) também foi observado um comportamento semelhante da argila 20A, onde em todas as concentrações PE/MMT houve um pequeno desvio para valores menores em 2θ comparado com os picos da argila organofílica. Analisando a distância ou espaçamento basal dos compósitos PE/MMT (Tabela 4) e comparando com a distância da argila organofílica, observa-se um aumento do espaçamento basal, ou seja, este aumento sugere uma desorganização

das lamelas. A partir deste resultado pode-se concluir que as estruturas das amostras de nanocompósitos estão possivelmente intercaladas e/ou esfoliadas.

Tabela 4. Valores do espaçamento basal da argila 93A.

Tratamento	2 θ (°)	d001 (Å)
Argila 93 ^a	3.14	28.09
PE 0,0%	-	-
PE/MMT 0,5%	2.81	31.32
PE/MMT 1,0%	2.97	29.62
PE/MMT 1,5%	2.98	29.58
PE/MMT 2,5%	3.06	28.77
PE/MMT 3,5%	2.97	29.65
PE/MMT 4,5%	3.16	27.93

5.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

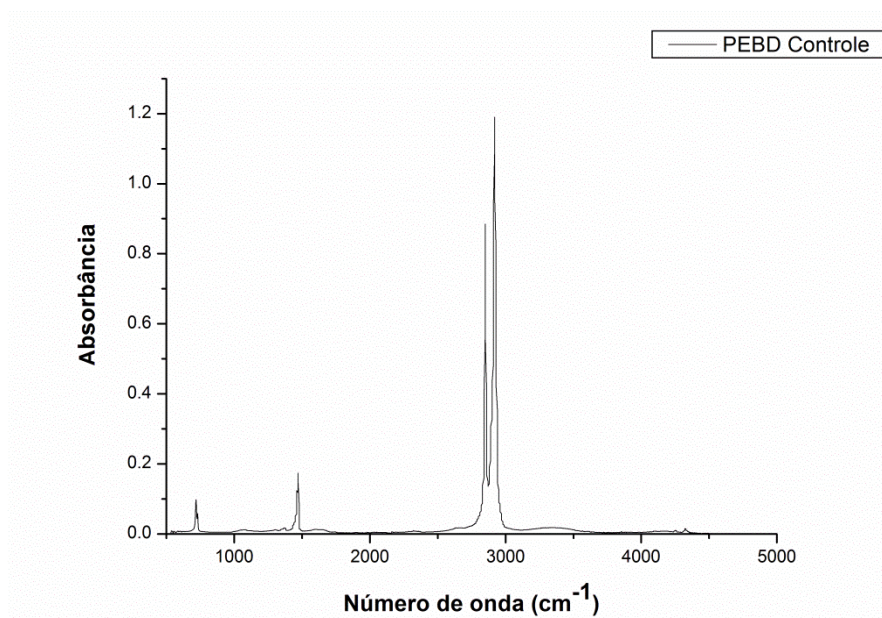


Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de PEBD extrusado.

De acordo com a Figura 23 são registrados picos a aproximadamente 1740 cm^{-1} que podem ser atribuídos ao estiramento do grupo carbonila, causado por pequena oxidação do PEBD em temperatura elevada, o que pode ser considerado insignificante devido ao seu tamanho, não influenciando a sua aplicação em embalagem de alimentos. Wang et al 2011, também registrou picos na região de $1,740\text{ cm}^{-1}$ que também atribuiu ao grupo de carboxila depois de PEBD extrudado.

Krimm et al., 1956 e Watanabe et al., 2009 caracterizaram bandas de filmes de polietilenos em FTIR-ATR (Tabela 5).

Tabela 5. Atribuições de banda de filmes PEDB em FTIR-ATR

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
2912,2848	Estiramento CH^2
1740	Estiramento C=O
1473, 1462	<i>bending</i> CH^2
1378	<i>bending</i> CH^3
1365, 1353, 1303	Balanço (<i>wag</i>) CH
729, 719	Rocking CH

Nas Figuras 24 e 25 as duas argilas apresentaram praticamente o mesmo padrão de absorvância no Infravermelho, onde há picos observados na região aproximada de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ que são devido aos grupamentos silanol (OKUTOMO et al., 1999). Uma forte absorção a aproximadamente 1050 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da banda Si-O. Os picos de maior interesse, estão aproximadamente na região 3000 e 1500 cm^{-1} , e são atribuídos, respectivamente, ao estiramento e deformação angular das ligações C-H, na porção orgânica da argila. Os picos característicos de alquilamônio ocorrem nas regiões próximas a 2926 cm^{-1} , para vibração de estiramento (CH^3); a 2852 cm^{-1} , vibração de estiramento (CH^2), e a 1470 cm^{-1} , vibração angular (CH^2).

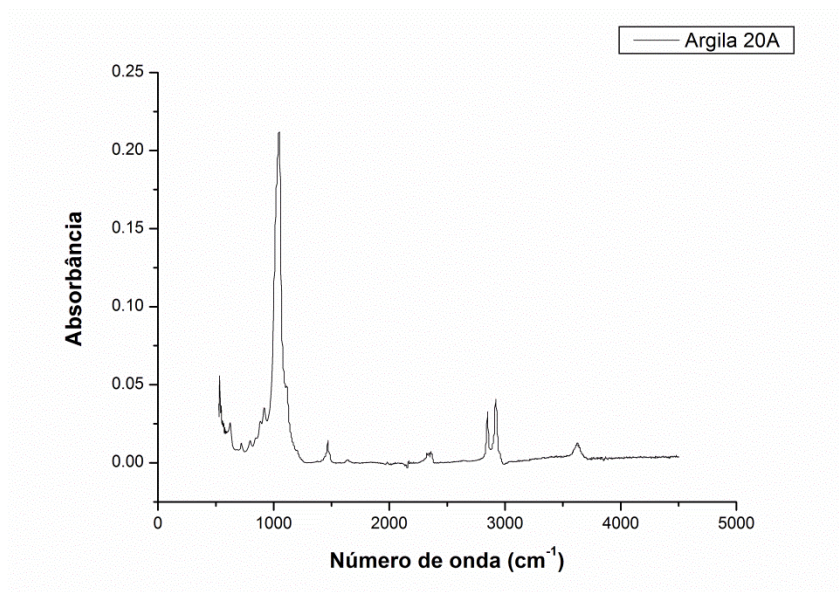


Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de argila 20A.

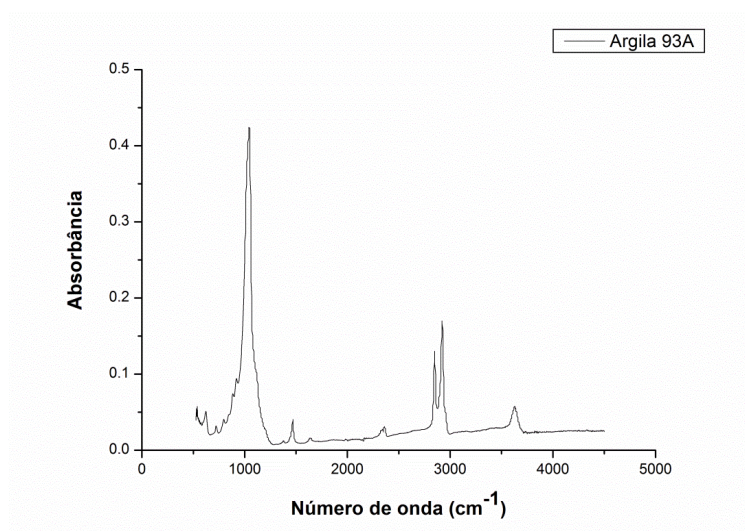


Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Argila 93A.

Neste caso o pico pequeno no número de onda ao redor de 2300 cm^{-1} pode ser resultado da incorporação de MMT 20A. A intensidade da absorvância do pico no número de onda ao redor de 2300 cm^{-1} aumenta com o aumento da concentração de MMT 20A incorporado, então podemos indicar que ele está associado e representa a presença do MMT no PEBD (Figura 26).

