



CAROLINA VERTÚ MARINHO DA CRUZ

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA EM
FILMES DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS DE
BLENDAS DE PEAD/PEBDL COM MONTMORILONITA
ORGANOFÍLICA**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINA VERTÚ MARINHO DA CRUZ

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE BARREIRA EM
FILMES DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS DE
BLENDAS DE PEAD/PEBDL COM MONTMORILONITA
ORGANOFÍLICA**

Orientadora: Ana Rita Morales

Co-Orientadora: Leila Peres

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na Área de Concentração de Ciências e Tecnologia de Materiais.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA CAROLINA VERTÚ MARINHO DA CRUZ E ORIENTADA PELA PROF. DR. ANA RITA MORALES.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Ana Rita Morales", is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C889e Cruz, Carolina Vertu Marinho da, 1979-
Estudo das propriedades de barreira em filmes de nanocompósitos obtidos de blendas de PEAD/PEBDL com montmorilonita organofílica / Carolina Vertu Marinho da Cruz. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Ana Rita Morales.

Coorientador: Leila Peres.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Permeabilidade. 3. Alimentos - Embalagens. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Peres, Leila, 1957-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of the barrier properties of films from nanocomposites of the blend of HDPE/LLDPE and organophilic montmorillonite.

Palavras-chave em inglês:

Nanocomposites

Permeability

Food Packaging

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

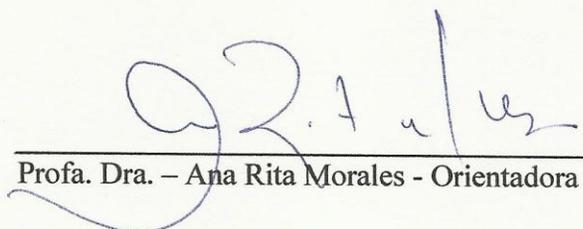
Wagner dos Santos Oliveira

Rosa Maria Vercelino Alves

Data de defesa: 22-03-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

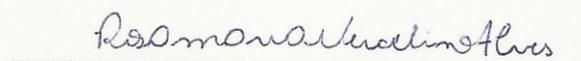
Dissertação de Mestrado defendida por Carolina Vertú Marinho da Cruz e aprovada em 22 de março de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. – Ana Rita Morales - Orientadora



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



Dra. Rosa Maria Vercelino Alves

PUBLICAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Nesta seção são listados os trabalhos resultantes desta dissertação:

Publicação em periódicos:

MORALES A. R., CRUZ C. V. M. , PERES L. , ITO E. N., Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, nº 1, p. 39-45, 2010.

Trabalhos apresentados em Congresso:

CRUZ, C. V. M., MORALES, A. R., PERES L., Estudo das propriedades de barreira em filmes contendo nanocompósitos de Montmorilonita. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008, Recife – PE.

CRUZ, C. V. M., MORALES, A. R., PERES L., Estudo das propriedades de barreira em filmes contendo nanocompósitos de Montmorilonita. In: Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química – EPEFEQ07, Campinas – SP, 2007.

Dedico esta dissertação aos meus pais, Santo e Neusa,
ao meu irmão Vinicius, às minhas orientadoras
Ana Rita e Leila, aos meus familiares
e amigos pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Ana Rita Morales e co-orientadora Leila Peres pela orientação, visão, paciência e dedicação.

Aos funcionários do departamento de Pós-Graduação da faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Aos colaboradores do CETEA pelos ensinamentos e ajuda concedida durante a realização dos testes de permeabilidade.

Aos professores da Banca Examinadora por gentilmente terem aceitado ao convite.

Agradeço aos companheiros do curso de pós-graduação do departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais da FEQ – UNICAMP.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta Tese.

RESUMO

O trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de filmes flexíveis de nanocompósitos visando aplicação na área de embalagens. Partindo-se de uma blenda típica do mercado, de polietileno de alta densidade – PEAD, com polietileno de baixa densidade linear - PEBDL, foram preparados nanocompósitos com uma argila montmorilonita organofílica comercial.

Na primeira parte experimental foi elaborado, em uma extrusora de dupla rosca, um concentrado ou *masterbatch* de argila montmorilonita com resina compatibilizante à base de polietileno de baixa densidade linear enxertado com anidrido maléico – PEBDL-AM e partir deste concentrado foram feitos filmes com uma blenda de PEAD e PEBDL com o objetivo de se obter uma estrutura esfoliada da argila na matriz polimérica. A morfologia do concentrado e dos filmes de nanocompósitos foi caracterizada por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura - MET, bem como foram avaliadas as propriedades de barreira ao gás oxigênio e vapor d'água e as propriedades mecânicas dos filmes produzidos.

A partir da análise dos resultados da primeira parte experimental, executou-se a segunda parte experimental, onde se mudaram as condições de processamento e a formulação do *masterbatch* visando uma melhor dispersão da nanocarga. Novos filmes foram preparados como o *masterbatch* e a blenda de PEAD e PEBDL e as mesmas propriedades da parte experimental I foram estudadas.

As variáveis de processamento do *masterbatch* e o teor de argila influenciaram a dispersão da argila e os resultados de permeabilidade dos filmes obtidos. O modelo de Nielsen foi aplicado para estimar a razão de aspecto e para entender o grau de esfoliação da argila.

Melhorias nas propriedades de barreira foram observadas, o que indica que os sistemas estudados mostram-se promissores para aplicações em embalagens flexíveis.

Palavras-chaves: nanocompósitos, permeabilidade ao oxigênio, permeabilidade ao vapor d'água.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the properties of a flexible film based in nanocomposites for packaging application. Assuming a typical blend of HDPE and LLDPE, nanocomposites were prepared with commercial organophilic clay.

In the first experimental part, a masterbatch was prepared from a linear low density polyethylene modified with maleic anhydride and a montmorillonite clay. The masterbatch was diluted in a blend of high density polyethylene (HDPE) with linear low density polyethylene (LLDPE) and films were extruded. The objective was to obtain nanocomposites within an exfoliated structure of the clay in the polymer matrix.

The nanocomposites morphologies were evaluated by X-ray diffraction and TEM. Besides, the properties of gas barrier to oxygen and water vapor and mechanical properties were also determined.

Analyzing the results of the first experimental part, improvement on the clay dispersion based on the processing conditions was expected and the second experimental part was held. The conditions of processing and masterbatch formulation were changed. Dilutions were also made in the blend of HDPE / LLDPE for films preparation and the same properties of the experimental I were studied.

Processing conditions and clay content affect the ability of the clay dispersion and the results of permeability. Nielsen's model was applied in order to measure the aspect ratio and to understand the clay exfoliation level.

Improvements on the barrier properties were observed and the studied systems were shown to be promising for applications in flexible packaging.

Keywords: nanocomposites, oxygen permeability, water vapor permeability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	A Indústria do Plástico	3
2.2	Blendas	4
2.3	Compósitos	5
2.4	Nanocompósitos	6
2.5	Nanoargilas	8
2.6	Poliiolefinas	10
2.7	Propriedades de Barreira	11
2.8	Teoria da Difusão	13
2.9	Modelo de permeabilidade em nanocompósitos	17
2.10	Técnicas de Caracterização	23
2.10.1	Caracterização estrutural	23
2.10.1.1	Difração de Raios-X	23
2.10.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	24
2.10.2.	Propriedades Mecânicas	25
2.10.2.1.	Ensaio mecânicos	25
2.10.3.	Propriedades de Barreira	26
2.10.3.1.	Permeabilidade ao Oxigênio.....	26
2.10.3.2.	Permeabilidade ao Vapor de Água	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1.	Materiais	29
3.1.1.	Polietileno.....	29
3.1.2.	Argila organofílica	29
3.1.3.	Compatibilizante	30
3.2.	Métodos de caracterização.....	30
3.2.1.	Difração de Raios-X.....	30
3.2.2.	Microscopia de Transmissão	31
3.2.3.	Ensaio de Resistência à Tração.....	31

3.2.4.	Propriedades Barreira.....	31
3.2.5.	Análise Termogravimétrica.....	32
3.2.6.	Propriedades óticas.....	32
3.3.	Metodologia da Parte Experimental I.....	32
3.4.	Metodologia da Parte experimental II.....	33
3.4.1.	Método de Preparação dos Nanocompósitos.....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL I.....	37
4.1.	Técnicas de Caracterização.....	37
4.1.1.	Identificação Estrutural dos nanocompósitos pela técnica de difração de raios-X.....	37
4.2.	Propriedades de Barreira.....	39
4.2.1.	Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	39
4.2.2.	Taxa de permeabilidade de vapor d'água, TPVA.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL II.....	44
5.1.	Difração de Raios-X.....	44
5.2.	Propriedades de barreira.....	46
5.2.1.	Taxa de permeabilidade de oxigênio.....	46
5.2.2.	Taxa de permeabilidade ao vapor de água.....	49
5.2.3.	Aplicação do Modelo de Nielsen aos dados de permeabilidade relativa ao oxigênio.....	52
5.2.4.	Aplicação do modelo de Nielsen aos dados de permeabilidade relativa ao vapor de água.....	54
5.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	56
5.4.	Resistência à Tração.....	59
5.5.	Propriedade ótica.....	64
6.	CONCLUSÕES.....	67
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICES.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de plástico per capita mundial (ABIPLAST, 2011).....	3
Figura 2. Nanocarga na forma esférica (LIBERMAN,2007).	6
Figura 3. Nanocarga na forma de fibras e nano-tubos (LIBERMAN,2007).	6
Figura 4. Nanocarga na forma de camadas (LIBERMAN, 2007).	7
Figura 5. Estruturas dos nanocompósitos (IBEH , HUI e SHIVAKUMAR, 2006).	7
Figura 6. Estrutura química da Montmorilonita (FILHO, 2005).....	9
Figura 7. Conformação da cadeia de um polímero adsorvido na superfície da argila.....	10
Figura 8. Demonstração de uma molécula gasosa entre as cadeias poliméricas (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001).	13
Figura 9. Processo de difusão da molécula gasosa. (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001)...	14
Figura 10. Acomodação das cadeias (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001).....	14
Figura 11. Modelo de permeabilidade proposto por Nielsen (Adaptado de UTRACKI,2004).....	19
Figura 12. Predições do modelo de Nielsen para diferentes razões de aspecto.....	21
Figura 13. Modelo morfológico bidimensional de um nanocompósito (SRIDHAR, 2006).	21
Figura 14. Modelo morfológico de plaquetas intercaladas (SRIDHAR, 2006).....	22
Figura 15. Relação $\Theta = s/w$ (SRIDHAR, 2006).	22
Figura 16. Gráfico das forças de tensão do nanocompósito (Adaptado de LEE et al, 2005).	25
Figura 17. Difractogramas de raios-X da argila Nanomer 1.44P e do compatibilizante.	37
Figura 18. Difractogramas de raios-X do branco, Nano 2 e masterbatch MB0.	38
Figura 19. Coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$ da parte experimental I.	41
Figura 20. Coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água, $P(VA)$, da parte experimental I.	43
Figura 21. Difractogramas de raios-X dos masterbatches MB1 e MB2 e da argila.	44
Figura 22. Coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$, da parte experimental II.	47
Figura 23. Coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água, $P(VA)$ da parte experimental II...	50
Figura 24. Micrografias de MET do Nano 5.	57
Figura 25. Micrografias de MET do Nano 6.	58
Figura 26. Módulo de elasticidade máxima na direção longitudinal (DL).....	60
Figura 27. Tensão máxima na direção longitudinal(DL).	61
Figura 28. Tensão de ruptura na direção longitudinal(DL).	61

Figura 29. Módulo de Elasticidade Máxima na direção transversal (DT).....	63
Figura 30. Tensão máxima na direção transversal (DT).	63
Figura 31. Tensão de ruptura na direção transversal (DT).....	64
Figura 32. Transmissão de luz (%) na faixa do visível para os filmes branco, Nano 3 e Nano 4.	65
Figura 33. Transmissão de luz (%) na faixa do visível para os filmes branco, Nano 5 e Nano 6.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fórmula Química de Argilas.	8
Tabela 2. Propriedades dos polietilenos utilizados.....	29
Tabela 3. Propriedades da Argila Nanomer® 1.44P	30
Tabela 4. Propriedades do compatibilizante.....	30
Tabela 5. Concentrações em massa (%) das amostras:	33
Tabela 6. Composições em massa (%) das amostras.....	35
Tabela 7. Condições de processamento para os Masterbatches nas partes experimentais I e II. ...	36
Tabela 8. Espaçamentos basais d(001).	38
Tabela 9. Resultados de TPO ₂ e P(O ₂) da parte experimental I.	40
Tabela 10. Resultados TPVA e P(VA) da parte experimental I.....	41
Tabela 11. Espaçamentos basais d(001) para os masterbatches e para a argila.	45
Tabela 12. Resultados de TPO ₂ e P(O ₂) da parte experimental II.	47
Tabela 13. Valores de P(O ₂) para todos os nanocompósitos.....	48
Tabela 14. Resultados de TPVA e de P(VA), da parte experimental II.....	49
Tabela 15. Valores de P(VA) para todos os nanocompósitos.	51
Tabela 16. Valores de razão de aspecto, α , a partir do Modelo de Nielsen para a permeabilidade relativa ao oxigênio.....	54
Tabela 17. Valores de razão de aspecto, α , a partir do Modelo de Nielsen para a permeabilidade relativa ao vapor d'água.	55
Tabela 18. Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal à da extrusão (DL).	59
Tabela 19. Resultados dos ensaios de tração na direção transversal à da extrusão (DT).	62

NOMENCLATURAS

PEs: Polietilenos

EVA: Etileno Acetato de Vinila

EAA: Etileno Ácido Acrílico

EEA: Etileno Etil Acrilato

EMA: Etileno Metacrilato

PEAD: Polietileno de Alta Densidade

PEBDL: Polietileno De Baixa Densidade Linear

PE-g-AM: Polietileno enxertado com Anidrido Maléico

TPO₂: Taxa de permeabilidade ao Oxigênio

TPVA: Taxa de permeabilidade ao Vapor de Água

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória

TGA: Análise Termogravimétrica

P(O₂): Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

P(VA): Permeabilidade ao vapor de água

α : Razão de aspecto

ϕ : Fração volumétrica

P: Permeabilidade

C: Concentração

p: Pressão

D: Coeficiente de Difusão

S: solubilidade

τ : Tortuosidade

l : Espessura

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O setor de embalagens no Brasil responde por 53% do mercado de plástico, com filmes flexíveis e laminados (42%) e embalagens rígidas com 11%. Essa demanda é devido às características intrínsecas dos plásticos que proporcionam flexibilidade, facilidade de processamento, leveza, entre outros atributos.

Nos dias atuais os consumidores precisam de embalagens adequadas para ao seu cotidiano. Assim existe uma necessidade de se desenvolver embalagens que preservem a estrutura química, física e organoléptica dos alimentos, além disso, com a falta de tempo dos consumidores as embalagens têm que ser portáteis e fáceis de manusear e abrir.

O Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) vem se destacando no setor de embalagens por ser uma resina com preço inferior e com algumas propriedades que melhoram o desempenho da embalagem. Hoje em dia o PEBDL está sendo combinado em blendas ou no processo de co-extrusão para a produção de embalagens, ressaltando as propriedades adequadas de cada resina componente, para o processo de fabricação (aumento de produtividade, estabilidade, redução do peso) e para a aplicação a que se destina a embalagem (propriedade de barreira, mecânica, selabilidade, etc).

No desenvolvimento de embalagens flexíveis, os materiais utilizados devem ser escolhidos por inúmeros fatores:

- número de camadas que compõe a estrutura (filmes mono ou multicamadas);
- tipo de material utilizado na estrutura: plásticos, folha de alumínio, filmes metalizados, papel;
- tipo de resina plástica utilizada em cada camada: estrutura química, estrutura molecular, composição em aditivos, composição de blendas poliméricas (mistura mecânica de duas ou mais resinas), etc.;
- e processo de obtenção do filme, por extrusão ou co-extrusão, com estiramento ou não, com termo estabilização ou não, tipo de laminação, presença de revestimento, etc.