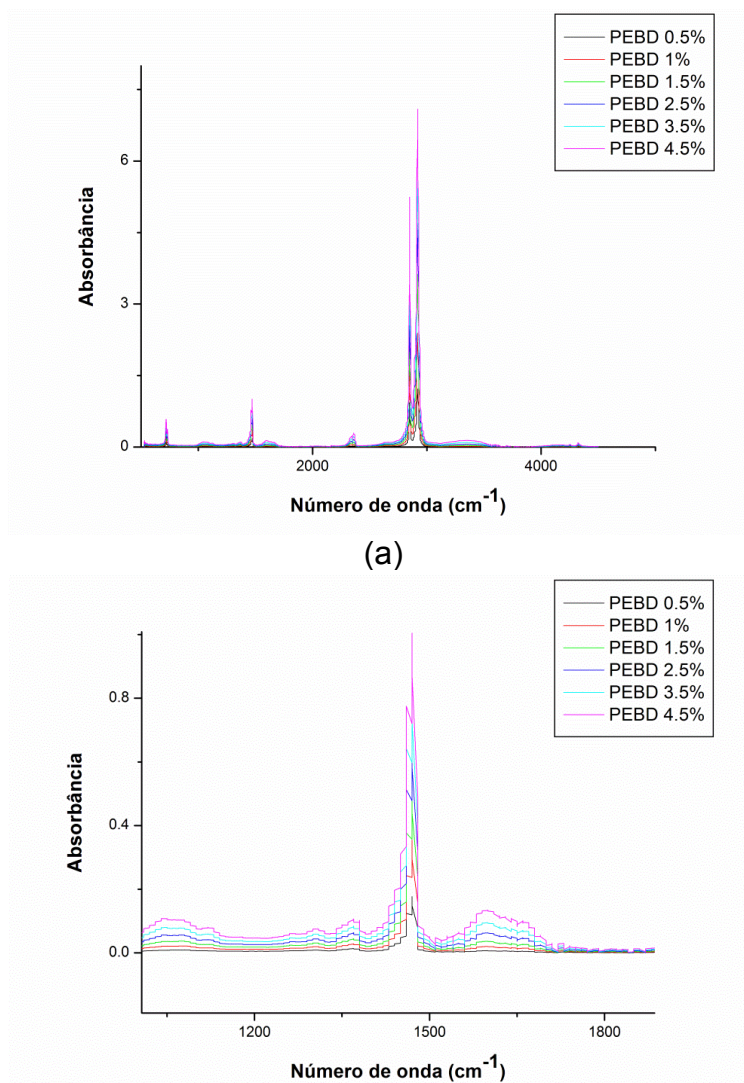
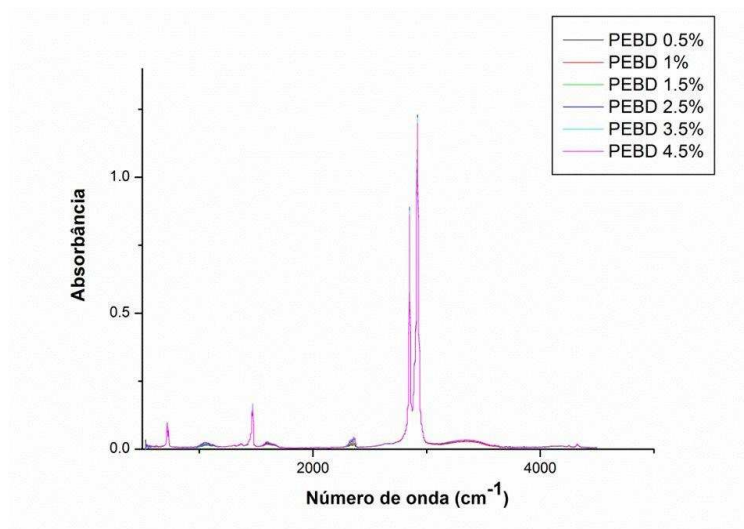
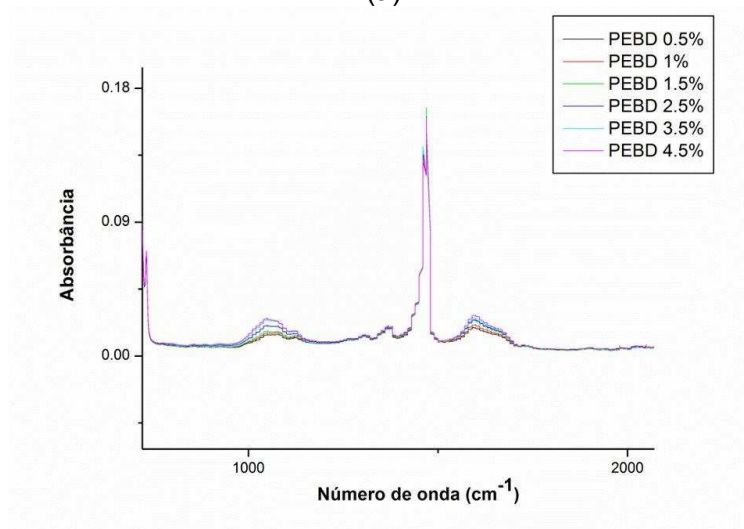


Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho para PEBD incorporado com diversas concentrações de argila 20A (a) e espectro ampliado na faixa de número de onda $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho para PEBD incorporado com diversas concentrações de argila 93A (a) e espectro ampliado na faixa de número de onda 1000-2000 cm^{-1} .

Com relação aos tratamentos não há muita diferença entre o PEBD incorporado com MMT e o controle (0,0%). Os picos são praticamente os mesmos, porém é observado bandas pequenas na área de interesse da argila orgânica. Isto pode ser devido a que a intensidade da absorvância do PEBD foi maior, escondendo a MMT. Outra razão são as pequenas concentrações de argila no polímero, desta forma não detectadas no infravermelho (Figura 27).

Zhang et al. (2006) também obteve misturas PE/MMT20A e observou duas bandas de absorção relativamente fracas em 2926 e 2.855 cm^{-1} que relaciona ao grupos

trimetilsilil do silicato e também a absorção a 1.470 cm^{-1} que foi totalmente perdida, indicando a ausência de alquilamônio ou uma fraca interação da argila com o polímero.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias dos filmes obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram observar a topografia da superfície dos filmes.

De acordo com as micrografias de MEV apresentadas a seguir, nota-se filmes com superfície homogênea (Figura 28a), o surgimento de aglomerados na Figura 28b evidenciando a baixa dispersão da argila com a matriz polímerica, já na Figura 28c é observado uma fase dispersa em forma lamelar atribuindo à fase da montmorilonita agregada ao polímero.

Comparando-se o nanocompósito da (Figura 28e) com as demais figuras é possível constatar uma maior alteração da estrutura superficial, com a presença de aglomerados maiores, ou seja estruturas tactóides da argila organofílica 20A.

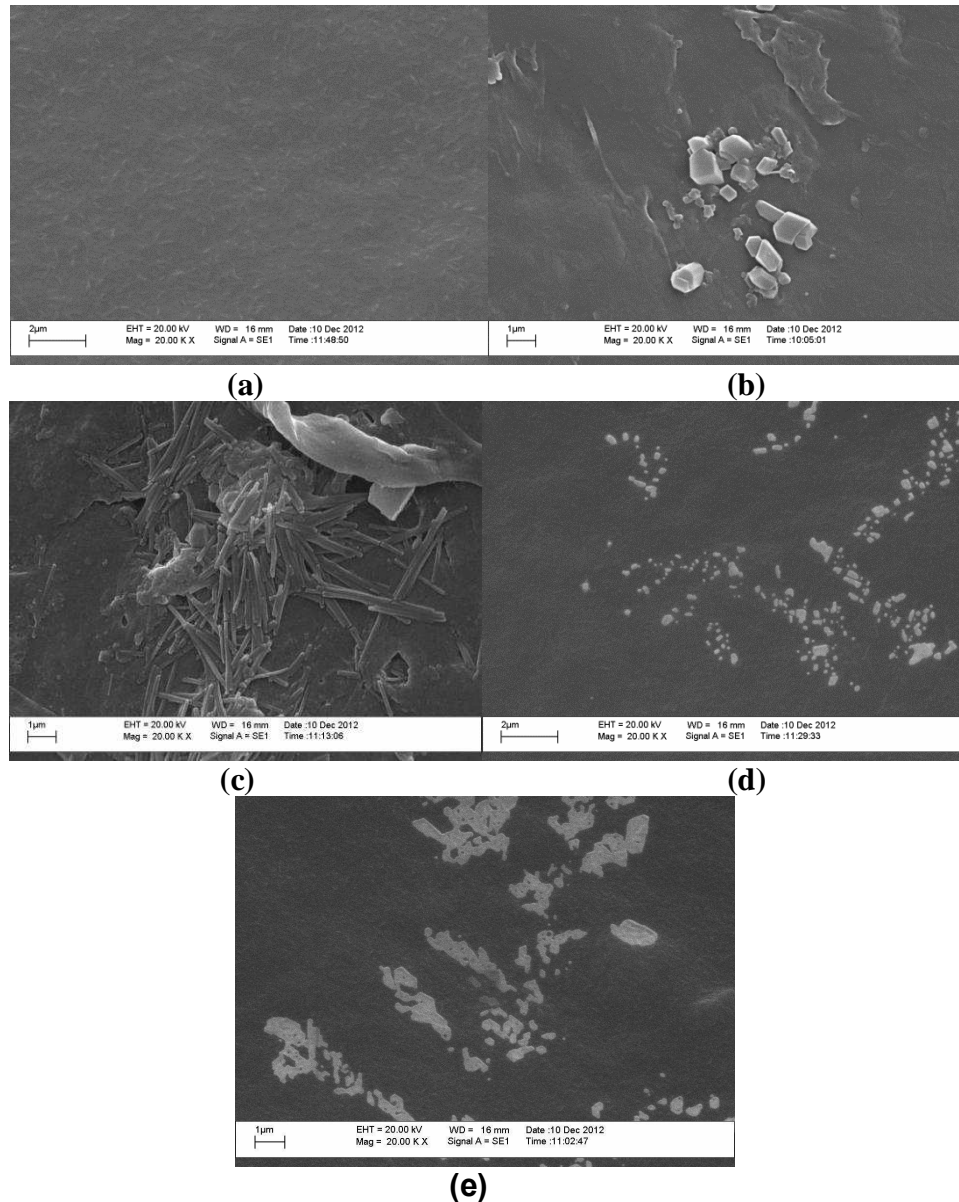


Figura 28. Fotomicrografias superficiais dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) **(a)**; PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) **(b)**; PE-MMT (2,5% Cloisite 20A)**(c)**; PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) **(d)**; PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) **(e)**.