Com tantas possibilidades é possível construir estruturas de embalagens flexíveis específicas para cada aplicação, tendo em vista o nível de proteção exigido pelo produto a ser acondicionado, o desempenho esperado na máquina de acondicionamento e a resistência necessária às solicitações do sistema de distribuição (SARANTOPOULOS *et al.*, 2002).

Pesquisas de materiais nanocompósitos poliméricos têm atraído a atenção devido à melhoria de inúmeras propriedades aumentando conseqüentemente sua aplicação em diversos setores industriais, por exemplo, nas indústrias automotivas, em tanques de combustíveis e em painéis; na área de construção civil, no desenvolvimento de estruturas e materiais usados na construção; no campo aeroespacial, com a implantação de painéis retardantes de chama e com componentes de alto desempenho; na indústria eletro eletrônica, em componentes elétricos e circuito impressos e na indústria de alimentos com o desenvolvimento de embalagens.

Nos nanocompósitos a interação das nanopartículas com as moléculas dos polímeros ocorre em escala molecular e a área superficial onde ocorrem estas interações é extremamente maior do que a de materiais de dimensões convencionais e tais fatores podem determinar uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas, de barreira, óticas e térmicas das embalagens.

Os nanocompósitos conseguem essa melhoria significativa com apenas 2 a 10% de carga (argila) enquanto que os compósitos tradicionais precisariam para este efeito de uma quantidade muito superior de carga. Essa vantagem é importante para aplicação em setores aeroespaciais e militares.

Diante desse panorama o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos à base de polietileno, que é o material mais utilizado na indústria de embalagem, com a argila montmorilonita organofílica, e com isto obter-se uma alternativa de embalagem econômica e que também apresente um alto desempenho.

Outra abordagem do trabalho foi estudar as propriedades morfológicas, mecânicas, óticas e de barreira dos nanocompósitos com relação à matriz polimérica pura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Indústria do Plástico

A indústria de embalagens em nível mundial vem crescendo a cada ano. Com a melhora do poder aquisitivo da população o setor de alimentos vem se expandido e com isso as empresas estão mais rigorosas nas especificações das embalagens.

Além das embalagens outros segmentos da economia conduzem uma forte demanda pela produção de plásticos. Segundo o relatório da Associação Brasileira de Indústria Plástica – ABIPLAST perfil 2011, a produção mundial de plásticos foi de 265 milhões de toneladas.

A figura 1 representa o consumo per capita de produtos plásticos em Kg/hab.

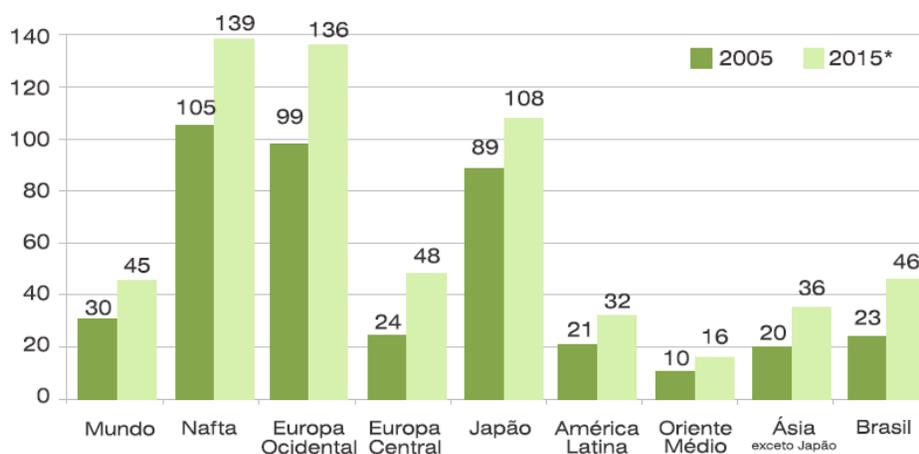


Figura 1. Consumo de plástico per capita mundial (ABIPLAST, 2011).

O consumo per capita de resina termoplástica no Brasil mostra que este mercado está em expansão. Nos Estados Unidos o consumo per capita gira em torno de 100 kg, na França o consumo gira em torno de 60 kg e na Argentina cerca de 30 kg por habitante (ABIQUIM, Resinas Termoplásticas, 2009).

2.2 Blendas

As blendas poliméricas são materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles (PESSAN e HAGE, 2002).

O processo de desenvolvimento de blendas poliméricas se resume na obtenção da homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero em outro conseguido através de equipamentos normais de misturas, tais como: *Dry blenders*, extrusoras, calandras, etc.

No desenvolvimento da blenda devem ser considerados os seguintes fatores: a miscibilidade, o grau de dispersão e a compatibilidade entre os componentes. Tais fatores estão associados às estruturas químicas dos componentes. Porém, além disso, é necessário conhecer as condições de processamento, ou seja, a temperatura, a velocidade da rosca, o projeto do equipamento e a composição adequada.

Para a formação das blendas poliméricas, cada componente participante tem sua temperatura ideal de processamento. Quando os polímeros são misturados, uma temperatura em comum tem que ser escolhida para ocorrer um alto grau de dispersão de um polímero no outro, porém quando os polímeros apresentam faixas de temperatura de processamento muito estreitas fica complicado determinar a temperatura ótima de processamento.

Já a velocidade de processamento está diretamente relacionada ao cisalhamento ocorrido no equipamento, e dependendo do equipamento a mistura nele ocorrida vai limitar o grau de dispersão do material.

O projeto do equipamento é um parâmetro importante na obtenção da blenda, principalmente a configuração da rosca para a incorporação dos componentes na extrusora. Algumas vezes é necessário projetar uma rosca especial para determinadas blendas poliméricas.

E, para uma formulação adequada pode-se adicionar componentes como lubrificantes e estabilizantes que estejam numa composição pré determinada.

Portanto, as condições de mistura de uma blenda estão relacionadas com o grau de dispersão e com as propriedades desejadas do produto final.

2.3 Compósitos

Os Compósitos são definidos como uma mistura heterogênea de dois ou mais componentes com características diferenciadas entre si. Tipicamente, as fases apresentam ocorrências distinguíveis a olho nu, mas o compósito pode ser considerado como um sistema homogêneo com propriedades mecânicas e físicas superiores às de cada componente individual.

Um compósito é formado por um componente estrutural ou reforço e por uma matriz. O reforço é um componente descontínuo que tem como função proporcionar resistência ao esforço, enquanto a matriz é o componente contínuo que age como meio para transferência desse esforço (PAIVA apud MANO e MENDES, 1999).

As dimensões de uma das fases de um compósito são muito pequenas, variando entre 10 nm a poucos micrometros. Devido a isso, o compósito tem propriedades melhores do que o material isolado. Quando a escala micro-estrutural está na faixa de nanômetros refere-se ao material como nanocompósito.

Os compósitos são materiais conhecidos há décadas e agentes de reforço como metais, cerâmicas e fibras de vidro vêm sendo adicionados aos polímeros com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e, em alguns casos, reduzir custos.

Há décadas, teorias vêm sendo desenvolvidas para prever as propriedades de um material compósito baseadas nas propriedades dos componentes puros e da morfologia. No entanto, embora o objetivo seja avaliar o desempenho do compósito para um conjunto de componentes, estas teorias simplesmente servem como rota para a avaliação da contribuição individual de cada componente, como o módulo da matriz e da carga, fração volumétrica, relação de aspecto, orientação da carga, etc (PAIVA, 2005).

Os compósitos podem conter interações e materiais largamente diferentes, o que possibilita a geração de materiais com propriedades especiais e controladas. Suas principais limitações estão relacionadas ao custo, ao desafio de reciclagem e à moldagem. No entanto, essas limitações são frequentemente compensadas por ganhos no desempenho do material.

2.4 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, que começaram a ser estudados na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota, que desenvolveu nanocompósitos de poliamida e argila. Nesses sistemas, uma carga, geralmente uma argila, está dispersa em pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica numa matriz polimérica (BOURBIGOT, DEVAUX e FLAMBARD, 2002).

Os nanocompósitos podem ser distinguidos de acordo com as dimensões das nanocargas.

As nanopartículas regulares - como, por exemplo, as partículas esféricas (Figura 2)- produzem nanocompósitos altamente transparentes. Neste conjunto encontram-se as sílicas, a alumina, o óxido de titânio, etc.

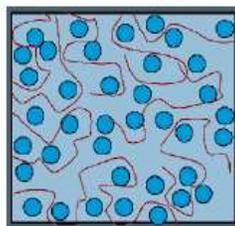


Figura 2. Nanocarga na forma esférica (LIBERMAN,2007).

Existe um grande número de produtos que contêm as nanofibras e os nano-tubos (Figura 3). Essas partículas possuem duas dimensões em escala nanométrica e a terceira em escala maior, formando estruturas alongadas. Esses podem ser de carbono e metálicos naturais, cujo principal interesse é a aplicação elétrica. Este material pode apresentar uma condutividade elétrica significativa, com pequena fração volumétrica, maior que a de materiais convencionais.

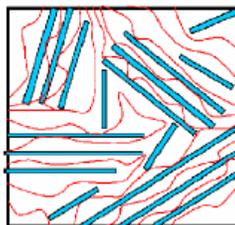


Figura 3. Nanocarga na forma de fibras e nano-tubos (LIBERMAN,2007).

Há também as nanopartículas lamelares (Figura 4) como as das argilas, que têm forma de lâmina ou nanocamadas, com espessuras que variam de um a poucos nanômetros, mas com comprimento de centenas a milhares de nanômetros.

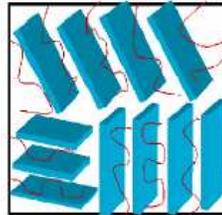


Figura 4. Nanocarga na forma de camadas (LIBERMAN, 2007).

O principal interesse comercial está nessas nanopartículas lamelares, pois podem ser obtidas de matérias primas não muito caras. Afinal, a combinação da forma com a área superficial já fornece algum efeito mesmo com pouca quantidade (abaixo de 10%) (ROTHON e ARMITT, 2003).

Devido à dimensão nanométrica, esses materiais conferem ao sistema, propriedades mecânicas, térmicas e de barreira superiores às de um compósito convencional.

As estruturas adquiridas pelos nanocompósitos dependem da natureza dos componentes usados: polímero, tipo de argila e também do método de preparação empregado.

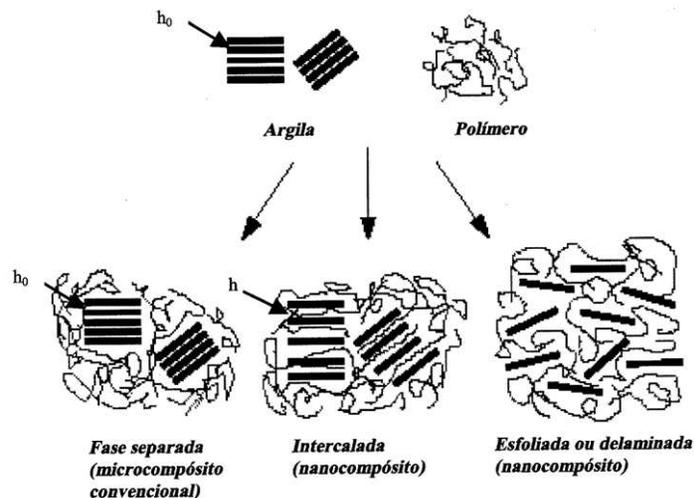


Figura 5. Estruturas dos nanocompósitos (IBEH , HUI e SHIVAKUMAR, 2006).

Na figura 5, a estrutura esfoliada garante a distribuição da argila no polímero, pois as lamelas individuais da argila encontram-se dispersas na matriz polimérica, melhorando assim as propriedades do material.

2.5 Nanoargilas

Desde que o grupo de pesquisa da Toyota lançou o nanocompósito de argila e poliamida (BOURBIGOT, DEVAUX e FLAMBARD, 2002), pesquisadores têm estudado as nanoargilas com o interesse de melhorar as propriedades físicas e químicas dos nanocompósitos. A boa dispersão de agentes de reforço de escala nanométrica confere essas melhores propriedades.

As argilas sintéticas e argilas naturais como a montmorilonita, saponita, hectorita são amplamente usadas como agente de reforço nos polímeros. Suas fórmulas químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Fórmula Química de Argilas.

ARGILA	FÓRMULA QUÍMICA
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M= cátion trocável; x = grau de substituição isomórfica, entre 0,5 e 1,3.

Fonte: PAIVA, 2005 apud SANTOS, 1989

As argilas minerais são compostas de camadas de silicato com 1nm de espessura e 100 – 300 nm de dimensão lateral.

De todas as argilas, a montmorilonita é a mais comumente usada e tem origem na erosão da cinza vulcânica; na sua forma original, é denominada bentonita. Apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para a preparação da nanocarga.

A montmorilonita é um tipo de silicato que naturalmente tem sua estrutura em camadas empilhadas uma sobre a outra; essas camadas são mantidas nesta conformação pelas forças de Van der Waals existentes entre as galerias. Os cátions existentes são divididos entre as camadas vizinhas que mantêm uma estrutura segura e muito firme. (IBEH et al. 2006)

A Figura 6 representa a Montmorilonita que é um aluminossilicato do tipo 2:1, ou seja, sua estrutura cristalina apresenta uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica, que por um processo de substituições de troca catiônica requer cátions para compensar as cargas negativas das extremidades de suas camadas (FILHO, GOMES e LUCAS, 2005).

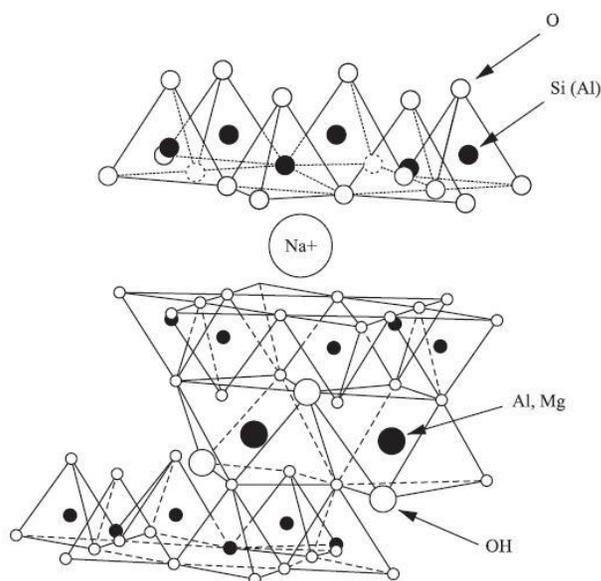


Figura 6. Estrutura química da Montmorilonita (FILHO, 2005).

A montmorilonita natural tem elevada razão de aspecto (relação da espessura das camadas e as demais dimensões de comprimento e largura) e boa capacidade de delaminação (separação das camadas da argila). Suas partículas têm resistência a solventes, às temperaturas empregadas na polimerização e à temperatura e ao atrito do processo de extrusão. Estes fatores levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada.

Como a montmorilonita é naturalmente hidrofílica isto dificulta sua mistura com matrizes poliméricas. Então estas argilas devem ser tratadas antes de serem usadas em nanocompósitos de PE e PP. Para que isso ocorra é necessário outro componente, um sal que consiga abrir os espaços interlamelares e também que consiga levar o polímero até a superfície da argila.

A montmorilonita tem a capacidade de trocar seus cátions com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos e inorgânicos. Quando a troca é feita em soluções de cátions

orgânicos, a montmorilonita é chamada de montmorilonita organofílica. No caso dos cátions orgânicos trocados serem pequenos (tetrametilamônio), geram-se superfícies apolares relativamente rígidas, que podem remover solutos não iônicos. E quando os cátions orgânicos são maiores (hexadecil-trietilamônio), eles são adsorvidos na argila gerando um meio orgânico através da aglomeração de suas cadeias flexíveis (FILHO, GOMES e LUCAS, 2005).

A Figura 7 representa um policátion em contato com a superfície da argila.

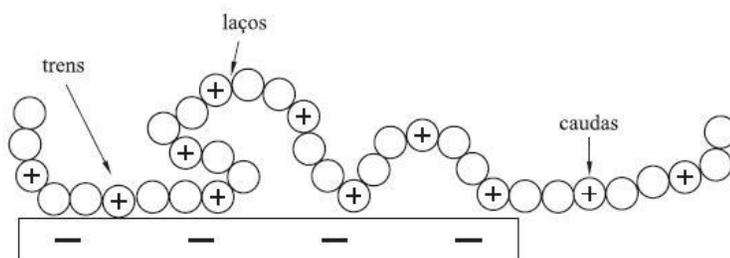


Figura 7. Conformação da cadeia de um policátion adsorvido na superfície da argila

(FILHO, 2005).

Quando um policátion é adicionado à superfície de uma argila, o contato entre eles acontece de forma que a configuração de cadeia polimérica adquire vários segmentos chamados de “trens” quando em contato íntimo com a superfície, alternada por “laços” e produzindo “caudas” nas extremidades da cadeia (FILHO, 2005).

2.6 Poliolefinas

Segundo Gordon (2005) o polietileno de baixa densidade foi o precursor da família das poliolefinas, e foi obtido acidentalmente durante uma experiência na ICI, (Imperial Chemical Industrial Ltd.), em 1939; sendo esta a pioneira na produção comercial do PEBD, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, a altas temperaturas e pressões muito elevadas.

Aproximadamente 20 anos depois, foram surgindo inovações nas famílias das poliolefinas. Assim, em 1955 foi produzido pela primeira vez o polietileno de alta densidade – PEAD com os catalisadores organometálicos de Ziegler-Natta, empregando o processo de

polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e pressões mais próximas à pressão atmosférica.

A estrutura básica do polietileno é $(-\text{CH}_2-)_n$, com ramificações, ou cadeias laterais em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material.

Os polietilenos podem ser lineares (PEAD) ou ramificados (PEBD), homo ou copolímeros. Copolímeros de PE podem ter como comonômeros apolares alcenos como o propeno, buteno, hexeno ou octeno; ou como comonômeros polares o acetato de vinila (EVA), o ácido acrílico (EAA), o etil acrilato (EEA), o metacrilato (EMA), ou o álcool vinílico (EVOH), etc.

Os polietilenos de baixa densidade linear foram primeiramente produzidos em solução em 1960, porém só foram comercializados em 1977. O termo linear no PEBDL é usado para indicar a ausência de ramificações de cadeias longas. Devido à linearidade das moléculas, o PEBDL aparenta ser mais cristalino, denso, porém menos transparente; apresenta maior resistência à tração, resistência à perfuração e alongamento que o PEBD.

As vantagens do PEBDL em relação ao PEBD são as melhorias nas resistências química e mecânica, no desempenho a altas e baixas temperaturas; maior brilho e melhores propriedades selantes.

O PEBDL geralmente tem uma densidade de aproximadamente $0,920 \text{ g/cm}^3$ quando o buteno é usado como monômero. As propriedades superiores do PEBDL têm permitido novas aplicações para o polietileno, inclusive na substituição do PEBD e PEAD em alguns casos. O PEBDL é freqüentemente usado em blendas com PEBD (GORDON, 2005).

2.7 Propriedades de Barreira

As características de barreira de uma embalagem estão intimamente relacionadas à estabilidade química, física, sensorial, microbiológica e biológica dos produtos. Por exemplo: o contato do oxigênio com alguns produtos pode causar uma série de alterações indesejáveis, como a rancificação de óleos e gorduras presentes nos alimentos, produzindo aromas desagradáveis. Além disso, o oxigênio pode oxidar a vitamina C, reduzindo o valor nutricional dos alimentos e também pode oxidar alguns pigmentos e compostos aromáticos, alterando a coloração, aroma e

sabor dos alimentos. Logo, uma embalagem com boa barreira ao gás oxigênio pode aumentar a vida útil de alguns produtos sensíveis a esse gás.

Por outro lado, o contato com o oxigênio pode ser importante para outros alimentos. As carnes frescas precisam do oxigênio para preservar a coloração; portanto, devem ser acondicionadas em embalagens de altíssima permeabilidade ao oxigênio ou então em embalagens de alta barreira aos gases, onde se utiliza uma atmosfera modificada com alta tensão de oxigênio. Para as frutas e hortaliças que dependem do oxigênio para conservar o metabolismo, a embalagem deve ser projetada para manter uma atmosfera otimizada de baixa concentração de oxigênio e alta concentração de gás carbônico, para reduzir a taxa de respiração e, assim, manter o frescor dos vegetais, aumentando a sua vida útil.

Vários produtos são suscetíveis à deterioração devido ao ganho de umidade, como os alimentos desidratados, medicamentos em pó, mistura de produtos para sopas, sucos, etc. Detergentes em pó que empedram e aglomeram; os biscoitos, nozes e rações animais que perdem a crocância quando absorvem umidade. Porém, em alguns alimentos como carnes, queijos, produtos congelados, frutas e hortaliças, a perda de umidade tem que ser evitada, pois provoca perda de peso ressecamento, alterações de cor e de textura (SARANTOPOULOS *et al.*, 2002).

A barreira a gases é avaliada em termos de taxa de permeabilidade a gases, ou seja, pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material de embalagem por unidade de tempo, à determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás-teste e à determinada umidade relativa (SARANTOPOULOS *et al.*, 2002).

Existem dois processos pelos quais gases e vapores passam através das embalagens plásticas:

- Fluxo através de uma descontinuidade do material, como microporos, microfuros e fraturas, através dos quais os gases e vapores fluem livremente;
- Permeação ou efeito solubilização-difusão;

A engenharia das embalagens plásticas visa a otimização das propriedades de barreira necessárias a cada produto, levando em consideração a composição do produto, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e a durabilidade desejada.

Comparados aos polímeros puros, os nancompósitos em termos de propriedade de barreira, reduzem o coeficiente de difusão simplesmente pelo aumento do trajeto em que a molécula em difusão terá que percorrer (GOPAKUMAR *et al.*, 2002).

2.8 Teoria da Difusão

A teoria matemática da difusão de substâncias isotrópicas é baseada em hipóteses em que a taxa de transferência da substância difundida através de uma seção unitária de área é proporcional ao gradiente de concentração medido nesta seção. Isto é:

$$F = - D (\delta C / \delta x) \quad (1)$$

Onde F é a taxa de transferência por unidade de área da seção determinada, C é a concentração da substância difundida, x é o espaço co-ordenado medido na seção e D é o coeficiente de difusão (CRANK e PARK, 1968).

O estudo da difusão das moléculas gasosas numa barreira polimérica foi descrito por Thomas Graham por volta de 1866. Esse processo foi pensado em três etapas:

1. Adsorção e solubilização do permeante (molécula gasosa) na superfície;
2. Difusão do permeante através do material (polímero);
3. Dessorção e evaporação do permeante na outra face do material.

A este processo denominou-se mecanismo de Sorção – Difusão. Nesse mecanismo, o polímero atua como um solvente homogêneo e a molécula de gás será a amostra que se dissolverá numa concentração definida e determinada por vários fatores: temperatura, natureza do polímero e natureza da molécula gasosa.

Esse tipo de mecanismo assegura a solubilidade de molécula gasosa ou vapor d'água na matriz polimérica devido às pequenas interações entre o polímero e as moléculas gasosas. Já com vapores orgânicos, pode ocorrer algum tipo de interação em que o fator determinante será a natureza química do polímero juntamente com a natureza química do vapor orgânico.

A difusão ou passagem da molécula gasosa no filme polimérico é caracterizada por um transporte difusivo através dos espaços intermoleculares (volume livre) que existem no polímero.

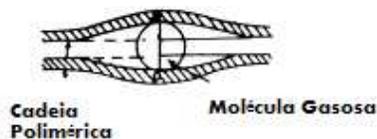


Figura 8. Demonstração de uma molécula gasosa entre as cadeias poliméricas (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001).

A difusão de simples moléculas gasosas como o gás hidrogênio, o gás nitrogênio, o argônio e o gás carbônico em certos polímeros, ou até mesmo vapor d'água em polímeros hidrofóbicos, envolvem um mecanismo molecular, mostrado nas Figuras 8, 9 e 10.

Quando a movimentação das moléculas gasosas através do filme polimérico é maior do que a movimentação dos próprios segmentos poliméricos, a difusão ocorre nos pequenos espaços livres devido à ausência de interação termodinâmica entre a molécula e o polímero. Sendo assim, a oscilação rotacional de somente duas unidades repetitivas deverá ser suficiente para a molécula gasosa dar um pulso termodinâmico e parar numa posição vizinha.

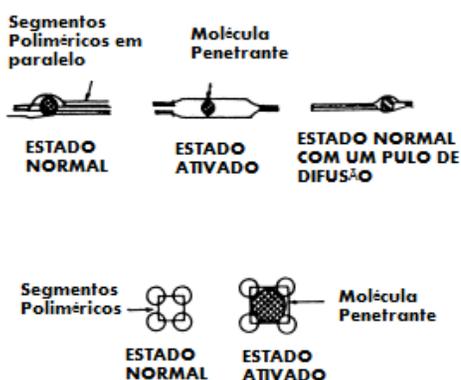


Figura 9. Processo de difusão da moléculas gasosa. (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001).



Figura 10. Acomodação das cadeias (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001).

Se uma molécula que for penetrar tiver um tamanho comparativo ou for maior que uma unidade monomérica de um polímero, necessitará para a sua difusão um movimento cooperativo, isto é, um movimento micro-Browniano de várias unidades repetitivas, ou segmentos poliméricos. Tais moléculas de tamanho apropriado incluem os vapores orgânicos, os quais podem ser solventes ou aditivos em polímeros.

A sorção e difusão de vapores orgânicos nos polímeros exibem diferentes comportamentos em regiões acima e abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg). Nesse sentido, pode-se dizer que a permeação acima da Tg é mais facilitada que abaixo da Tg, a qual se classifica como excessivamente complexa (CRANK e PARK, 1968).

Sabe-se que no mecanismo de Sorção-Difusão, a difusão envolve o transporte da molécula que permeia através de regiões não-cristalinas dos polímeros, onde ocorre a movimentação dos segmentos poliméricos promovendo a criação dos espaços intermoleculares.

O processo de permeação, que envolve a sorção e a difusão, depende no caso da sorção, da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças intermoleculares entre o permeante e as moléculas do polímero irão determinar a quantidade de permeante que irá dissolver. A primeira e a terceira etapas do mecanismo de Sorção-Difusão são, portanto dependentes da solubilidade do permeante. Já a velocidade do processo de permeação é determinada pela segunda etapa do mecanismo, a difusão. A velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do permeante através do material.

A segunda etapa do processo de permeação, ou seja, o processo de difusão do permeante é descrita pela primeira e segunda lei de Fick.

Derivando-se a primeira lei de Fick mostrada na equação (1) e aplicando-se $(\delta C/\delta t = \delta(-F)/\delta X)$, obtém-se a segunda lei, mostrada na equação (2).

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2)$$

A primeira lei de Fick descreve a difusão de um gás ou vapor através de um polímero no estado estacionário; a segunda lei, que é uma derivada da primeira, descreve a difusão em um estado não-estacionário. Neste caso, o gradiente de concentração é uma função do tempo. A constante de proporcionalidade (D) representa o coeficiente de difusão e é característica do sistema polímero-permeante (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002 apud AMINI e MOROW, 1979; ASHLEY, 1986).

Sabendo que F é a taxa de transferência de um dado permeante por unidade de área em um determinado tempo, então a primeira lei de Fick pode ser reescrita como:

$$\frac{dq}{dt} \cdot \frac{l}{A} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

Onde

dq/dt = taxa de escoamento do permeante

A = área permeada por toda a seção

D = coeficiente de difusão

dC/dx = gradiente de concentração ao longo de uma camada de espessura infinitesimal

Tomando-se um material polimérico de espessura L e assumindo que D seja independente da concentração, a equação (3) configura-se como:

$$\frac{dq}{dt} \cdot \frac{L}{A} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (4)$$

Na qual:

C_1 e C_2 são as concentrações nas duas superfícies ($C_1 > C_2$) do polímero.

Se a pressão parcial do permeante (p) for diretamente proporcional ao seu gradiente de concentração (C) na superfície do polímero, então a lei de Henry, dada pela equação (5), é obedecida.

$$C = S \cdot p \quad (5)$$

S é uma constante de proporcionalidade que referencia a solubilidade do permeante no sistema, sendo também denominado coeficiente de solubilidade. Rearranjando as equações (4) e (5), obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = A \cdot D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{L} \quad (6)$$

A equação (6) descreve a permeação de gases e vapores em polímeros no estado estacionário a uma temperatura constante. O produto D.S é conhecido como coeficiente de permeabilidade (P). Assim, se os dois coeficientes forem conhecidos, o terceiro pode ser obtido por:

$$P = D \cdot S \quad (7)$$

As determinações do coeficiente de permeabilidade devem ser feitas, impreterivelmente, depois que se estabeleça o estado estacionário de transferência de gases ou vapores. Este estado é atingido quando iguais quantidades de permeante chegam ao polímero e saem dele.

O valor do coeficiente de difusão pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como O₂, N₂ e CO₂, devido às fracas interações envolvidas entre essas moléculas e o polímero (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002 apud AMINI e MOROW, 1979; ASHLEY, 1986).

O mesmo nem sempre acontece com o vapor d'água e os vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero fazendo com que o coeficiente de difusão dependa da concentração do permeante no polímero.

2.9 Modelo de permeabilidade em nanocompósitos

Os nanocompósitos têm uma tendência a apresentar melhores propriedades que os polímeros puros. Em termos de propriedade de barreira a presença de camadas de argila dispersas reduzem o coeficiente de difusão simplesmente por aumentar o caminho que a molécula em difusão irá percorrer.

O mecanismo de transporte de massa de gases permeando em um nanocompósito é semelhante ao de um polímero semicristalino. Na maior parte dos tratamentos teóricos, os nanocompósitos são considerados como um composto formado por uma fase permeável (matriz polimérica, na sua porção amorfa) onde as camadas de nanoargilas (fase não-permeável) ficam dispersas. Existem três principais fatores que influenciam a permeabilidade de um nanocompósito: a fração volumétrica das nanoargilas, sua orientação relativa à direção da difusão e sua razão de aspecto (CHOUDALAKIS e GOTSIS, 2009).

Segundo Crank e Park (1968) a difusão em um meio heterogêneo ou bifásico é dependente das propriedades, das quantidades, formas, tamanhos, distribuição do tamanho individual das fases e da orientação da fase dispersa.

Crank (1968) estudou a difusão em dois tipos de meios heterogêneos: (i) laminados, onde as camadas com diferentes propriedades são prensadas juntas e (ii) compostos particulados onde discretas partículas estão dispersas em uma fase contínua.

Embora não exista explicitamente na literatura uma definição sobre a resistência à transferência de massa, muitos autores estudaram o processo de difusão e desenvolveram uma extensa teoria relacionando as mudanças da difusão em função da quantidade de carga e em relação à razão de aspecto (relação entre as dimensões características, por exemplo, largura/espessura) dessas cargas (SRIDHAR, GUPTA e BHARDWAJ, 1988).