Para os nanocompósitos (PE/MMT 93A) também foi observado na Figura 29a filme homogêneo. Já na Figura 29b ocorre formação de aglomerados com dimensões micrométricas, sugerindo que houve uma baixa incorporação da argila no polímero. Contudo na Figura 29c é notável a visualização de partículas lamelares que possivelmente pode indicar que houve a formação de nanocompósito intercalado/exfoliado. Seguindo o comportamento das misturas (PE/MMT 20A) nas concentrações de 3,5 e 4,5%, as Figuras 29d e 29e indicaram a formação de

aglomerados, justificando dados reportados na literatura que afirmam a grande dificuldade de dispersão da argila nestas concentrações.

Araújo et al (2006), também apresentaram fotomicrografias do polietileno (PE) puro e suas misturas PE/argila obtidas por MEV que tiveram conformações de aglomerados e estruturas intercaladas. Também observaram que as propriedades mecânicas foram melhoradas em concentrações menores, assim como mostra aparentemente que nas menores concentrações há uma melhor dispersão da argila.

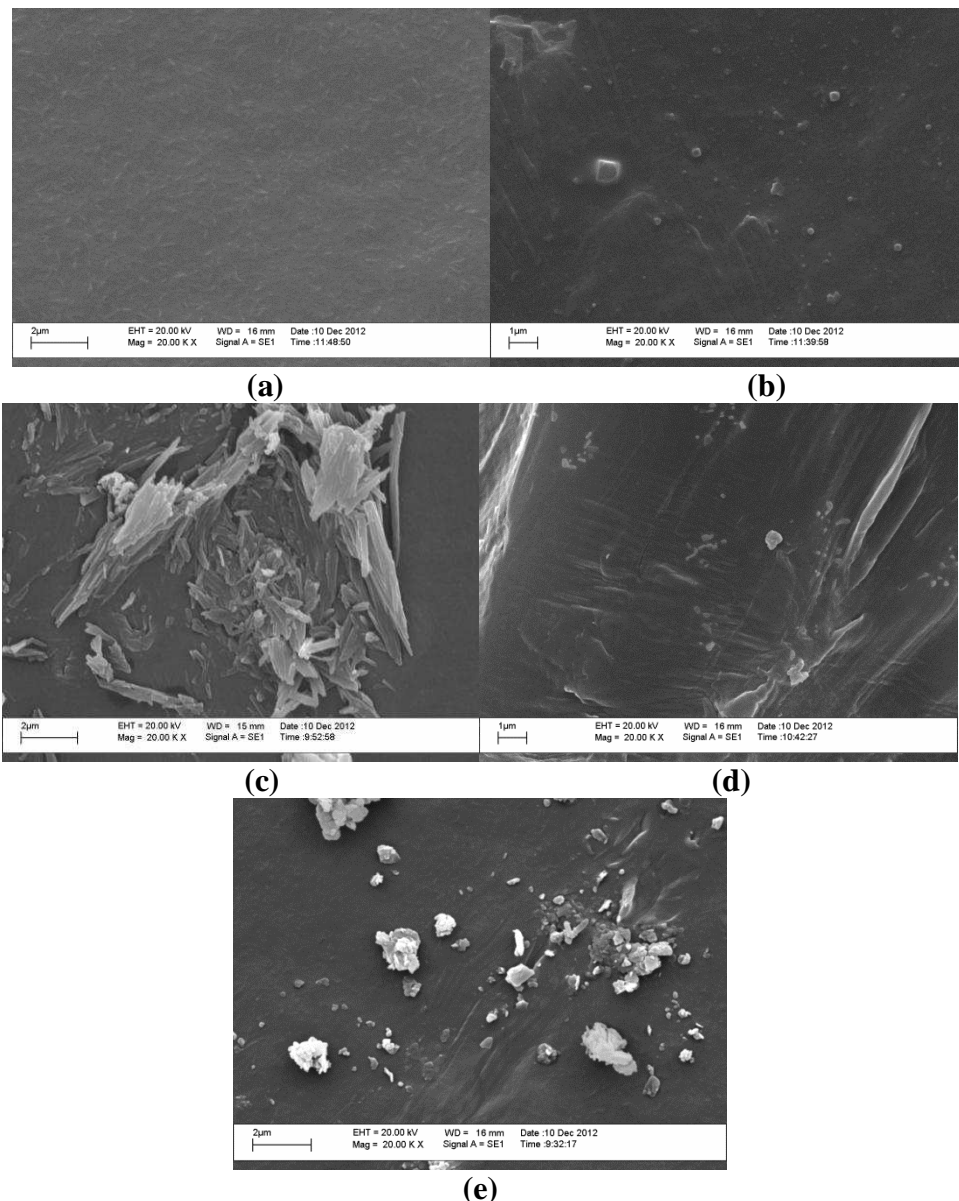


Figura 29. Fotomicrografias superficiais dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 93A) (c); PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) (e).

Nas Figuras 30 e 31, observa-se a estrutura dos cortes transversais dos filmes nanocompósitos com adição da argila 20A e da argila 93A, respectivamente.

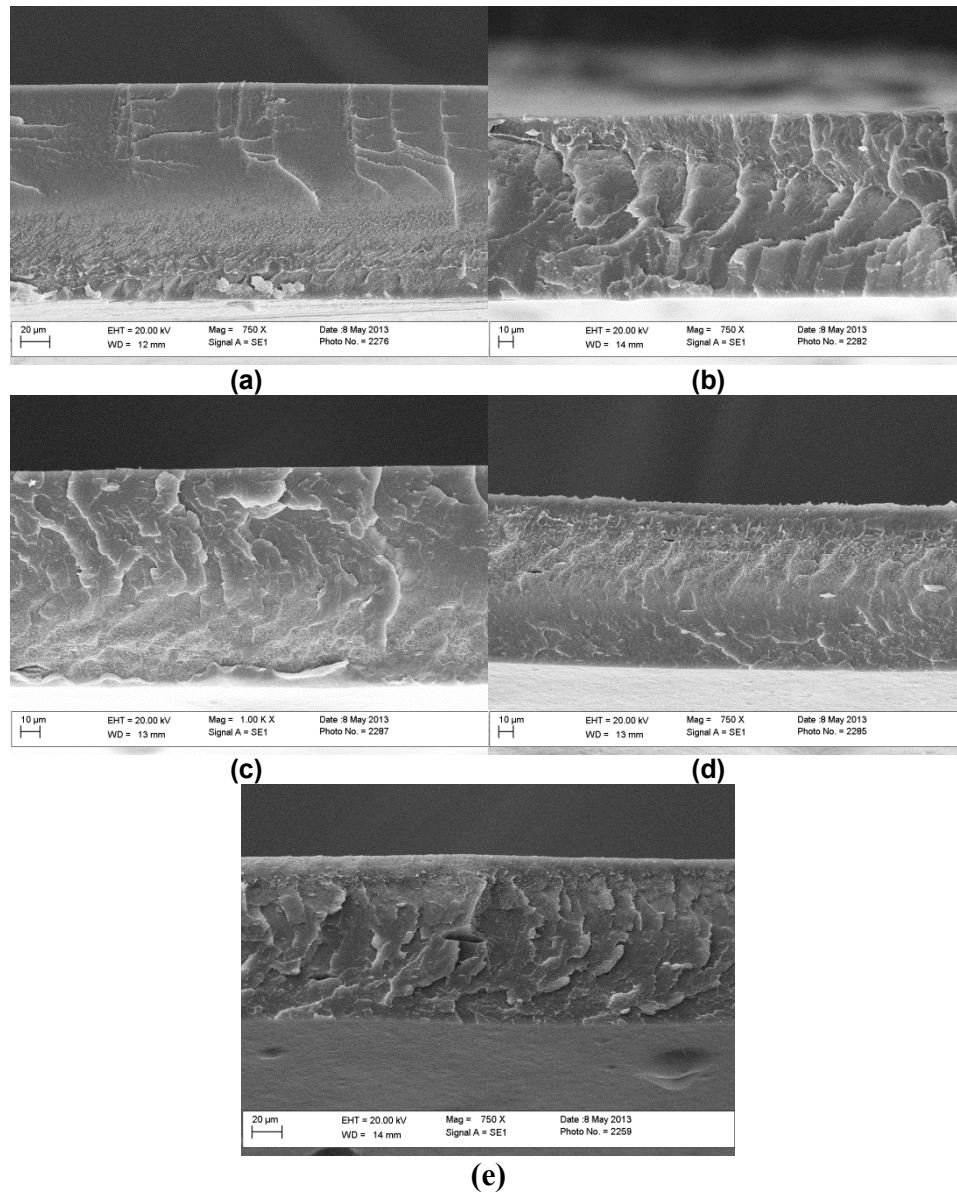


Figura 30. Fotomicrografias do corte transversal dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 20A)(c); PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) (e).