Quantitativamente, há uma redução da difusão e por consequência da permeabilidade de uma molécula em um polímero que esteja carregado com partículas. Isso é um problema de importância fundamental e prática.

Diversos modelos têm sido desenvolvidos para descrever a transferência de massa dentro dos nanocompósitos. A maioria dos modelos presumem que as plaquetas ou lamelas têm forma regular e uniforme e se apresentam espacialmente numa disposição regular na matriz. Geralmente, a disposição das plaquetas é paralela entre si, apresentando um ângulo (idealmente igual a 90°) em relação à direção principal de difusão das moléculas do gás.

Uma das primeiras tentativas em descrever a permeabilidade nas membranas, onde a segunda fase está dispersa em um arranjo regular, foi feita por Barrer e Petropoulos em 1961. Estes autores calcularam a difusão através de um arranjo regular de paralelepípedos de uma segunda fase dispersa em uma matriz com um diferente coeficiente de difusão. Quando esta abordagem é aplicada no caso de dispersão de placas finas impermeáveis, a mudança da permeabilidade mostra-se proporcional à fração da secção transversal disponível para que a molécula em difusão possa seguir a frente e dependente da tortuosidade do caminho (CHOUDALAKIS e GOTSIS, 2009).

Conforme citado por CHOUDALAKIS e GOTSIS em 2009, Nielsen em 1967 propôs um modelo simples para estudar a difusão através de um arranjo regular de plaquetas. A Figura 11 esquematiza o modelo de Nielsen para um nanocompósito, ou seja, um arranjo regular de camadas paralelas de nanopartículas retangulares com largura, L , e espessura, W , uniformemente dispersas e orientadas perpendicularmente à direção principal da difusão.



Figura 11. Modelo de permeabilidade proposto por Nielsen (Adaptado de UTRACKI,2004).

Para o nanocompósito, Nielsen postulou que o coeficiente de solubilidade fosse dado pela equação (8):

$$S = S_0(1 - \phi) \quad (8)$$

na qual S_0 é o coeficiente de solubilidade do polímero puro e ϕ é a fração volumétrica das nanocamadas que estão dispersas na matriz. Neste modelo a solubilidade é independente das características morfológicas das fases.

As nanocamadas agem como barreiras impermeáveis para a difusão das moléculas, forçando-as a seguir por caminhos mais longos e tortuosos, através do nanocompósito. Portanto, o coeficiente de difusão D é influenciado pela tortuosidade, τ , de acordo com a equação (9).

$$D = D_0 / \tau \quad (9)$$

na qual D_0 , é o coeficiente de difusão da matriz e o fator τ depende da razão de aspecto, da forma e da orientação das nanoplaquetas, sendo definido como:

$$\tau = l' / l \quad (10)$$

na qual l' é a distância que molécula deve percorrer para difundir-se através da membrana e l é a espessura da membrana.

Aplicando a equação (7) para o nanocompósito obtem-se:

$$P_{\text{nanocompósito}} = D.S = (D_0/\tau).S \quad (11)$$

Aplicando a equação (7) para o polímero puro obtém-se:

$$P_{matriz} = D_0 \cdot S_0 = D_0 \cdot S / (1 - \phi) \quad (12)$$

Portanto a relação entre $P_{nanocompósito}$ e P_{matriz} da origem a equação (13), que representa a permeabilidade relativa entre o nanocompósito e a matriz polimérica.

$$\frac{P_{nanocompósito}}{P_{matriz}} = \frac{1 - \phi}{\tau} \quad (13)$$

A distância de difusão l' é estimada da seguinte forma: cada nanoplaqueta contribui como um aumento na distância de difusão na média de $L/2$. Se $\langle N \rangle$ é o número médio de nanoplaquetas que o permeante encontra então a distância de difusão através da membrana, será:

$$l' = l + \langle N \rangle L/2 \quad (14)$$

Já que $\langle N \rangle = l \cdot \phi / W$, o fator tortuosidade τ é dado por:

$$\tau = 1 + \frac{L \cdot \phi}{2W} \quad (15)$$

Então, rearranjando equação 13 otem-se:

$$\frac{P_{nanocompósito}}{P_{matriz}} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\alpha \phi}{2}} \quad (16)$$

onde $\alpha = L/W$ é a razão de aspecto das nanocargas. A equação 16 prediz que o coeficiente de permeabilidade do nanocompósito diminui com o aumento de ϕ e α . Para o ϕ , entretanto, o limite prático de validade para este comportamento é $\phi \leq 10\%$, porque as nanopartículas têm uma tendência a se agregar, o que aumenta com ϕ .

As predições de coeficiente de permeabilidade deste modelo para diferentes valores de razão aspecto, α , estão mostradas na Figura 12.

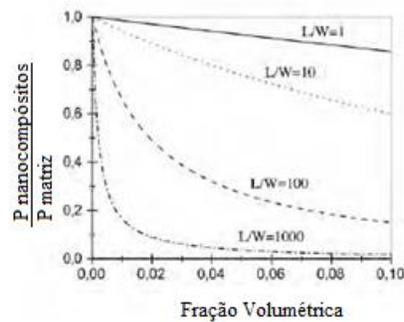


Figura 12. Predições do modelo de Nielsen para diferentes razões de aspecto (CHOUDALAKIS, 2009).

Lape *et al.*, (2004) consideraram nanopartículas retangulares com a mesma razão de aspecto arranjadas aleatoriamente, mas paralelas entre si e perpendiculares na direção da difusão. E chegou a uma expressão onde a permeabilidade da membrana reforçada com as nanocamadas é reduzida pelo produto da área reduzida e pelo aumento do caminho percorrido.

SRIDHAR, GUPTA e BHARDWAJ (2006) tentaram determinar a melhor configuração necessária para que as nanocamadas minimizassem a difusividade. Eles consideraram a situação física da Figura 13, onde a transferência de massa é positiva na direção z que contém um grande número de flocos ou nanotiras regulares que estão dispostas transversalmente na membrana. Apenas três camadas de flocos são mostradas embora o número total de camadas seja grande.

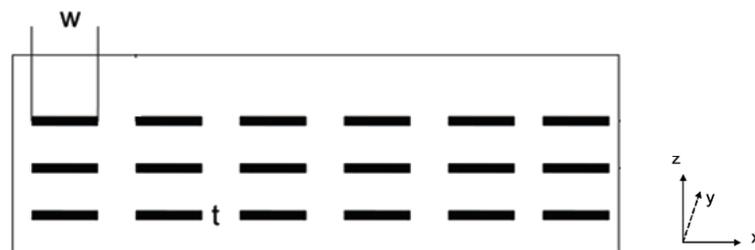


Figura 13. Modelo morfológico bidimensional de um nanocompósito (SRIDHAR, 2006).

Na vista frontal (plano xz) cada floco tem uma espessura t e uma largura W . Então no plano xy cada floco terá uma área W^2 . O coeficiente de difusão é reduzido pela presença de uma plaqueta, entretanto, a redução é menor se as plaquetas estiverem arranjadas uma abaixo da outra, onde cada nanotira ficará completamente sobreposta a outra abaixo dela.

O coeficiente de difusão reduzir-se-á mais quando as plaquetas estiverem escalonadas na direção x , conforme mostra a Figura 14.

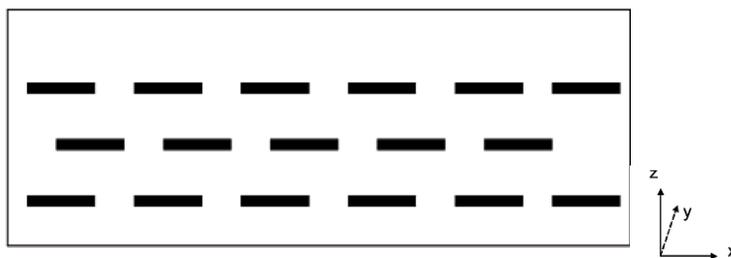


Figura 14. Modelo morfológico de plaquetas intercaladas ao longo do eixo x (SRIDHAR, 2006).

A quantidade de nanoargila sobreposta na direção x é medida pela quantidade Θ , definida como s/w , onde s corresponde ao comprimento da plaqueta que se sobrepõe a plaqueta superior conforme mostrado na Figura 15.

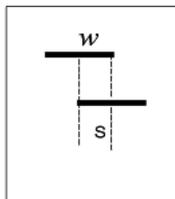


Figura 15. Relação $\Theta = s/w$ (SRIDHAR, 2006).

Quanto maior o valor de Θ menor será a difusão. Em complemento, o coeficiente de difusão também poderá ser diminuído caso alternarem-se as plaquetas também na direção do eixo y .

2.10 Técnicas de Caracterização

2.10.1 Caracterização estrutural

Enfatizou-se as técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão para a caracterização estrutural dos materiais estudados.

2.10.1.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica que pode determinar as estruturas internas de materiais cristalinos. Os polímeros podem formar cristais da mesma forma que os compostos inorgânicos, minerais, etc. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, permitindo realizar o estudo morfológico em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina.

No equipamento, a geração de raios-X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre esse alvo, esses elétrons emitem fótons de radiação x, com características (comprimento de onda e intensidade) dependentes do alvo que está sendo bombardeado.

Quando um cristal é submetido a um feixe monocromático de raios-X, cada cela unitária produz um efeito de difração dos raios-X (CANEVALORO, 2004).

Com o auxílio da lei de Bragg, usando raios-X de comprimento de onda conhecido, medindo-se o ângulo θ , calcula-se d para um dado grupo de planos cristalinos de igual valor de d .

A lei de Bragg é expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

Na qual:

n = número inteiro positivo

λ = comprimento de onda do raio-X utilizado

d = distância entre as camadas adjacentes de átomos

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos

No estudo dos nanocompósitos, a difração de raios-X é a técnica mais empregada para identificar estruturas esfoliadas ou intercaladas, medindo-se a distância entre as camadas.

2.10.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Pelas limitadas condições dos microscópios ópticos surgiram os microscópios eletrônicos com a finalidade de melhorar a resolução dos resultados, diferenciando o alcance do comprimento de onda, que antes usavam somente a luz visível, obtendo uma ampliação de somente 500 ou 1000 vezes.

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foi desenvolvido por Max Knoll e Ernest Ruska em 1931. A fonte de luz é um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo, o que permite visualizar as microestruturas dos materiais. O feixe de elétrons que incide através de lentes condensadoras na amostra cristalina seleciona somente os elétrons transmitidos, gerando uma imagem eletrônica aumentada, a qual é registrada na forma de micrografia, sob um sistema de conversão de imagem. As imagens geradas podem representar um aumento de 100 vezes a 500.000 vezes em partículas com dimensões de 0,1mm a 0,3 nm (CANEVALORO, 2004).

O MET permite analisar de forma quantitativa a estrutura interna, a distribuição espacial de várias fases, os defeitos estruturais, a orientação cristalográfica ou relações de orientação matriz-precipitado. Assim complementam-se os resultados obtidos por difração de raios-X, o que possibilita identificar a exata morfologia do nanocompósitos.

2.10.1. Propriedades Mecânicas

2.10.1.1. Ensaios mecânicos

Os ensaios de tração expressam a resistência do material e a deformação por alongamento quando submetido a esforço de tração.

Dentre vários trabalhos encontrados na literatura, tem-se o de LEE *et al.* em 2005, que estudaram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de polietileno com argila montmorilonita fazendo testes de tração e Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMA). Eles determinaram que as propriedades de tração variam de acordo com a concentração da argila. O módulo elástico e a tensão aumentam significativamente com o aumento da concentração da argila. Entretanto, a tensão de ruptura diminui ligeiramente com a quantidade de argila. A Figura 16, apresentada as propriedades de tensão para o nanocompósito de PEAD com argila montmorilonita estudados por LEE *et al* (2005).

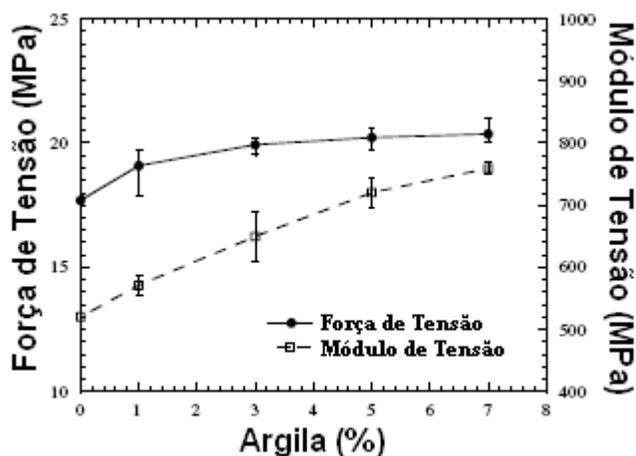


Figura 16. Gráfico das forças de tensão do nanocompósito (Adaptado de LEE et al, 2005).

Com 7% de carga da nanoargila, o módulo elástico aumentou 49% e tensão de ruptura aumentou por volta de 15% se comparado com o polietileno puro. O aumento das propriedades de tensão foi maior para regiões com baixa concentração da argila. Isto sugere que as camadas de argila apresentam-se mais esfoliadas com baixa concentração de argila e melhora o efeito de

reforço. Porém, com o aumento, algumas argilas podem se apresentar parcialmente intercaladas e empilhadas, diminuindo o efeito de reforço.

2.10.2. Propriedades de Barreira

2.10.2.1. Permeabilidade ao Oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio, TPO_2 , de um material é definida como a quantidade de oxigênio que passa através de uma unidade de área, paralelamente à superfície de um filme ou chapa plástica, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob condições de temperatura, umidade relativa e gradiente de pressão de oxigênio, adotados e mantidos constantes durante o ensaio. É comumente expressa em $\text{cm}^3(\text{CNTP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{dia})$.

Já o coeficiente de permeabilidade, P , ao oxigênio do material pode ser obtido multiplicando-se a TPO_2 pela espessura do material, l e dividindo-se pelo gradiente de pressão parcial de oxigênio, p , conforme mostrado na equação 18:

$$P(O_2) = \frac{TPO \cdot l}{p} \quad (18)$$

O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio $P(O_2)$, calculado conforme a equação 18, só tem significado se o filme ou chapa avaliado for homogêneo ou isotrópico, como no caso deste trabalho. Para os outros casos, o uso do coeficiente P só pode ser viável caso se conheça a relação entre a espessura e a TPO do material em estudo.

As normas ASTM D3985-05R10E01 e ASTM F1249-06R11 regem a medida da taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes e chapas plásticas por meio de Método Coulométrico, que será utilizado neste trabalho, usando-se um equipamento Oxtran 2/20, da MOCON Inc., que fornece diretamente a TPO_2 , da qual se pode calcular $P(O_2)$.

O aparelho Oxtran 2/20 possui um sensor coulométrico para detectar a transmissão de oxigênio através de filmes e embalagens em condições de temperatura e umidade relativa constante. O aparelho Oxtran possui diferentes tipos de sensores para análise dependendo da

faixa de leitura necessária considerando o resultado da permeabilidade do oxigênio na amostra a ser analisada.

O funcionamento deste equipamento consiste em fixar com uma graxa especial uma amostra de área conveniente de filme plástico na célula de difusão. Esta amostra é cortada com o auxílio de um gabarito e estilete de tamanho apropriado. A amostra é escolhida evitando rugas e pregas .

Após fixar a amostra na célula, as duas metades das células de difusão do equipamento devem ser fechadas hermeticamente. O ar é eliminado das câmaras da célula de difusão com um fluxo de gás de arraste. O transporte de gás é roteado para o sensor até o sistema ter entrado em estado estacionário

Um fluxo de gás oxigênio puro (99,9%) é então difundido através do filme para dentro da câmara e depois para o sensor, o que torna o valor da pressão parcial do oxigênio, p , igual a 1, ou seja para o caso do uso da corrente a 1 atm, então $p=1$ atm.

2.10.2.2. Permeabilidade ao Vapor de Água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água, TPVA, de um material é definida como a quantidade de água que passa através de uma unidade de área de um filme ou chapa plástica, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob condições de temperatura e umidade relativa, adotados e mantidos constantes durante o ensaio. É comumente expressa em g água / (m².dia). (SARANTOPOULOS *et al.*, 2002).

Já o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água, P(VA) , do material pode ser obtido multiplicando-se a TPVA pela espessura do material, l e dividindo-se pelo gradiente de pressão de vapor de água, p , conforme mostrado na equação 19:

$$P(VA) = \frac{TPVA \cdot l}{p} \quad (19)$$

O coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água P(VA), calculado conforme a equação 19, só tem significado se o filme ou chapa avaliado for homogêneo ou isotrópico, como no caso

deste trabalho. Para os outros casos, o uso do coeficiente $P(VA)$ só pode ser viável caso se conheça a relação entre a espessura e a TPVA do material em estudo.

A norma ASTM F1249-06R11 rege a medida da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em filmes e chapas plásticas em equipamentos com sensor de infravermelho, que será utilizado neste trabalho, em que se usará um equipamento Permatran 3/33, da MOCON Inc., que fornece diretamente a TPVA, da qual se pode calcular $P(VA)$.

O aparelho Permatran 3/33 possui um sensor infravermelho para detectar a transmissão de vapor de água através de filmes em condições de temperatura e umidade relativa constante. O funcionamento deste equipamento consiste em fixar com uma graxa especial uma amostra plana de filme plástico entre as duas metades da célula de difusão. A metade úmida contém almofadas embebidas em água destilada ou fluxo de nitrogênio umidificado a uma dada umidade relativa. O vapor d'água que passa através do filme se mistura ao fluxo de nitrogênio seco e é arrastado para o sensor de infravermelho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Polietileno

Na preparação dos filmes, a matriz utilizada foi uma blenda na proporção de 80/20 de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), adquiridos da BRASKEM. As características desses materiais encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos polietilenos utilizados

	Índice de Fluidez (g/ 10 min.)	Densidade (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)
Polietileno de alta densidade (PEAD) AC-59	0,75 (ASTM D-1238)	0,960 (ASTM D-792)	133 (ASTM D-3418)
Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) LH – 0820	0,80 (ASTM D-1238)	0,920 (ASTM D-1505)	126 (ASTM D-3418)

O ponto de fusão dos materiais foi medido experimentalmente através de análise de DSC- Differential Scanning Calorimetry, em equipamento da marca STAR SW 8.10. As curvas de DSC dos materiais encontram-se no Apêndice I e II. As demais propriedades foram fornecidas pelo fabricante.

A blenda de PEAD com PEBDL foi escolhida por ser amplamente utilizada em filmes de embalagens na indústria de alimentos.

3.1.2. Argila organofílica

Foi utilizada a argila Nanomer® 1.44P que é organicamente modificada, adquirida da NANOCOR.

A Nanomer 1.44 P possui a superfície da montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio e é indicada para melhorar as propriedades de barreiras e as propriedades mecânicas sendo apropriado seu uso em poliolefinas (NANOCOR, 2009).

A Tabela 3 lista as principais propriedades da argila, segundo o fabricante:

Tabela 3. Propriedades da Argila Nanomer® 1.44P

Propriedades	% Montmorilonita	Modificador Orgânico	Tamanho de partícula
Nanomer 1.44P	60-80	Sal quaternário de amônio	15-20 μm

3.1.3. Compatibilizante

Para a melhor compatibilização da argila com a blenda foi utilizado como compatibilizante o polietileno grafitizado com anidrido maléico - PE-g-AM, Fusabond E[®]MX 110D, adquirido da DuPont. As características desse material descritas pelo fabricante encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades do compatibilizante.

	Índice de fluidez (g/10 min.)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	Resina Base
Fusabond E [®] MX 110D	23	122	0,93	PEBDL

3.2. Métodos de caracterização

3.2.1. Difração de Raios-X

As amostras estudadas em cada etapa do estudo foram analisadas no Difrátômetro de Raios-X Shimadzu, modelo XRD 7000 (varredura de 1,4 a 50° (2 θ), radiação de K α do Cu ($\lambda=1,54^\circ$), tensão de 40 kV e corrente de 30Ma) da Central Analítica do Instituto de Química da

Unicamp, entre os ângulos de 2 ° a 50 °, porém as medidas de interesse neste trabalho se encontram na faixa de 2° até 10°.

3.2.2. Microscopia de Transmissão

As análises de MET foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV, pertencente ao DEMA/UFSCar.

As amostras de filmes analisadas foram cortadas em ultramicrotomo RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s.

3.2.3. Ensaio de Resistência à Tração

As propriedades de módulo de elasticidade e de resistência à tração máxima foram determinadas à velocidade de 500 mm/min, segundo a norma ASTM D882-12, em máquina universal de ensaios EMIC DL 2000.

3.2.4. Propriedades Barreira

Para as análises de taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) e vapor d'água (TPVA) os corpos de prova foram cortados usando-se gabaritos específicos com área de 50 ou 100 cm². Certificou-se que os corpos de prova não apresentaram defeitos, dobras, vincos ou microfuros, e que foram representativos do material ao longo da largura e do comprimento do filme e antes da análise. Os corpos de prova foram acondicionados em dessecador com sílica ou CaCl₂ anidro por 4 horas para medida de TPO₂.

As taxas de permeabilidade ao oxigênio foram medidas em equipamento Oxitran 2/20 da MOCON Inc. pertencente ao CETEA/ITAL, de acordo com as normas ASTM D3985-05R10E1 e

as taxas de permeabilidade ao vapor d'água foram medidas em equipamento Permatran 3/33 da MOCON Inc. pertencente ao CETEA/ITAL segundo a norma ASTM F1249-06R11.

3.2.5. Análise Termogravimétrica

Para determinação da quantidade de fase inorgânica na argila, dado necessário para o cálculo da fração volumétrica da fase impermeável do sistema foi utilizado equipamento da Mettler TGA 851, utilizando-se taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera inerte de N₂, à vazão de 50ml/min.

3.2.6. Propriedades óticas

Para verificar a transparência, os filmes foram analisados quanto à transmissão de luz na faixa de 200 a 750 nm em espectrofotômetro de UV- Visível, Varian, modelo Cary 1G, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.3. Metodologia da Parte Experimental I

Inicialmente, a argila foi dispersa no compatibilizante pelo método de intercalação do fundido, para a obtenção de um concentrado ou *masterbatch*. Para a execução desta etapa, utilizou-se uma extrusora dupla rosca co-rotante com o diâmetro 25 mm, modelo ZSK 25 Mega Compounder, com L/D de 36 da marca Werner Pfeiderer, a uma velocidade de 400 rpm e com perfil de temperatura de 180°C, 190°C, 195°C, 200°C, 230°C. A configuração detalhada dos vários segmentos da extrusora encontra-se no Apêndice III.

A composição do concentrado de argila, ou *masterbatch* foi de 35% de argila com 65% de compatibilizante. Este *masterbatch* foi denominado MB 0 e foi caracterizado por difração de raios-X para investigar-se a dispersão ou esfoliação da argila.

Este concentrado foi diluído em uma blenda contendo PEAD/PEBDL na proporção em massa de 80/20, de forma a obterem-se nanocompósitos com 5 e 7,5% de argila, denominados respectivamente, de Nano 1 e Nano 2. Essas diluições foram feitas diretamente em uma extrusora monorosca de filme balão, onde foram obtidos os filmes dos nanocompósitos, com espessura aproximada de 50 μm .

As formulações empregadas na preparação do branco e dos nanocompósitos estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. **Concentrações em massa (%) das amostras.**

AMOSTRA	PEAD	PEBDL	Argila	PEBDL-g-AM
Branco	80	20	-	-
Nano 1	68,8	17,2	5	9
Nano 2	62,8	15,7	7,5	14

3.4. Metodologia da Parte experimental II

Diante dos resultados obtidos na parte experimental I, surgiu a hipótese de que o método de preparação não teria conferido uma boa dispersão da argila e decidiu-se realizar a parte experimental II. Nesta etapa foram alteradas as condições de processamento na extrusora dupla-rosca: perfil de temperatura e velocidade de rosca, com o objetivo da obtenção de nanocompósitos esfoliados e também verificação das propriedades barreira para uma estrutura com melhor dispersão e provavelmente mais esfoliada.

Na pesquisa bibliográfica, poucos trabalhos foram encontrados nos quais uma alta esfoliação da argila foi obtida em nanocompósitos à base de poliolefinas, especialmente para o polietileno. Dentre os trabalhos existentes, pode-se citar HOTTA e PAUL (2004) que preparam nanocompósitos de PEBDL/montmorilonita usando diferentes modificadores orgânicos da argila.

Eles observaram através da difração de raios-X que o aumento do grupo carbônico desses modificadores aumentou o grau de dispersão da argila no material polimérico, melhorando as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes.

GOPAKUMAR *et al* (2002) utilizaram uma Drais para preparação de nanocompósitos de PEAD com montmorilonita Cloisite 20 A e com a Nanomer 1.44PA. Eles fizeram um estudo relacionando o compatibilizante com a concentração de argila. Concluíram que acima de 10% de argila há uma incompleta esfoliação a qual foi observada pela presença do pico característico na análise de difração de raios- X dos materiais.

3.4.1. Método de Preparação dos Nanocompósitos

Nesta parte experimental II *masterbatches* foram preparados na mesma extrusora de dupla rosca co-rotante com o diâmetro 25 mm, modelo ZSK 25 Mega Compounder, L/D igual a 36, da marca Werner Pfeiderer. O mesmo perfil de rosca da parte experimental I foi mantido.

Para a preparação do *masterbatch* MB 1 utilizou-se 75% de compatibilizante com 25% da argila Nanomer 1.44P, uma velocidade de rosca de 500 rpm e o perfil de temperaturas de 210°C, 220°C, 220°C, 220°C, 230°C.

Esse *masterbatch* MB 1 foi submetido a um reprocessamento na extrusora dupla- rosca, onde foi diluído em uma blenda de polietileno PEAD/PEBDL (80/20), para obtenção de um novo *masterbatch* com 10% de argila, denominado MB 2. Neste reprocessamento mudaram-se as condições da extrusora para: velocidade de rotação da rosca de 400 rpm e perfil de temperatura de 180°C, 180°C, 190°C, 200°C, 200°C. Diminuiu-se a velocidade da rosca e o perfil de temperatura, visando o aumento do tempo de residência do material em do processamento para melhorar a esfoliação.

Estes concentrados, MB 1 (25% de argila) e MB 2 (10% de argila), foram caracterizados por difração de raios-X para a detecção da esfoliação ou intercalação da nanoargila.

Estes concentrados foram diluídos com uma blenda de PEAD/PEBDL (80/20), para a produção de nanocompósitos com 5 e 7,5 % de argila. Os nanocompósitos preparados a partir do MB 1 foram denominados Nano 3 (5%) e Nano 4 (7,5%), já os nanocompósitos preparados a partir do MB 2 foram denominados Nano 5 (5%) e Nano 6 (7,5%).

Para avaliar o efeito da propriedade do compatibilizante no efeito das propriedades de barreira, foram também preparados filmes da blenda com 5% e 7,5% em massa do compatibilizante.

As formulações dos materiais empregados na preparação dos nanocompósitos e usados como Branco estão na Tabela 6.

Os filmes de nanocompósitos e dos brancos foram preparados na mesma extrusora monorosca de balão.

Tabela 6. Composições em massa (%) das amostras.

AMOSTRA	PEAD	PEBDL	Argila	PE-g-AM
Branco	80	20	-	-
Branco + 5% Compatibilizante	76	19	-	5
Branco + 7,5% Compatibilizante	74	18,5	-	7,5
Nano 3	64	16	5	15
Nano 4	56	14	7,5	22,5
Nano 5	64	16	5	15
Nano 6	56	14	7,5	22,5

A Tabela 7 apresenta as condições dos processamentos realizados nas partes experimentais I e II, para efeito de comparação.

Na segunda parte experimental os parâmetros da extrusora de dupla rosca foram modificados para a produção dos masterbatches a fim de se obter uma estrutura mais esfoliada para os nanocompósitos. O perfil de temperatura foi modificado para que a temperatura na alimentação fosse maior para se ter uma maior possibilidade de mistura.

No 2º processamento para a formação do MB 2 diminui-se a temperatura na alimentação afim de evitar a degradação do material, principalmente do sal quartenário de amônio, que poderia ser uma fonte de dificuldade adicional na dispersão da argila.

Tais parâmetros foram determinados no momento do processamento com o objetivo de se manter o material na extrusora o maior tempo possível.

Tabela 7. Condições de processamento para os Masterbatches nas partes experimentais I e II.

Parâmetros da Rosca			
<i>Masterbatches</i>	Nº de processamentos	Perfil de Temperatura	Velocidade da rosca
MB 0	1	180°C, 190°C, 195°C, 200°C, 230°C	400 rpm
MB 1	1	210°C, 220°C, 220°C, 220°C, 230°C	500 rpm
MB 2	1º	210°C, 220°C, 220°C, 220°C, 230°C	500 rpm
	2º	180°C, 180°C, 190°C, 200°C, 200°C.	400 rpm

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL I

4.1. Técnicas de Caracterização

4.1.1. Identificação Estrutural dos nanocompósitos pela técnica de difração de raios-X

Para estudar os nanocompósitos obtidos foram realizadas análises de difração de raios-X com uma varredura na faixa de $1,9^\circ$ a 49° em 2θ . A Figura 17 apresenta os resultados de difração de raios-X obtidos para a argila Nanomer 1.44P e o compatibilizante e a Figura 18 apresenta os resultados para o *masterbatch* MB0, a blenda de PEAD/PEBDL(80/20) denominada branco e para o nanocompósito Nano 2, com 7,5% de argila, escolhido por sua aparência mais transparente.

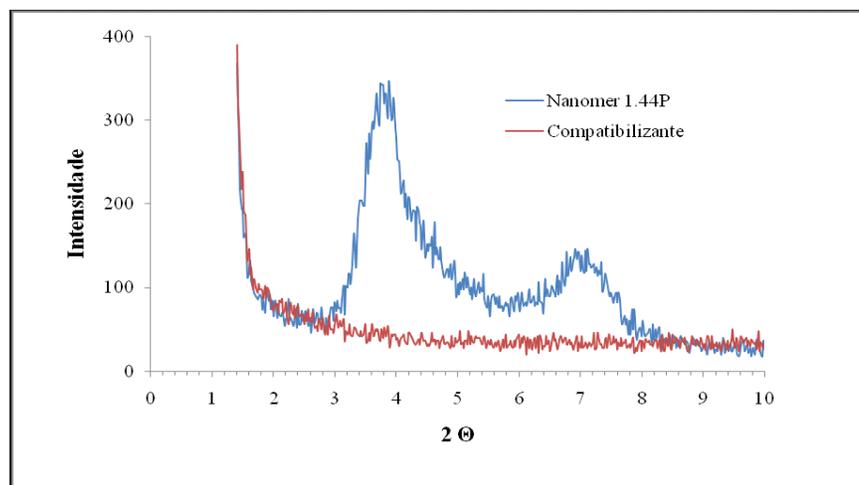


Figura 17. Difratogramas de raios-X da argila Nanomer 1.44P e do compatibilizante.