Nota-se nos cortes transversais das diferentes concentrações dos nanocompósitos (PE/MMT 20A) a formação de galerias, com um aumento no espaçamento interno da estrutura polimérica. Este comportamento aumenta a medida que aumenta a

concentração da argila na matriz polimérica, ou seja, ocorre uma dificuldade de compactação da argila no polímero. O filme de controle de polietileno apresenta-se mais uniforme e compactado.

Este comportamento também é observado por Almeida (2010) que relaciona à estrutura lamelar das argilas, além da presença de estruturas tactóides e agregados imiscíveis ao polímero, que contribuem para o aumento do espaçamento das camadas internas do polímero. Também é observado o mesmo comportamento para a argila 93A (Figura 31) onde as galerias aumentam com a concentração da argila corroborando com Rhim et al. (2006) que observou a mesma morfologia espaçada ao analisar a fratura de filme nanocompósito de quitosana e argila natural MMT-Na⁺, concluindo se tratar da estrutura lamelar da argila intercalada no interior do polímero.

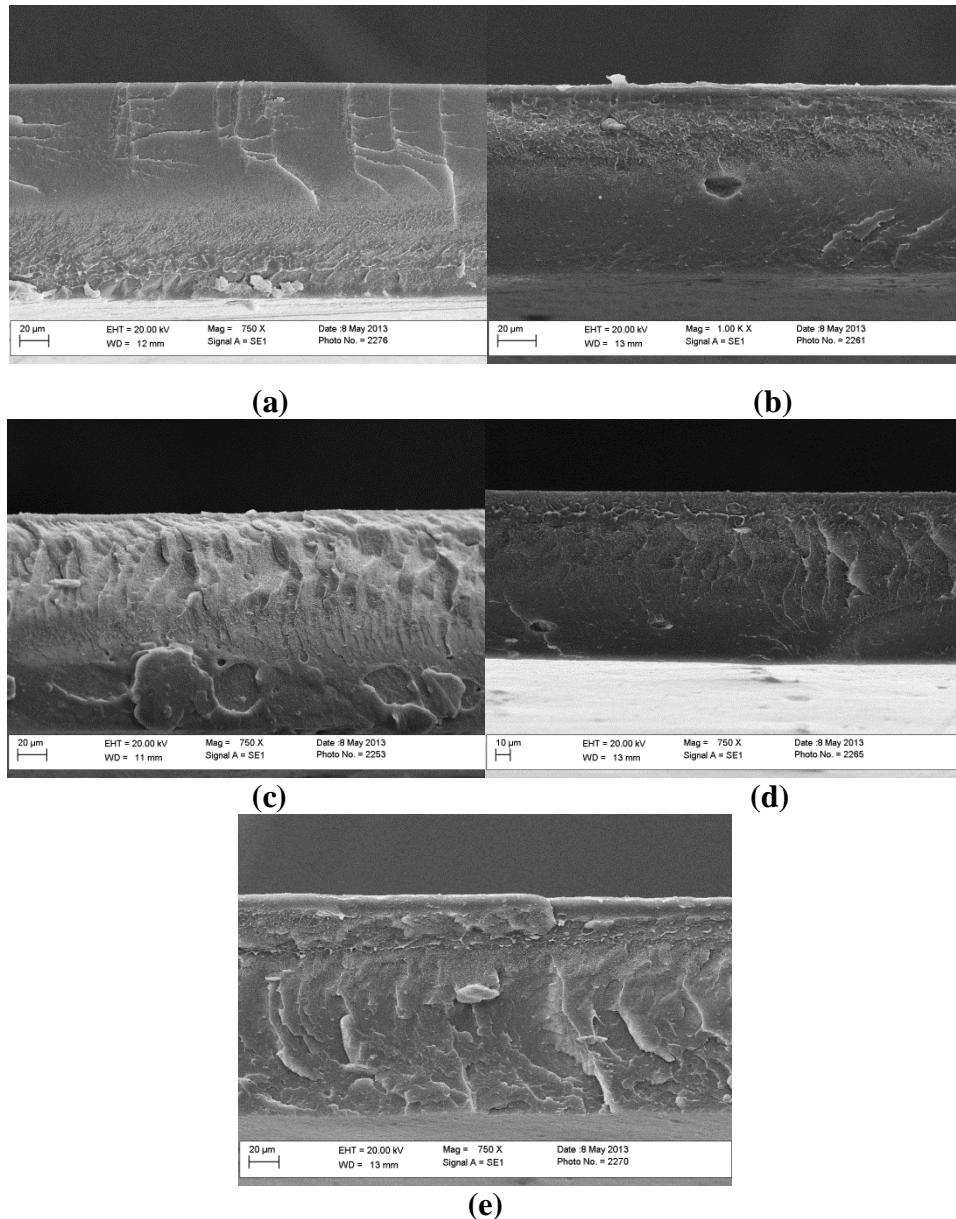


Figura 31. Fotomicrografias do corte transversal dos filmes obtidas por MEV: polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 93A)(c); PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) (e).

5.8 Microscopia de força atômica (MFA)

As fotomicrografias obtidas por microscopia de força atômica permitiram avaliar a microtopografia da superfície dos filmes em três dimensões e ainda determinar a rugosidade média dos filmes (Figuras 32 e 33).

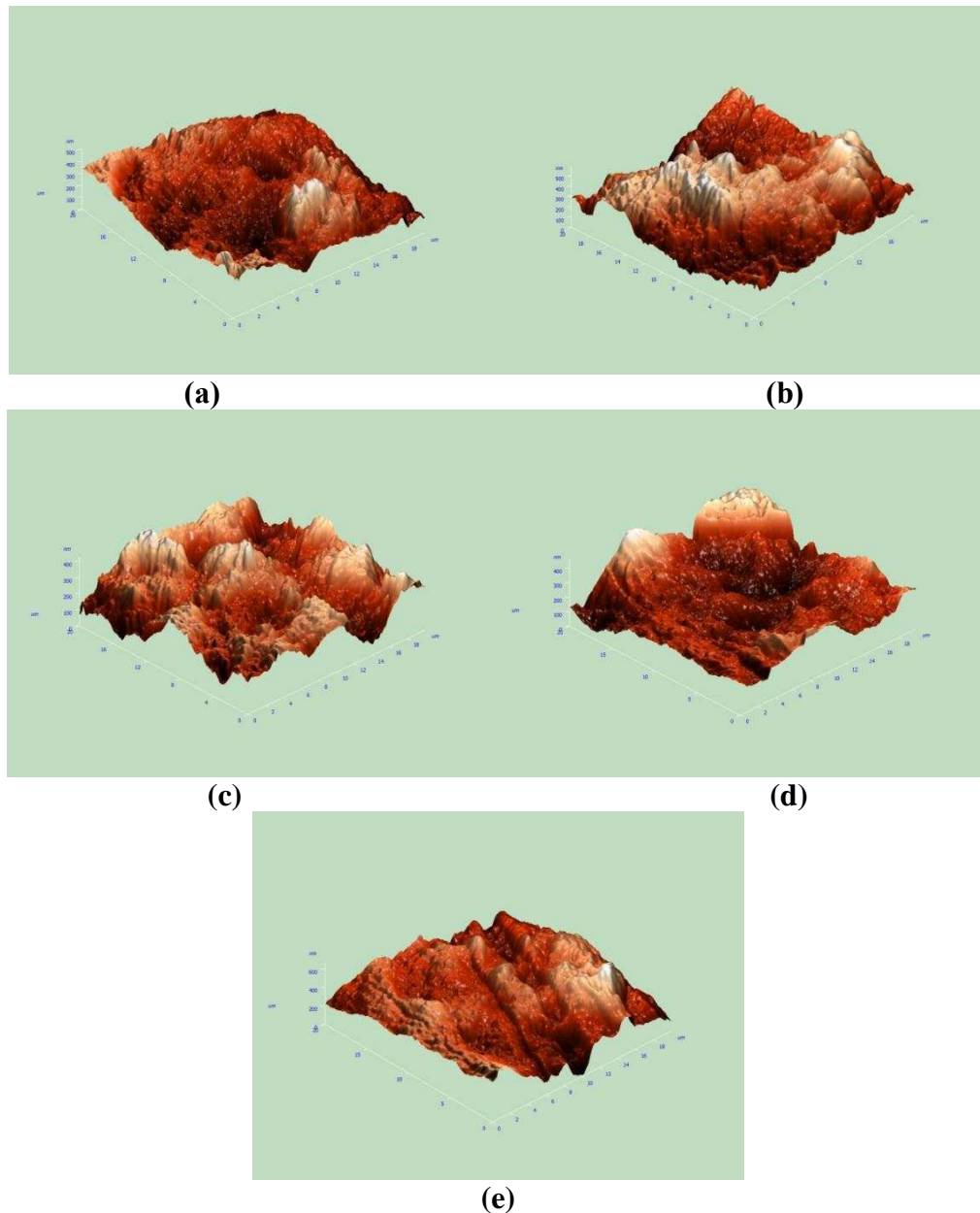


Figura 32. Fotomicrografias em 3D dos filmes obtidas por microscopia de força atômica (MFA): polietileno (PE) (a); PE-MMT (1,5% Cloisite 20A) (b); PE-MMT (2,5% Cloisite 20A) (c); PE-MMT (3,5% Cloisite 20A) (d); PE-MMT (4,5% Cloisite 20A) (e).