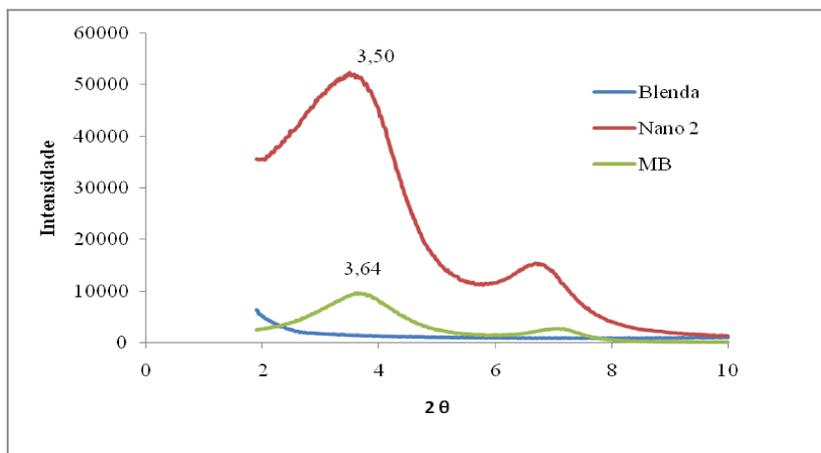


Figura 18. Difratoigramas de raios-X do branco, Nano 2 e masterbatch MB0.

Nas Figuras 17 e 18, enfatizou-se o estudo na faixa de 2° a 10°, pois é a região referente aos picos de difração do plano d(001) da argila.

A Tabela 8 apresenta os espaçamentos basais d(001), calculados pela equação 17, para os mesmos materiais apresentados nas Figuras 17 e 18.

Tabela 8. Espaçamentos basais d(001).

Material	2θ	d(001) nm
Nanomer 1.44P	3,88	2,28
Compatibilizante	-	-
Branco	-	-
Masterbatch (MB 0)	3,64	2,43
Nano 2	3,50	2,53

No estudo da intercalação da argila os picos de interesse aparecem na região de baixo ângulo. Os picos característicos da argila presente no trabalho encontram-se entre 3° e 4°, e entre 7° e 8°, como pode ser observado na Figura 17.

Como mostrado na Tabela 8, a montmorilonita Nanomer 1.44P apresentou dois picos evidentes de difração em 3,88° e 7,12°, aos quais correspondem os espaçamentos basais de 2,28 nm e 1,24 nm, respectivamente. O pico presente a 3,88° corresponde ao plano (001) da argila e

está associado às galerias que são expandidas pela presença do sal orgânico e o pico a $7,12^\circ$ pode ser considerado relativo ao plano (002) da Nanomer 1.44P. A literatura não é clara quanto à origem deste pico a $7,12^\circ$. Alguns autores referem-se ao mesmo como referente ao plano d(002) (PACK *et al.*, 2008; ARAÚJO *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2003), enquanto outros o creditam a diferentes conformações das moléculas do sal dentro das galerias da argila (HE *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 2007).

Neste trabalho o interesse está em estudar o pico referente ao plano (001) que é o plano onde existem as moléculas do sal e onde acontecerão as modificações, havendo intercalação ou esfoliação da argila, pela introdução das moléculas poliméricas. No *masterbatch*, o pico da argila a $3,88^\circ$ sofreu um deslocamento para $3,64^\circ$ cujo espaçamento basal passou a ser 2,43 nm. Este deslocamento demonstra que ocorreu preferencialmente uma intercalação do polietileno enxertado com anidrido maléico, entre as camadas da argila, aumentando o espaçamento basal em 6,2% em relação ao da argila Nanomer pura. Não é possível dizer se parte da argila foi esfoliada porque a argila nesta condição não apresenta picos de difração de raios-X. O comportamento mais provável é de uma distribuição de estados, onde parte da argila fica intercalada e parte esfoliada.

No caso do nanocompósito Nano 2 com 7,5% de argila, observa-se também uma estrutura preferencialmente intercalada, já que o pico de difração a $3,88^\circ$ passou para $3,50^\circ$, com espaçamento basal de 2,53 nm, obtendo-se um aumento de aproximadamente 10% no espaçamento basal, uma variação de 0,25 nm em relação à argila Nanomer 1.44 P.

4.2. Propriedades de Barreira

4.2.1. Taxa de permeabilidade ao oxigênio.

Os resultados da taxa de permeabilidade ao oxigênio, TPO_2 , e do Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$, calculado pela equação 18 são apresentados na Tabela 9. Os ensaios foram realizados a $23^\circ C$, 1 atm e 0%UR.

No estudo das propriedades de barreira, a espessura é um fator muito importante e determinante na interpretação dos resultados. Embora as condições da máquina de sopro dos

filmes tenham sido reguladas para obter-se a mesma espessura, uma pequena variação ocorreu para os filmes de nanocompósitos. Em relação à espessura média dos filmes do branco, a espessura média dos filmes de nanocompósitos tiveram um aumento de 4,9% na espessura no caso do Nano 1 e de 8,2% na espessura no caso do Nano 2. Por isto a importância em se calcular o coeficiente de permeabilidade, P que leva em conta a espessura e o diferencial de pressão, para efeito de comparação.

Eliminando-se, o efeito da espessura, observa-se a partir dos resultados do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, que os nanocompósitos apresentaram uma melhora na barreira ao oxigênio. Para o Nano1, o aumento da capacidade de barreira foi de 21% e para o Nano 2, o aumento da capacidade de barreira foi de 24%, em relação ao branco.

Tabela 9. Resultados de TPO₂ e P(O₂) da parte experimental I.

	Branco	Nano 1	Nano 2
Espessura (µm)	53,5±1,9	56,3±0,1	58,3±1,9
TPO ₂ , Taxa de permeabilidade ao oxigênio (cm ³ /m ² .dia) a 23°C e 1 atm	1217,4±0,7	917,4±48,5	849,8±6,8
P(O ₂), Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, (cm ³ .mm/m ² .dia.) a 23°C	65,1±2,3	51,4±3,2	49,5±2,1
Coeficiente de variação (%) para P(O ₂)	3,53	6,52	4,24

Na Figura 19 estão mostrados os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, P(O₂), para Branco (blenda PEBD/PEBDL), o Nano1 e o Nano 2.

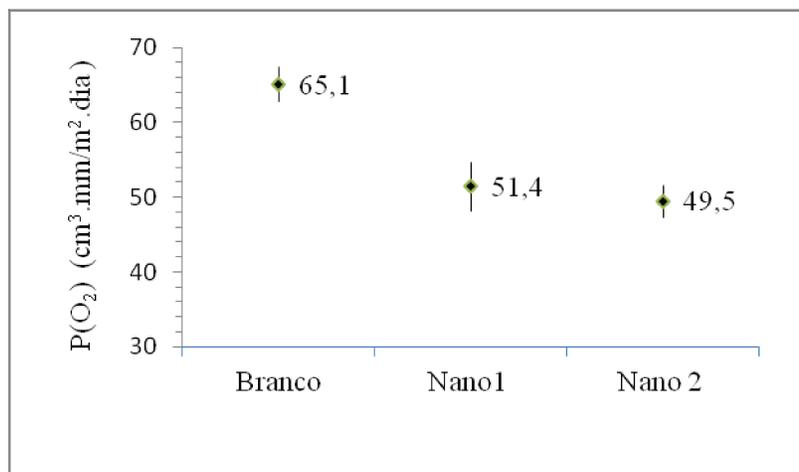


Figura 19. Coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, P(O₂) da parte experimental I.

Observa-se na Figura 19 uma ligeira queda no coeficiente de permeabilidade ao oxigênio com o aumento a adição de argila de 5 para 7,5%.

4.2.2. Taxa de permeabilidade de vapor d'água, TPVA

Os resultados da taxa de permeabilidade ao vapor d'água, TPVA e do Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água, P(VA), calculado pela equação 19, são apresentados na Tabela 10. Os ensaios foram realizados 90% UR a 38°C.

Tabela 10. Resultados TPVA e P(VA) da parte experimental I.

	Branco	Nano 1	Nano 2
Espessura (µm)	53,5 ±1,9	56,3±0,1	58,3±1,9
TPVA, Taxa de permeabilidade ao vapor de água (g/m ² .dia)	2,544±0,138	2,406±0,075	2,317±0,105
P(VA), Coeficiente de permeabilidade para o vapor de água, (g.mm/m ² .dia)	0,136 ±0,013	0,135±0,005	0,135±0,011
Coeficiente de Variação (%) para o P(VA)	9,56	3,70	8,15

Em relação à permeabilidade ao vapor de água os resultados obtidos não apresentaram uma melhora significativa, com um aumento na capacidade de barreira na faixa de 0,7%.

As diferenças no processo de permeação do oxigênio e da água parecem estar associadas à solubilidade das moléculas na superfície do material (afinidade química), ou seja, às forças intermoleculares existentes entre o permeante e as moléculas da matriz. Quanto maior é a solubilidade do permeante maior número de moléculas irá se solubilizar e iniciar a etapa de difusão. Como a análise é feita no estado estacionário, ou seja, quantidades iguais de moléculas do permeante chegam à superfície do filme e saem dele, à medida que o gradiente de concentração aumenta, a solubilização não é mais dominante no processo de permeação, então a difusão se torna preponderante, ou seja, o processo de permeação fica envolvido apenas com a facilidade da movimentação dessas moléculas.

O oxigênio não tem sua solubilidade afetada pela presença da nanoargila e sua permeabilidade é diminuída pelo aumento de tortuosidade devido à argila. No caso do vapor d'água a resina PE por ser hidrofóbica tem pouca afinidade pela água, o que não é afetado significativamente pela presença da nanocarga, embora ela seja também hidrofóbica, ou seja a presença da nanocarga, não resulta em melhoria tão significativa de barreira ao vapor d'água como a que ocorre para o O₂. Caso a resina fosse hidrofílica como uma poliamida a presença da argila hidrofóbica, impermeável à água, poderia diminuir a solubilidade a água no nanocompósito, diminuindo mais a sua taxa de permeabilidade ao vapor de água.

Quanto à etapa de difusão, pode ter ocorrido que no processamento do Nano 1 e Nano 2 não tenha havido a dispersão adequada da argila na matriz, não sendo a difusão diminuída tão significativamente como o esperado, pelo aumento da tortuosidade associada a uma boa esfoliação.

A diferença entre a taxa de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água é devido ao fato que os componentes da matriz já são boa barreira à água, já sendo o PE utilizado em embalagens comerciais de produtos líquidos e secos onde a perda e ganho de umidade por permeação de vapor de água são minimizados. A intenção do trabalho era melhorar um pouco mais esta sua propriedade de barreira com a adição da argila.

Observa-se na Figura 20 que não houve alteração significativa no coeficiente de permeabilidade ao vapor de água para os nanocompósitos, em comparação com o branco.

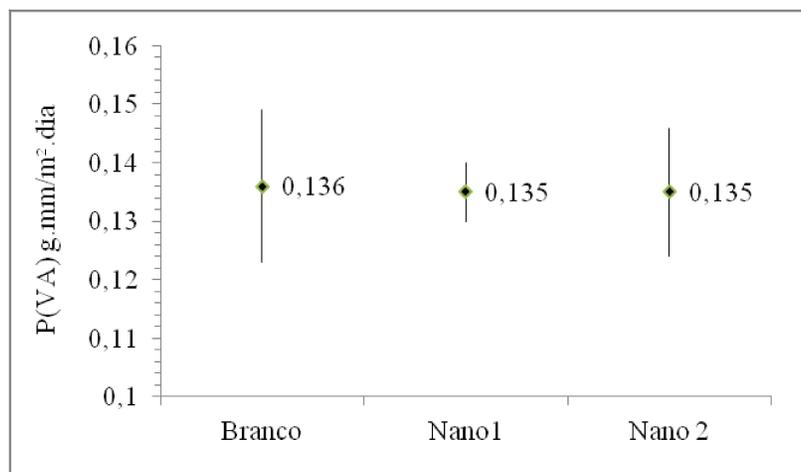


Figura 20. Coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água, P(VA), da parte experimental I.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA PARTE EXPERIMENTAL II

5.1. Difração de Raios-X

Para estudar a intercalação ou a esfoliação da argila, os *masterbatches* MB1 e MB2 foram submetidos à análise de difração de raios-X. A Figura 21 apresenta os resultados de difração de Raios-X obtidos para o *masterbatches* MB1 (1 processamento na dupla rosca) e MB 2 (2 processamentos na dupla rosca).

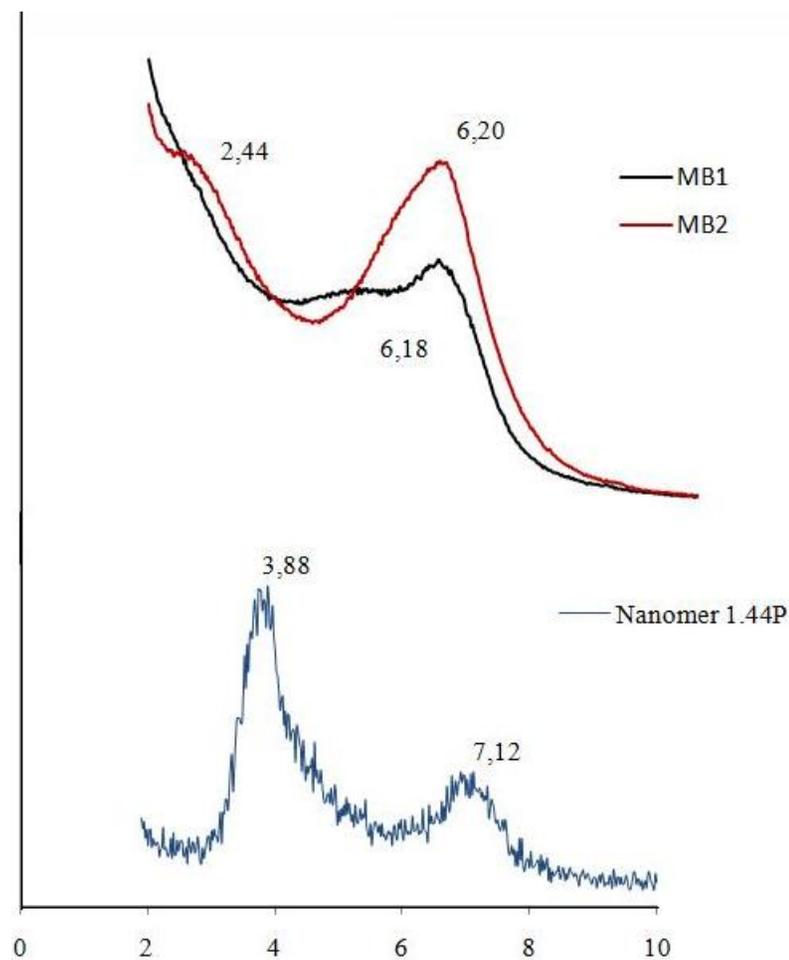


Figura 21. Difrátogramas de raios-X dos masterbatches MB1 e MB2 e da argila.

Na Figura 21, enfatizou-se o estudo na faixa de 2° a 10°, pois é a região referente aos picos de difração do plano (001) da argila. Os valores calculados dos espaçamentos basais pela lei de Bragg (eq. 17) estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Espaçamentos basais d(001) para os masterbatches e para a argila.

	2θ	d(001) nm
Nanomer 1.44P	3,88	2,28
MB0 (35%)*	3,64	2,43
MB1 (25%)*	-	-
MB2 (10%)*	2,44**	3,62

* concentração em massa da argila nos *masterbatches*.

** não é um pico bem definido e sim um ombro presente na curva

A identificação da intercalação ou esfoliação da argila aparece na região de baixo ângulo. Os picos característicos da argila Nanomer 1.44P encontram-se entre 3° e 4°.

Nos difratogramas dos *masterbatches* MB1 e MB2 não foram detectados picos bem definidos entre 3° e 4°. O MB2 apresentou um ombro, não indicando um pico de difração bem definido, podendo estar associado a uma pequena fração de camadas intercaladas na amostra analisada, mas que mesmo assim corresponderia a um aumento do espaçamento basal em torno de 58,8% em relação ao da argila Nanomer 1.44P.

O difratograma para o MB1 indica fortemente a ocorrência de esfoliação, a menos que exista um pico a ângulos mais baixos que o limite de detecção do equipamento que é de 2°.

Os mesmos picos encontrados na argila na faixa de 6° a 8° estão presentes nos *masterbatches* e mostram deslocamento indicando indiretamente aumento no espaçamento basal da argila.

Comparando-se as condições de processamento do MB0 com as dos demais *masterbatches*, as alterações verificadas parecem estar associadas à diminuição do teor de argila e as maiores temperaturas do processo.

5.2. Propriedades de barreira

As propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água foram medidas para os filmes do branco e dos nanocompósitos Nano 3 e Nano 4, produzidos a partir do MB1 e dos nanocompósitos Nano 5 e Nano 6 produzidos a partir do MB2.

A fim de verificar a influência do compatibilizante nas propriedades de barreira do branco (PEAD/PEBDL) também foram preparadas amostras do branco com 5% e 7,5% de compatibilizante em massa.

5.2.1. Taxa de permeabilidade de oxigênio.

Os resultados das medidas da taxa de permeabilidade (TPO₂) e do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, para o branco, branco com 5 e 7,5 % de compatibilizante e para os nanocompósitos Nano 3 ,4 5 e 6, estão apresentados na Tabela 12.

Pode-se observar que a taxa de permeabilidade ao oxigênio da blenda PEAD/PEBDL foi modificada pela incorporação da argila e também pela incorporação do agente compatibilizante.

O compatibilizante provocou um aumento na taxa de permeabilidade. O desvio padrão dos resultados indica uma grande variabilidade e a tendência de aumento é bastante marcante. Qualquer alteração de um polímero que varie sua densidade, orientação e o grau de cristalização modificam o coeficiente de difusão. Em geral, quanto menor a densidade, menor a orientação das cadeias e mais amorfo for o polímero mais permeável será. Talvez a presença do anidrido maléico esteja interferindo nessas propriedades da blenda resultando num aumento da permeação das moléculas gasosas.

Já a presença da argila mostra um efeito positivo como agente promotor de barreira ao oxigênio. Pode-se observar uma modificação de comportamento que varia de acordo com a concentração da argila incorporada no filme polimérico.

Teoricamente, as camadas de argila são espalhadas na matriz polimérica, criando impedimentos físicos para a difusão do gás, pois aumentam a tortuosidade e o caminho de difusão das moléculas gasosas.

Tabela 12. Resultados de TPO_2 e $P(O_2)$ da parte experimental II.

	Espessura (μm)	TPO_2 , ($\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$)	$P(O_2)$, ($\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{dia}$)	Coefficiente Variação (%) para $P(O_2)$
Branco	34,9 \pm 4,1	1991,8 \pm 254,7	70,2 \pm 17,1	24,36
Branco+ Compatibilizante 5%	29,0 \pm 0,1	3057,0 \pm 605,2	88,7 \pm 17,9	20,18
Branco + Compatibilizante 7,5%	29,0 \pm 0,1	2734 \pm 606,6	79,3 \pm 17,9	22,57
Nano 3	39,1 \pm 1,6	1427,9 \pm 21,9	55,8 \pm 3,2	5,73
Nano 4	38,2 \pm 2,7	1548,1 \pm 105,3	59,3 \pm 8,2	13,83
Nano 5	42,5 \pm 9,8	1324,5 \pm 44,3	56,6 \pm 14,9	26,33
Nano 6	37,1 \pm 3,0	1370,7 \pm 106,3	51,1 \pm 8,1	15,85

Considerando-se a concentração de argila, foram verificados valores muito próximos de redução no coeficiente de permeabilidade ao oxigênio. O nano 6 apresenta 27,2% de redução de permeabilidade em relação ao branco.

Na Figura 22 estão mostrados os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$, para o branco, branco com 5 e 7,5 % de compatibilizante e para os nanocompósitos Nano 3 ,4 5 e 6.

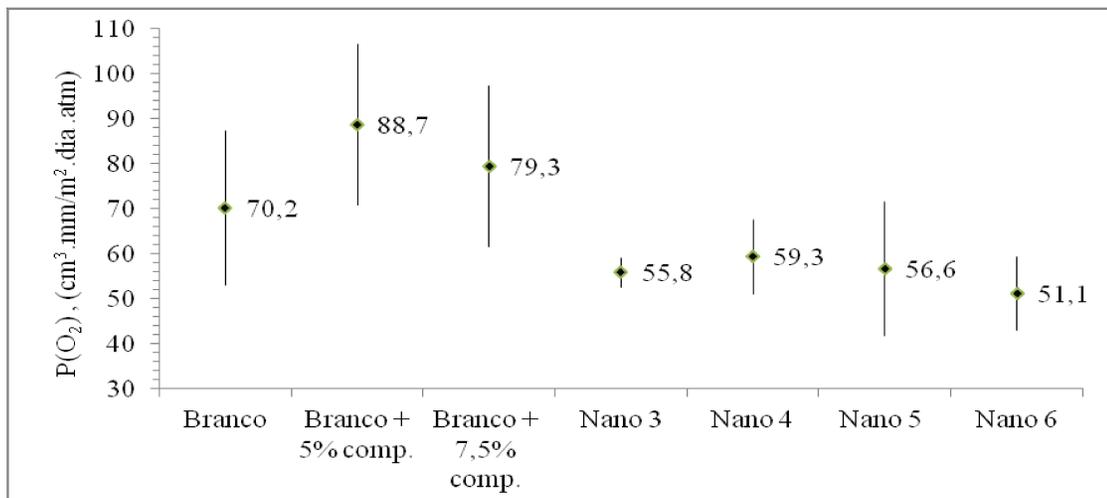


Figura 22. Coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$, da parte experimental II.

A comparação entre os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, $P(O_2)$ obtidos para todos os processamentos realizados nas partes experimentais I e II pode ser observada na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de $P(O_2)$ para todos os nanocompósitos.

	$P(O_2)$, ($cm^3 \cdot mm/m^2 \cdot dia$)	% argila	Nº de Processamentos para o <i>masterbatch</i>	% compatibilizante no <i>masterbatch</i> (PE-g-AM)
Branco 1	65,1±2,3	0	-	-
Nano 1	51,4±3,2	5	1	9
Nano 2	49,5±2,1	7,5	1	14
Branco 2	70,2±17,1	0	-	
Nano 3	55,8±3,2	5	1	15
Nano 4	59,3±8,2	7,5	1	22,5
Nano 5	56,6±14,9	5	2	15
Nano 6	51,1±8,1	7,5	2	22,5

Os resultados obtidos para os nanocompósitos foram muito próximos. A % de diminuição do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio $P(O_2)$ em relação ao Branco, ficou entre 16 e 27%. As diferenças observadas entre os valores do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio para os nanocompósitos devem estar associadas às diferentes condições de homogeneização do material, que gera maior ou menor intercalação da argila e, portanto diferentes coeficientes de difusão e à presença do compatibilizante que parece afetar o grau de cristalinidade da blenda.

5.2.2. Taxa de permeabilidade ao vapor de água

Os resultados da taxa de permeabilidade ao vapor d'água, TPVA e do Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água, P(VA), calculado pela equação 19, estão apresentados na Tabela 14 e na Figura 23. Os ensaios foram realizados a 90% UR e 38°C.

Tabela 14. Resultados de TPVA e de P(VA), da parte experimental II.

	Espessura (μm)	TPVA ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$)	P(VA) ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$)	Coeficiente de Variação (%) para P(VA)
Branco 2	34,9 \pm 4,1	3,886 \pm 0,652	0,138 \pm 0,039	28,26
Branco + 5% Compatibilizante	29,0 \pm 0,1	6,920 \pm 1,018	0,201 \pm 0,030	14,93
Branco + 7,5% Compatibilizante	29,0 \pm 0,1	5,370 \pm 0,664	0,156 \pm 0,020	12,82
Nano 3	39,1 \pm 1,6	3,073 \pm 0,009	0,120 \pm 0,005	4,17
Nano 4	38,2 \pm 2,7	3,594 \pm 0,246	0,138 \pm 0,019	13,77
Nano 5	42,5 \pm 9,8	2,258 \pm 0,131	0,097 \pm 0,028	28,87
Nano 6	37,1 \pm 3,0	2,710 \pm 0,396	0,102 \pm 0,023	22,55

Na Figura 23 estão mostrados os coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, P(VA), para o branco, branco com 5 e 7,5 % de compatibilizante e para os nanocompósitos Nano 3, 4, 5 e 6.

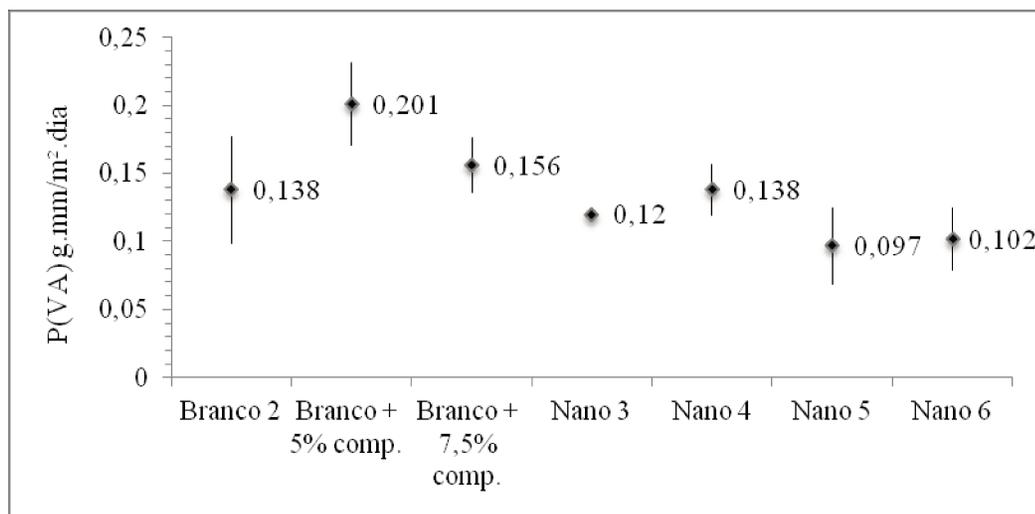


Figura 23. Coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água , P(VA) da parte experimental II.

Tanto o compatibilizante como a argila influenciaram a permeabilidade da blenda PEBD/PEBDL ao vapor d'água. Em relação ao compatibilizante houve um aumento de até 31,3% na permeabilidade ao vapor de água; isto pode ter ocorrido devido às interações entre o grupo polar do compatibilizante anidrido maléico com as moléculas do vapor de água, facilitando a solubilidade e a movimentação do permeante no material. A cristalinidade da blenda também parece ter sido afetada, como no caso do oxigênio.

A influência da argila é evidente na redução da taxa de permeabilidade ao vapor de água.

A comparação entre os coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água, P(VA), a 38°C e 90% UR obtidos para todos os processamentos das partes experimentais I e II pode ser observada na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de P(VA) para todos os nanocompósitos.

	P(VA) (g.mm/m ² . dia)	% argila	Nº de Processamentos para o <i>masterbatch</i>	% compatibilizante no <i>masterbatch</i> (PE-g-AM)
Branco 1	0,136±0,013	0	0	-
Nano 1	0,135±0,005	5	1 (MB0)	9
Nano 2	0,135±0,011	7,5	1 (MB0)	14
Branco 2	0,138±0,039	0	0	-
Nano 3	0,120±0,005	5	1 (MB1)	15
Nano 4	0,138±0,019	7,5	1 (MB1)	22,5
Nano 5	0,097±0,028	5	2 (MB2)	15
Nano 6	0,102±0,023	7,5	2 (MB2)	22,5

Observando os resultados dos nanocompósitos preparados a partir do *masterbatch* MB0, obtido por um processamento, respectivamente Nano 1 e Nano 2, não houve alteração na permeabilidade em relação ao branco. Já para os nanocompósitos preparados a partir do *masterbatch* MB1, o coeficiente de permeabilidade reduziu-se em torno de 13 % em relação ao branco para o Nano 3, não havendo redução para o Nano 4.

Analisando os nanocompósitos preparados a partir do *masterbatch* MB2, obtido por dois processamentos, o Nano 5 teve uma redução de 29,7% no coeficiente de permeabilidade em relação ao branco e o Nano 6 teve uma redução de 26,1%.

Observa-se que as condições de preparação dos filmes utilizando o MB 2 parecem ser as mais adequadas aos sistemas estudados. O MB2 originou-se de um *masterbatch* (MB1, com 25% de argila) preparado a uma temperatura de processamento mais alta, ao qual se seguiu um segundo processamento para a diluição da argila a 10%, com a blenda. Dois fatores podem ter ocorrido: a melhor dispersão pela separação das camadas de argila, auxiliada pelo compatibilizante anidrido maléico, que interage melhor com a argila, entrando nas entre suas

camadas, ocasionando por isso uma melhor interação da argila com as moléculas poliméricas; e também pode ter ocorrido um aumento da fase de argila esfoliada pelo maior cisalhamento, e portanto mais barreira pelo impedimento físico, devido ao aumento da tortuosidade.

Além disto, as nanoargilas preenchem o volume livre do filme dificultando a movimentação do permeante.

Os resultados obtidos estão coerentes com outros trabalhos realizados para poliolefinas. Estudos com nanocompósitos de PEAD modificado com 5% de argila Cloisite 20A mostraram uma redução na permeabilidade dos filmes da ordem de 60% e 45% nas taxas de permeabilidade ao oxigênio e taxa de permeabilidade ao vapor de água, respectivamente (LOTTI *et al.*, 2008).

Marini *et al.* (2010) relataram para filmes de PEAD/EVA aumentos significativos nas propriedades de barreira para concentração de 5% de dois tipos diferentes de argilas.

Embora os resultados encontrados sejam menores que os relatados, devem ser consideradas as possíveis diferenças associadas ao grau de dispersão das argilas bem como as características de cristalinidade de cada sistema.

5.2.3. Aplicação do Modelo de Nielsen aos dados de permeabilidade relativa ao oxigênio.

A partir dos resultados obtidos dos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio escolheu-se o modelo de Nielsen para melhor compreender o comportamento dos sistemas estudados. Este modelo foi escolhido por ser simples e muito aceito na literatura para prever valores de coeficiente de permeabilidade de nanocompósitos.

O modelo de Nielsen para a permeabilidade de gases em nanocompósitos assume que a nanocarga inorgânica está completamente esfoliada, sendo as dimensões de suas partículas referidas como sendo retangulares com largura L e espessura W , estando orientadas perpendicularmente ao sentido da difusão. Também considera-se que as características físicas dos polímeros, como a % de cristalinidade, permanecem inalteradas com a adição destas cargas.

A forma geométrica das cargas é de fundamental importância na difusividade do permeante, sendo assim, relacionou-se a razão de aspecto ($\alpha = L/W$) com a tortuosidade e, portanto, com o coeficiente de difusão da molécula gasosa.

Neste estudo, utilizou-se o modelo de Nielsen (equação 16) para obter a razão de aspecto, α , dos materiais.

Primeiramente foi necessário calcular a fração volumétrica, ϕ , da argila para cada composição, pois as misturas consideraram a % em massa da argila modificada. Para isto foi necessário realizar uma análise termogravimétrica – TGA, da argila (termograma apresentado no Apêndice IV), para eliminar a parte orgânica do sal quaternário de amônio. Foi utilizado equipamento da Mettler TGA 851, com taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte de N₂, 50ml/min. Encontrou-se que a porcentagem da fase inorgânica impermeável corresponde a 64,4 % em massa, representando as camadas da argila. A massa específica da argila Montmorilonita, correspondente a 2,86 g/cm³ foi obtida na literatura (ALEXANDRE *et al.*, 2009).