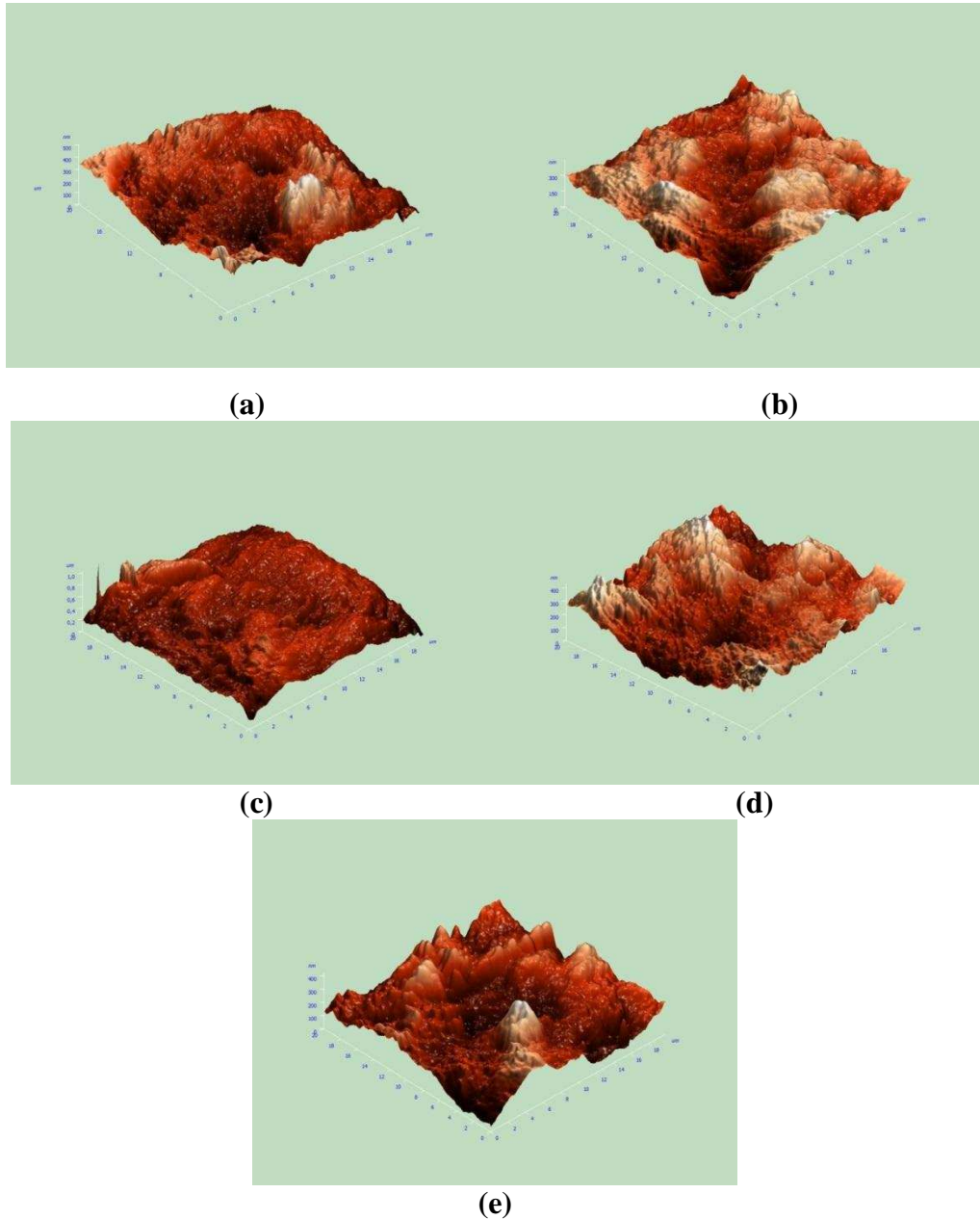


Figura 33. Fotomicrografias em 3D dos filmes obtidas por microscopia de força atômica (MFA): polietileno (PE) **(a)**; PE-MMT (1,5% Cloisite 93A) **(b)**; PE-MMT (2,5% Cloisite 93A) **(c)**; PE-MMT (3,5% Cloisite 93A) **(d)**; PE-MMT (4,5% Cloisite 93A) **(e)**.

Pela análise das figuras em 3D, observa-se que os tratamentos dos nanocompósitos PE/MMT20A e PE/MMT93A diferenciam-se do filme controle (polietileno) por apresentarem uma superfície mais irregular e porosa, sendo observados alguns agregados, representados pelas áreas mais claras. Entretanto, não ocorre uma grande alteração da microtopografia dos filmes nas diferentes concentrações de argilas. Isto pode ser explicado pela intercalação do polímero entre as lamelas da argila, em função de uma interação favorável.

Provavelmente, o aumento da rugosidade em algumas concentrações foi provocado pela baixa interação entre a MMT / polímero, permitindo a formação de agregados que alteraram a rugosidade do filme.

5.9 Propriedades térmicas de filmes nanocompósitos incorporados com MMT Análise termogravimétrica (TGA)

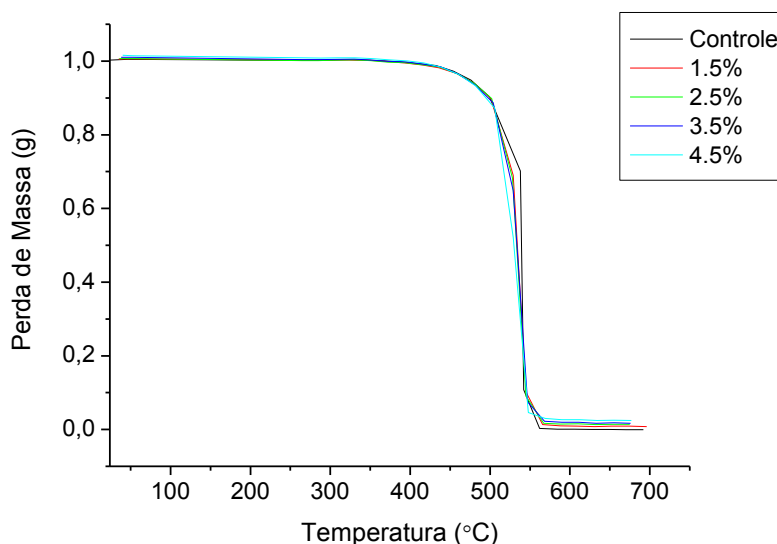


Figura 34. Curvas de TGA comparativas para o filme controle e para os nanocompósitos PP/MMT20A.

Na curva referente ao polietileno de baixa densidade (controle), encontrou-se uma temperatura da taxa máxima de decomposição térmica em 542°C, com uma perda de massa em torno de 89,23% e 0,03% de resíduos da amostra (Figura 34).

As demais concentrações de polietileno/argila (1,5; 2,5; 3,5 e 4,5%) forneceram taxas máximas de decomposição de 545, 545, 547 e 548°C, com perda de massa de

89,91; 91,09; 92,58 e 95,50% respectivamente superiores. Outra característica importante é sobre a incorporação de MMT que reduziu a temperatura de início de degradação, devido à degradação do surfactante utilizado na modificação da argila corroborando com Paiva, 2005.

Analisando o gráfico, observa-se um aumento na temperatura em todas as concentrações. O aumento da estabilidade térmica desses nanocompósitos é atribuído a interação entre as fases orgânicas/inorgânica correspondente a matriz polimérica e a região organofílica (SAMAL et al., 2008).

A mudança da temperatura de degradação de nanocompósitos pode ser atribuída a uma diminuição da permeabilidade do oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que causam degradação, devido à incorporação homogênea da argila na matriz (MÜNSTEDT, 2006). A estabilidade térmica dos nanompósitos melhora sistematicamente com o aumento da argila, até um percentual de 5%.

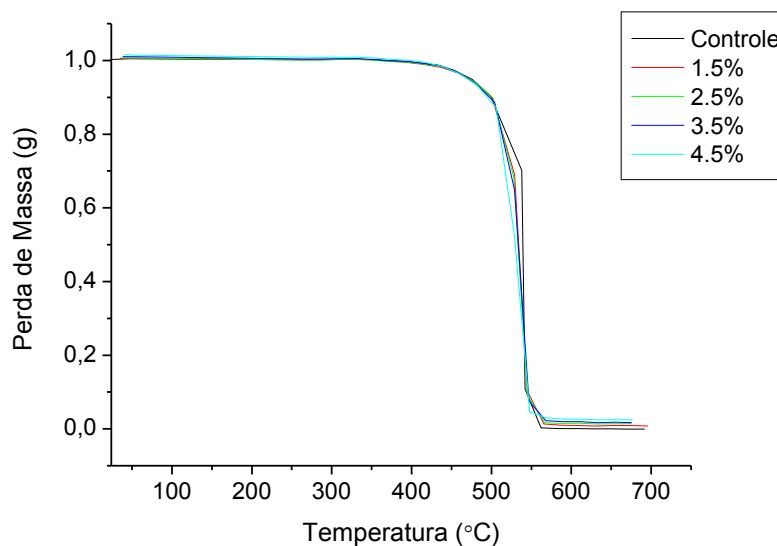


Figura 35. Curvas de TGA comparativas para o filme controle e para os nanocompósitos PP/MMT93A.

A curva referente ao polietileno de baixa densidade (controle), encontrou-se uma temperatura da taxa máxima de decomposição térmica em 542°C, com uma perda de massa em torno de 89.23% e 0.03% de resíduos da amostra (Figura 35).

As demais concentrações de polietileno/argila (1,5; 2,5; 3,5 e 4,5%) forneceram taxas máximas de decomposição de 531, 531, 532, 533°C , com perda de massa de 71,23; 65,39; 62,11 e 62,74% respectivamente.

5.10 *Caracterização reológica*

Comportamento ao escoamento

Estes ensaios foram realizados para analisar a influência do teor e do tipo da nanoargila nas propriedades reológicas das composições em estado fundido (200 °C). As amostras, em modo estacionário, foram submetidas a uma etapa prévia de condicionamento, através de um pré-cisalhamento (quebra da tixotropia) de 5 s⁻¹ durante 60 s e um tempo de equilíbrio de 180s. Após o pré-cisalhamento, a viscosidade aparente (η) do composto foi obtida em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), no intervalo de 0,1 a 100 s⁻¹. Os resultados são mostrados na Figura 36 a seguir:

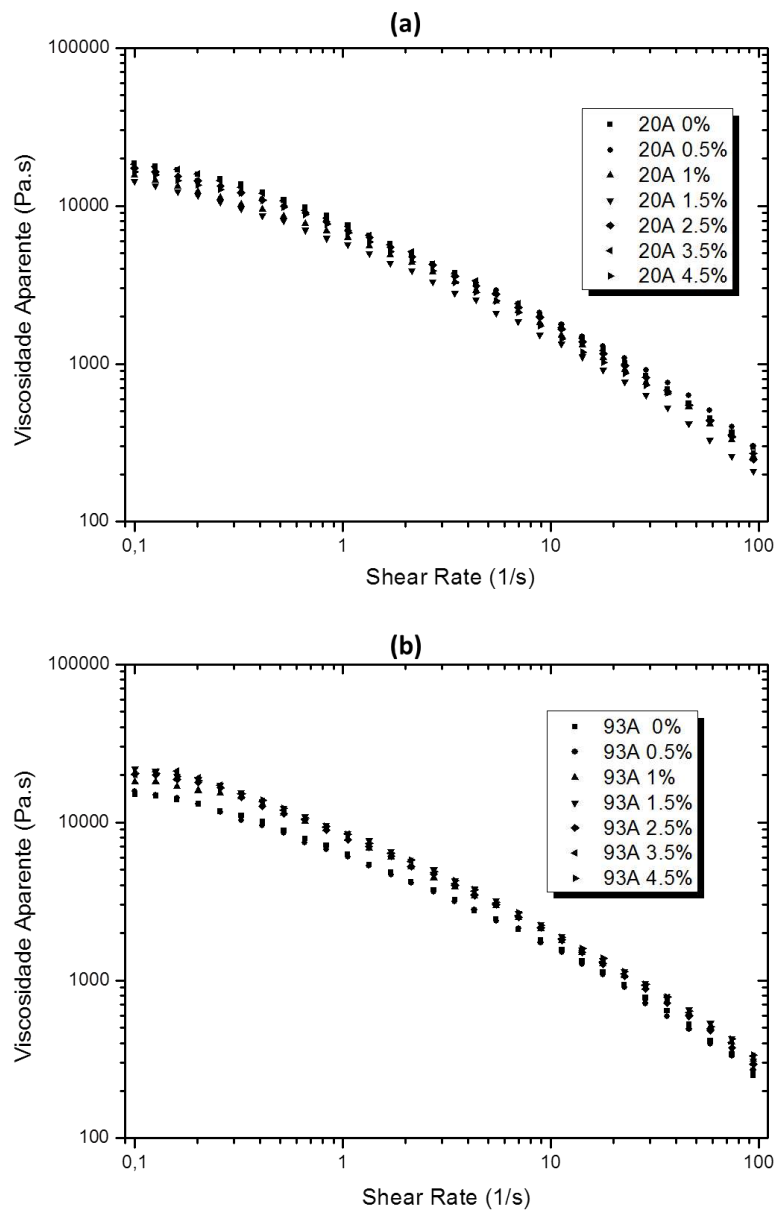


Figura 36. Viscosidade aparente (η) x Taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) para PEMMT/20A (a) e PEMMT/93A (b).

Em ambos os casos, observa-se que a viscosidade aparente diminui significativamente com o aumento da taxa de deformação aplicada (de ≈ 20000 Pa.s a $0,1 \text{ s}^{-1}$ a $\approx 200-400$ Pa.s a 100 s^{-1}), significando que as amostras apresentam um

comportamento pseudoplástico. Não foram observadas variações expressivas dos valores de viscosidade aparente em função dos teores e tipos de nanoargilas.

Estes resultados podem ser explicados pelo baixo teor de nanoargila ($\leq 5\%$). De maneira semelhante, Ali Durmus et al (2007) estudaram o efeito de nanocompósitos de argila 20A, com diferentes compatibilizantes e concentrações em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Estes autores concluíram que não há efeitos significativos sobre a viscosidade aparente dos nanocompósitos, com até 5% de nanoargila com ou sem compatibilizante. A ausência de um agente de compatibilização demonstra que existe pouca adesão entre a nanoargila e a matriz polimérica, resultante de uma fraca ou ausente interação entre os dois componentes, como anteriormente apontado pelos resultados de FT-IR.

Viscoelasticidade

A caracterização da viscoelasticidade consistiu na análise dinâmica oscilatória na região viscoelástica linear (deformação de 10%). O módulo elástico ou de armazenamento (G') e o módulo viscoso ou de perda (G'') foram obtidos em função da frequência angular (ω), na faixa de 1-100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 37).

Estes gráficos indicam que a adição de ambas as argilas (20A e 93A) levaram a um comportamento semelhante para os polímeros fundidos. Os valores de G' e de G'' aumentam em função da frequência. Para frequências inferiores a $\approx 9 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, os valores de G'' são ligeiramente maiores que aqueles de G' , indicando que o material possui caráter de fluido viscoelástico. Para frequências oscilatórias superiores a $\approx 9 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ esta tendência se inverte, passando os valores de G' a

superar os de G'' . Neste caso, o material passa a apresentar um caráter mais próximo de um sólido viscoelástico.

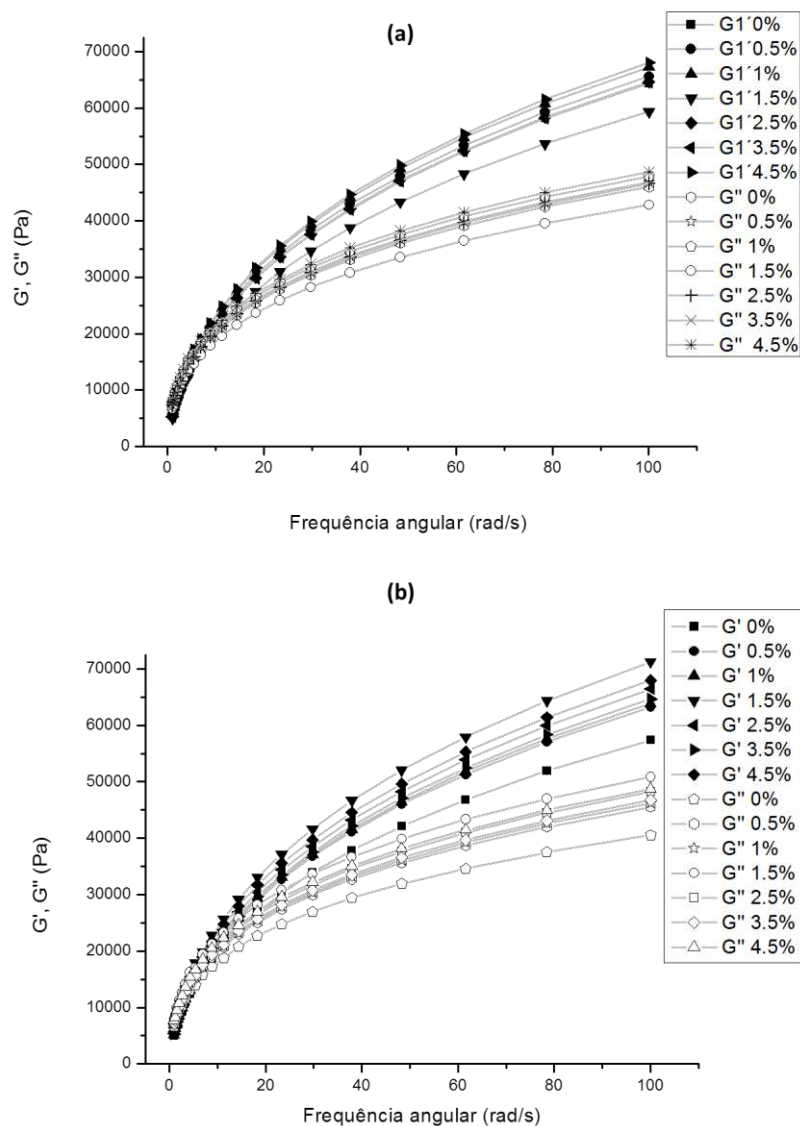
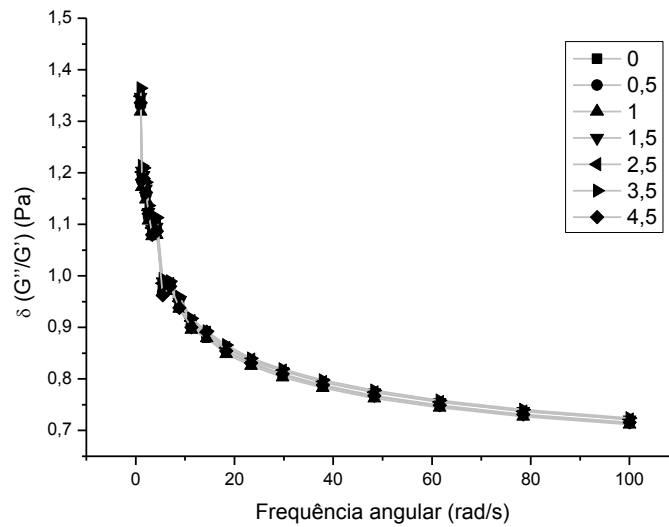


Figura 37. Módulo de elasticidade (G') e Módulo de viscosidade (G'') x Frequencia angular (ω) para PEMMT/20A (a) e PEMMT/93A (b).

A Figura 38 é uma representação alternativa do que foi exposto posteriormente. Trata-se dos valores de tg (razão entre G'' e G') em função da frequência angular nas análises. Como pode-se observar os valores de $tg\delta$ tornam-se menores que 1 a partir da frequência igual a $\approx 9 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$.

(a)



(b)

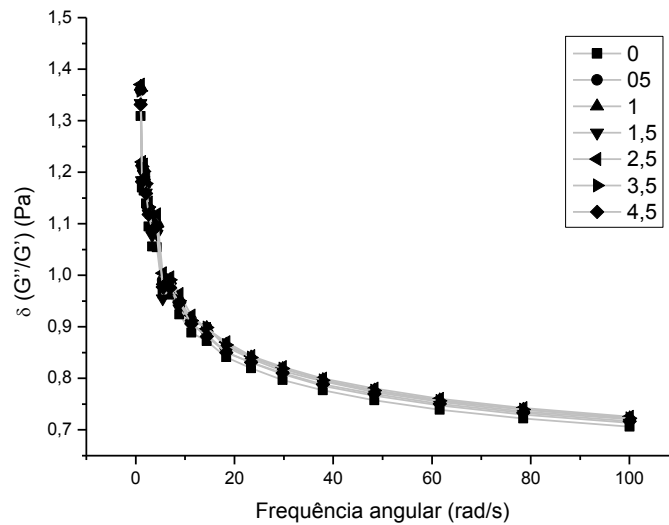


Figura 38. Valores de tg (razão entre G'' e G') em função da frequência angular

Sarantópoulos, et al (2002), faz relação a distribuição de massa molar (DPM) mais estreita, o que determina diferenças em propriedades reológicas (maior viscosidade e baixa resistência do fundido) que levam à maior dificuldade na extrusão dos filmes. Esta afirmação indica para uma melhor incorporação da argila no estado fundido, seria mais interessante a predominância do caráter de fluido viscoelástico.

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que:

Os nanocompósitos PE/MMT (argilas 20A e 93A) demonstraram-se eficiente em relação ao módulo de elasticidade, originando materiais mais rígidos quando comparados com o PE puro.

A permeação ao vapor de água através de materiais poliméricos apresentou-se com propriedades muito semelhantes quando comparado com o polietileno (controle), porém foi possível observar uma tendência de redução do coeficiente de permeabilidade devido a possível intercalação/esfoliação da argila na matriz.

Através do MEV foi possível observar partículas intercaladas nas menores concentrações (1,5% e 2,5%) e, a medida que a adição/concentração foi incorporada na matriz, surgiu compósitos aglomerados, evidenciando que foi difícil uma boa dispersão nas concentrações de 3,5 e 4,5% para ambas argilas. Resultados que também foram confirmados por difração de raio x.

As propriedades térmicas são melhoradas com a formação dos nanocompósitos, isto ocorreu para as duas argilas. Esta estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa.

A reologia foi fundamental para constatar a melhor característica do material em relação ao um fluido viscoelástico, pois esta condição facilita a incorporação da argila no polímero e ajuda no processo de extrusão. Porém são necessárias investigações futuras para realização de nanocompósitos compatibilizados e não compatibilizados para maior dispersão de nanoargila, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas destes nanocompósitos.

7 REFERÊNCIAS

ALEMDAR, A.; GUNGOR, N.; ECE, O. I.; ATICI, O. The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. **Journal of Materials Science**, v. 40, p.171–177. 2005.

ALMEIDA, G. W. R. de. **Desenvolvimento e caracterização de filme nanocompósitos de base celulósica e sua avaliação como embalagem ativa antimicrobiana**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, p. 97, 2010.

ARAÚJO, Edcleide M. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 1, Mar. 2006.

ASHLEY, R. J. Permeability and plastics packaging. In COMYN, J.(Ed) **Polymers Permeability**. Barkink: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap. 7, p269-308.

ASTM – AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. D 882-02. Philadelphia: ASTM, 2002, 10 p.

ASTM. (2008). ASTM E308-08 **Standard practice for computing the colors of objects by using the CIE system**. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ASTM. (2010). ASTM E313-10 **Standard practice for calculating yellowness and white-ness indices from instrumentally measured color coordinates**. West Conshohocken, PA: ASTM International.

AZEVEDO, R. B. Microscopia Eletrônica. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C(Eds.). **Nanotecnologia**. p. 101-109. 2006.

BARBOSA, Renata et al . Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 2, June 2007.

BITTENCOURT. M. P. **Processo Spherilene: controle de características de polietilenos de baixa densidade lineares e de alta densidade**. 2010. 47p. Graduação (“Trabalho de conclusão de curso – Engenharia de Materiais”) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010. Orientadora: Maria Madalena C. Forte.

BOCCUNI, F.; RONDINONE, B.; PETYX, C.; IAVICOLI, S. Potential occupational exposure to manufactured nanoparticles in Italy. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 949–956. 2008.

CASTEL, C. D. **Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita**. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS, 2008. Dissertação de mestrado, 104 p.

CERVANTES-UC, J. M; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V; VÁZQUEZ-TORRES, H; GARFIAS-MESÍAS, L. F; DONALD R. P. **Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA–FTIR**. *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92–102.

CHINELLATTO, A. C. **Preparação e caracterização de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica**. São Carlos, programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 156 p.

CHIU, F. C.; FU, S. W.; CHUANG, W. T.; SHEU, H. S. Fabrication and characterization of polyamide 6,6 organo-montmorillonite nanocomposites with and without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. **Polymer**, v. 49. p. 1015-1026. 2008.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pérsio de Souza; SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, Oct. 2007.

COLLISTER, J. Commercialisation of polymer nanocomposites. In: KRISHNAMOORTI, R. & VAIA, R. A. (Eds.). *Polymer nanocomposites: Synthesis, characterisation and modelling*. Washington: **American Chemical Society**. 2002.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

ESPITIA, P., SOARES, N. D. F., COIMBRA, J. S. D. R., ANDRADE, N. J., CRUZ, R. S., & MEDEIROS, E. A. A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. **Food and Bioprocess Technology**, 5(5), 1447–1464.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS-BARROS, A.; TRINDADE, T. “Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégia de síntese de materiais híbridos.” **Química Nova**. 27 (5): 798, 2004.

FÖSTER, S.; KONRAD, M. From self-organising polymers to nano- and biomaterials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2671–2688. 2003.

GALGALI, G.; RAMESH, C.; LELE A. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. **Macromolecules**, v. 34, p. 852–8. 2001.

GOLEBIEWSKI, J.; ROZANSKI, A.; DZWONKOWSKI, J.; GALESKI, A. Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. **European Polymer Journal** 44 (2008) 270–286

GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A; KONTOPOULOU, M. J. S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites Parent. **Polymer** 43 (2002) 5483–5491

GUIGA, W.; SWESI, Y.; GALLAND, S.; PEYROL, E.; DEGRAEVE, P.; SEBTI, I. Innovative multilayer antimicrobial films made with Nisaplin® or nisin and cellulosic ethers: Physico-chemical characterization, bioactivity and nisin desorption kinetics. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 352-360, 2010.

GÜNISTER, E.; PESTRELI, D.; UNLÜ, C. H.; ATICI, O.; GÜNGÖR, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 358–365. 2007.

HONG, S.; RHIM, J. Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion, **Food Science and Technology**, 48 (2012) 43-51.

HOBBS S. Y.; WATKINS, V. H. “Morphology Characterization by Microscopy Techniques”. In: PAUL, D. R.; BUCKNALL, B., *Polymer Blends vol. 1: Formulation*, New York: **John Wiley & Sons**. p. 239-289. 2000.

KHALILI, S.; MAHMOOD M.; AND BAGHERI, R. The effect of organo-modified montmorillonite on mechanical and barrier properties of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blend films. **Journal of Plastic Film & Sheeting** 29(1) 39–55, 2012.

KAHN, J. Nano’s big future – tiny technology promises big rewards. Some may already be in your closet. **National Geographic**, v. 209, p. 98–119. 2006.

KHADEMHOSEINI, A., & LANGER, R. Nanobiotechnology: drug delivery and tissue engineering. **Chemical Engineering Progress**, v. 102, p. 38–42. 2006.

KONMANN, X. “**Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites: introduction**”. Lulea: Lulea Tekniska Universitet. 2000. Disponível em: http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf. Acessado em: 22 de março de 20013.

KOO, J. H. *Polymer nanocomposite, processing, characterization and applications*. New York: **Mc Graw-Hill**. 272p. 2006.

KRIMM, S.; LIANG, C. Y.; SUTHERLAND, G. Infrared spectra of high polymers. 2. **Polyethylene. J. Chem. Phys.** 1956, 25, 549.

KRISHANTHA, D. M. M.; RAJAPAKSE, R. M. G.; TENNAKOON, D. T. B.; DIAS, H. V. R. Polypyrrole–montmorillonite nanocomposite: a composite fast ion conductor. **Journal of Composite Materials**, v. 40, p. 1009. 2006.

PAIVA, A.R. MORALES, AND T.R. GUIMARÃES. Structural and optical properties of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 447, (2007). pag 261-265

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CANEDO, E.L.; SILVA, S.M.L. Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/bentonita. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 260 - 266, 2006.

LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, V. A.; VASQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, p. 121–129. 2007.

MARINI, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica**. 2008. 211p. Dissertação (Mestrado em Ciência e 40 Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2008. Orientadora: Rosario E. S. Bretas.

MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 220-227, May 2012.

MARTINS. R. S. Polietileno. In: Semana de Polímeros. Out. 2011, Rio de Janeiro. **Anais do 5ª Semana de Polímeros**, Rio de Janeiro, 2011. p. 38

Mc GUIRE, K.; RAO, A. M. Characterization techniques in carbon nanotube research. In.: MEYYAPPAN, M. Carbon nanotubes, science and applications. CRC Press. **Boca Raton** – Florida. 2005. p. 117-136.

MELO, V.F.; MATTOS J. M. S.M.; LIMA, V.C. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios x. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:527-539, 2009.

MIGNONI, M. L. **Síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos polímero-argila**. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – UFRGS, 2008. Dissertação de mestrado, 95p.

MORAES, A. R. F. **Embalagem ativa incorporada com peptídeo antimicrobiano sintético**. Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFV, 2011. Dissertação de mestrado, 65p.

MORARU, C. I.; PANCHAPAKESAN, C. P.; HUANG, Q.; TAKHISTOV, P.; LIU, S.; KOKINI, J. L. Nanotechnology: a new frontier in **Food Science**. **Food Technology**, v. 57, p. 24–29. 2003.

MÜNSTEDT, H. Advances in film blowing, thermoforming, and foaming by using long-chain branched polymers. World Polymer Congress. Macro 2006, **41st International Symposium on Macromolecules Proceedings**, Rio de Janeiro, jul. 2006.

OKUTOMO S, KURODA K, OGAWA M. Preparation and characterization of Silylated-magadiites. **Appl Clay Sci** 1999;15:253–64.

OLIVEIRA, I. T. D. **Avaliação mecânica de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e vermiculita**. 2007. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientadoras: Leila Léa Yuan Visconte e Ana Lúcia do Amaral Vendramini.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. Ed., Editora Edgard Blucher, **São Paulo, Brasil** (1989), p. 66-68.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAS, F. R. V. “Organoclays: properties, preparation and applications”. **Applied Clay Science**. 42: 8, 2008.

PAIVA, LUCILENE B. de; MORALES, ANA R.; GUIMARAES, THIAGO R.. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 2, June 2006 .

PAIVA, L. B. **Estudo das propriedades de Nanocompósitos de Polipropileno/Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico e Montmorilonita Organofílica**. Campinas, SP, 144, 2005.

PARK, H. M.; LIANG, X.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites. **Macromolecules**. 37, 9076-9082, 2004.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, S. D. “A review on polymer-layered silicate Nanocomposites”. **Progress In Polymer Science**, 33: 1119, 2008.

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J - F.; ESPUCHE, E. Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 23, p. 2593 - 2604, 2008.

QUENTAL, A.C.; HANAMOTO L.S.; FELISBERTI, M.I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. Determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 274 - 280, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–641. 2003.

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

REIS, K. C., CANEVAROLO, S.V. Evaluation of the Structure of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite by In-Line Light Extinction and Color Measurements During Multiple Extrusions. **POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE**-2012. Volume 52, Issue 8, pages 1784–1794, August 2012

ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v.14, p. 337–346. 2003.

RODOLFO JR., ANTONIO; MEI, LUCIA H. I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, n. 1, 2009.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W.; ARAÚJO, E. M.; NEVES G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I. Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219 - 227, 2007.

RODRIGUES, T.C.; **Desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila organofílica**. 2008. 242p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.

SÁNCHEZ - VALDES, SAÚL; MÉNDEZ - NONELL, JUAN; MEDELLÍN - RODRÍGUEZ, FRANCISCO J.; RAMÍREZ - VARGAS, EDUARDO; MARTÍNEZ - COLUNGA, JUANG.; DE RAMOS VALLE, LUIS F.; MONDRAGÓN - CHAPARRO, MARGARITA; LÓPEZ - QUINTANILLA, MARIA L.; GARCÍA - SALAZAR, MARIA L. Evaluation of different amine - functionalized polyethylenes as compatibilizers for polyethylene film nanocomposites. **Polymer International**, v. 59, n. 5, p. 704 - 711, 2010.

SAMAL, S. K.; NAYAK, S. K.; MOHANTY, S. “Polypropylene nanocomposites: effect of organo-modified layered silicates on mechanical, thermal and morphological performance”. **Journal of thermoplastic composite materials**. 21:243, 2008.

SARANTÓPOULOS, C. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SHI, X.; GAN, Z. Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4852 – 4858. 2007.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 84–95. 2007.

SOUNDARARAJAH, Q. Y.; KARUNARATRE, B. S. B.; RAJAPAKSE, R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties. **Material Chemistry and Physics**, v. 113, p. 850–855. 2009.

WANG, M.; WU, P.; SENGUPTA, S. S.; CHADHARY, B.; COGEN, J. M AND LI, B. Investigation of Water Diffusion in Low-Density Polyethylene by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Two-Dimensional Correlation Analysis, **Ind. Eng. Chem. Res.** 2011, 50, 6447–6454.

WATANABE, S.; SANO, N.; NODA, I.; OZAKI, Y. Surface melting and lamella rearrangement process in linear low density polyethylene. **J. Phys. Chem. B** 2009, 113, 3385.

WEISS, J.; TAKHISTOV, P.; McCLEMENTS, D. J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**, v. 71, p. 107–116. 2006.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A; VAIA, R. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Chem. Mater.** 2001, 13, 2979-90.

ZHANG, J.; GUPTA, R. K.; , WILKIE, C. A. Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites, **Polymer** 47 (2006) 4537–4543.

ZANINI, A.E.; SANTOS I. T. Q. P.; MESQUITA, G. S.; MARTINS, R. M. S. T.; SANTOS, S. V.A.; CARVALHO A., L. H.; Embiruçu M. Seleção e Purificação de Argilas Bentoníticas para a obtenção de Nanocompósitos Poliméricos: Separação por Fluxo Cruzados. 17º CBECIMat - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

ZHONG, Y; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.84, n. 1, p. 335-342, feb. 2011.