A razão de aspecto, α , cujos valores estão apresentados na Tabela 16, foi calculada para cada nanocompósito, considerando o branco com compatibilizante como matriz.

A razão de aspecto encontrada pela aplicação do modelo de Nielsen é um forte indicativo do grau de delaminação das camadas de argila nos sistemas estudados, pois estando mais esfoliadas e/ou com menor quantidade de aglomerados, apresentam maior razão de aspecto. Considerando que uma nanocamada da argila tem espessura aproximada de 1nm, os valores obtidos para α correspondem ao comprimento médio em nm das lamelas ou plaquetas impermeáveis. Observa-se na Tabela 16, que os maiores valores de α foram obtidos para as amostras com 5% de argila, aproximando-se de 100, ou seja, lamelas de cerca de 100 nm, indicando ser esta composição a que possivelmente melhor esfoliação apresentou.

As condições de processamento não mostraram uma tendência consistente.

Tabela 16. Valores de razão de aspecto, α , a partir do Modelo de Nielsen para a permeabilidade relativa ao oxigênio.

Amostras	% argila	$\frac{P_{\text{nanocompósito}}}{P_{\text{matriz}}}$	ϕ	α
Nano 1	5	0,58	0,012	121,04
Nano 2	7,5	0,62	0,018	64,35
Nano 3	5	0,63	0,012	98,12
Nano 4	7,5	0,75	0,018	35,25
Nano 5	5	0,64	0,012	94,31
Nano 6	7,5	0,64	0,018	58,94

5.2.4. Aplicação do modelo de Nielsen aos dados de permeabilidade relativa ao vapor de água.

Aplicando o modelo de Nielsen, comentado no item anterior para a permeabilidade realtiva ao vapor de água, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 17.

Os resultados de α , tomando-se os dados de permeabilidade relativa ao vapor de água, também mostraram que a maiores razões de aspecto foram obtidas para os nanocompósitos com 5% de argila, mostrando o mesmo comportamento observado para o oxigênio, de possivelmente melhores resultados de delaminação, com maior fração de argila esfoliada, que pode levar a uma melhor propriedade de barreira.

Alguns aspectos importantes devem ser considerados na interpretação destes resultados.

Tabela 17. Valores de razão de aspecto, α , a partir do Modelo de Nielsen para a permeabilidade relativa ao vapor d'água.

Amostras	% argila	$\frac{P_{\text{nanocompósito}}}{P_{\text{matriz}}}$	ϕ	α
Nano 1	5	0,67	0,012	80,90
Nano 2	7,5	0,87	0,018	15,14
Nano 3	5	0,60	0,012	112,62
Nano 4	7,5	0,88	0,018	12,41
Nano 5	5	0,48	0,012	180,07
Nano 6	7,5	0,65	0,018	56,47

Primeiramente deve-se considerar que a matriz de PEAD/PEBDL, como fase permeável, foi modificada pela presença do agente compatibilizante, que é polar e pode alterar a solubilidade do gás permeante.

Outro ponto é a possibilidade da alteração da morfologia ou do grau de cristalinidade da blenda pela presença da argila, do agente compatibilizante e do sal modificador da argila.

Isso mostra que o sistema estudado é bastante complexo, o que dificulta, mas não invalida a interpretação dos resultados baseados no modelo proposto, pois os seguintes aspectos foram considerados:

- A avaliação da permeabilidade foi feita em filmes que sofreram orientação no processo e as camadas de argila foram induzidas a ficar no sentido perpendicular ao fluxo do gás;
- Os cálculos de permeabilidade relativa consideram a matriz com a presença do agente compatibilizante, o que permite aproximar as características da solubilidade do permeante.

Observa-se por estes dados que as amostras com 5% de argila parecem estar melhor dispersas, mas também observa-se que a razão de aspecto é baixa se considerarmos que uma nanocamada de argila tem 1 nm de espessura.

Conclui-se que dois fatores são fundamentais para uma melhora significativa na propriedade de barreira: uma boa esfoliação e o emprego de uma argila com razão de aspecto a mais alta possível, para criar um aumento na tortuosidade.

5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A dificuldade na realização desta técnica permitiu somente o estudo de poucas amostras. Como nas propriedades de barreira os melhores resultados foram para o MB 2, escolheu-se os nanocompósitos Nano 5 e Nano 6 para a análise de MET.

As Figuras 24 e 25 representam, respectivamente, as micrografias dos nanocompósitos Nano 5 e Nano 6. Nas micrografias observam-se regiões mais claras aparentemente alinhadas e regiões escuras que representam as nanoargilas, onde as camadas da argila parecem soltas, dispersas, o que pode configurar uma estrutura esfoliada (Figura 24.4).

As micrografias do Nano 5 (melhor visualização na Figura 24.4), mostram uma morfologia parcialmente esfoliada composta de lamelas de argila bem distribuídas e orientadas na matriz polimérica, com áreas contendo lamelas esfoliadas e pequenas áreas com estrutura intercaladas que é a região mais escura.

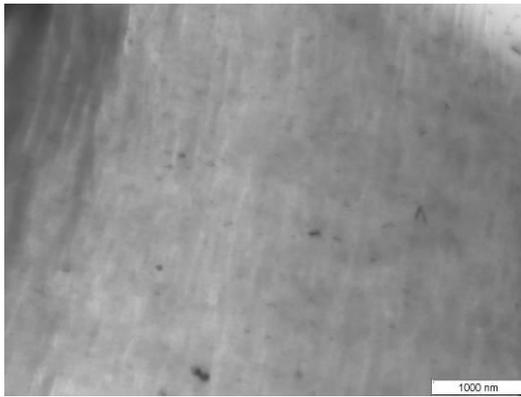


Fig. 24.1 Visualização da partícula com 1000 nm.

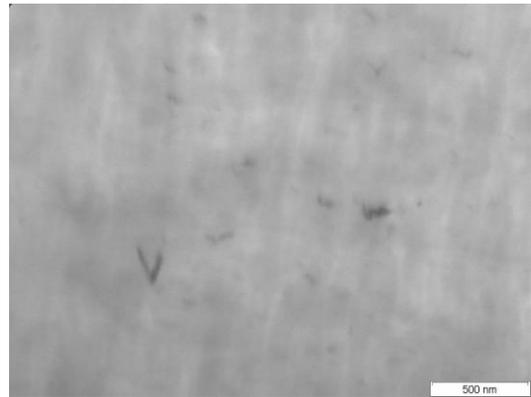


Fig. 24.2 Visualização da partícula com 500 nm

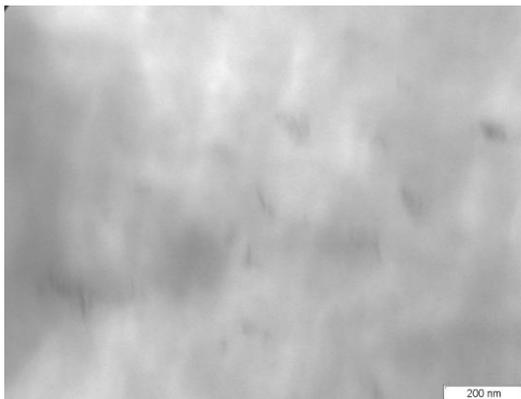


Fig. 24.3 Visualização da partícula com 200nm.

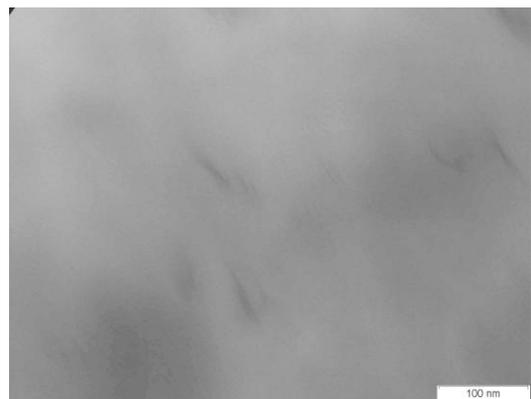


Fig. 24.4 Visualização da partícula com 100 nm.

Figura 24. Micrografias de MET do Nano 5.

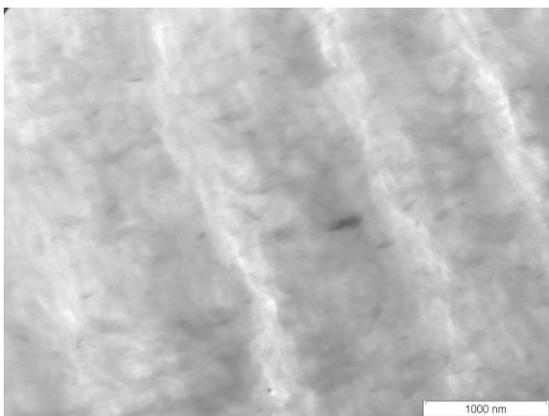


Fig. 25.1 Visualização da partícula com 1000 nm.

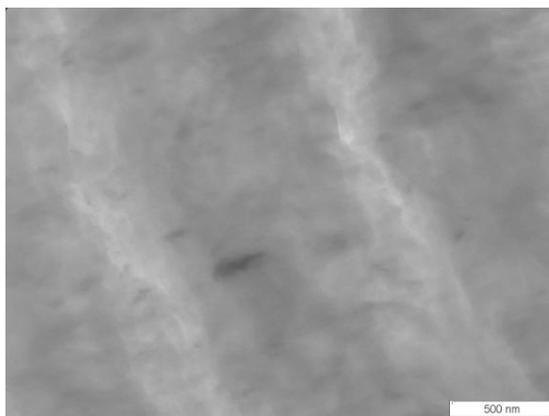


Fig. 25.2. Visualização da partícula com 500 nm.

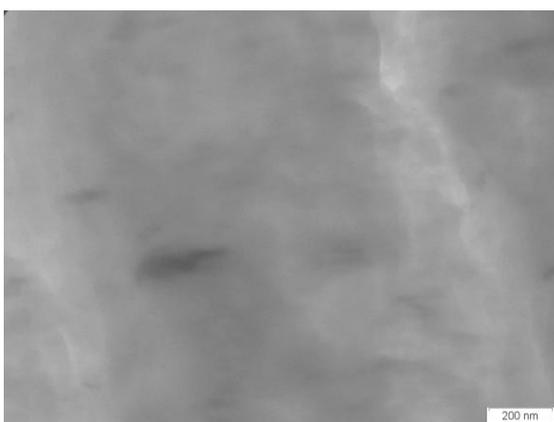


Fig. 25.3 Visualização da partícula com 200 nm.

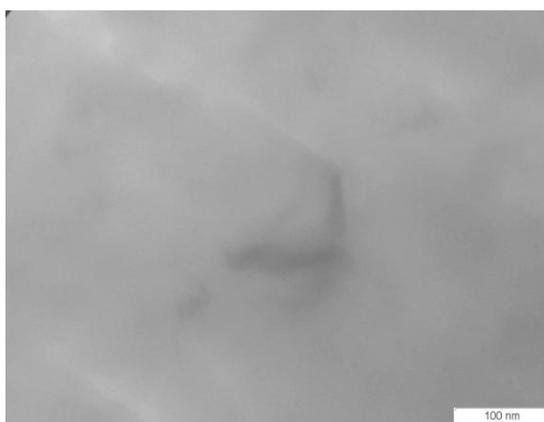


Fig. 25.4 Visualização da partícula com 100 nm.

Figura 25. Micrografias de MET do Nano 6.

As micrografias do Nano 6 (melhor visualizado na Figura 25.4) apresentam também regiões compostas de lamelas e regiões com aglomerados de argilas dispersas na matriz. A fração da parte aglomerada encontra-se em maior proporção que a fração da parte esfoliada, e em maior proporção que no Nano 5, pois a concentração de argila é maior no Nano 6.

Uma possível explicação dos resultados obtidos é que a técnica de processamento, as condições operacionais e até o equipamento utilizado não foram suficientes para promover o cisalhamento adequado para delaminação/ esfoliação da argila. A concentração da argila também parece ter afetado os resultados.

As micrografias obtidas por MET estão, portanto, coerentes com os resultados obtidos pelo modelo de Nielsen, que mostrou melhor delaminação para a concentração de 5% de argila.

5.4. Resistência à Tração

Os resultados dos ensaios de tração estão apresentados nas Tabelas 18 e 19 e nas Figuras de 26 a 31. As curvas de tensão/deformação obtidas durante a realização dos ensaios encontram-se no Apêndice V a XVIII.

A Tabela 18 apresenta os resultados de resistência à tração para amostras dos filmes de nanocompósito cortadas na direção longitudinal à da extrusão. Percebe-se que o módulo de elasticidade, a tensão máxima e a tensão de ruptura variaram pouco entre os materiais.

Tabela 18. Resultados do ensaio de tração na direção longitudinal à da extrusão (DL).

Amostra	Módulo de elasticidade (mpa)	Tensão Máxima (mpa)	Tensão na Ruptura (mpa)
Branco	379,5±18,9	27,7±4,3	19,3±13,1
Branco+Comp. (5%)	346,9±21,3	26,0±0,6	24,7±1,6
Branco+Comp.(7,5%)	321,9±19,0	24,6±2,2	23,3±3,8
Nano 3	255,20±25,3	25,1±3,1	23,0±2,5
Nano 4	319,80±19,7	28,9±1,7	16,7±11,4
Nano 5	362,3±29,9	26,9±2,6	24,2±3,2
Nano 6	336,30±23,7	34,6±3,5	13,7±11,5

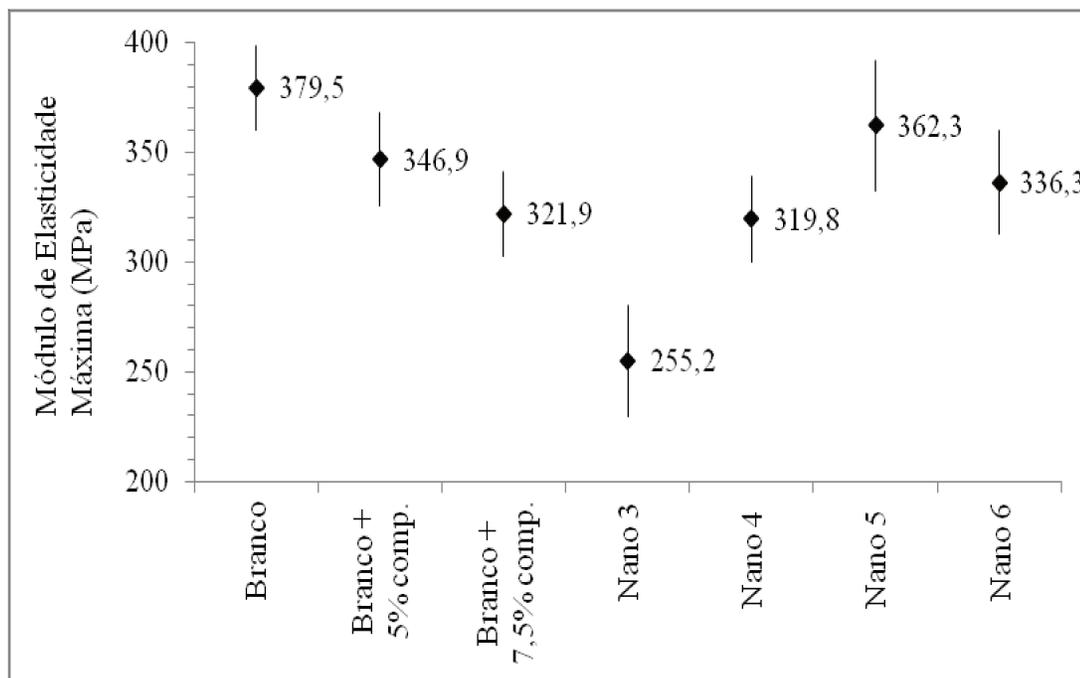


Figura 26. Módulo de elasticidade máxima na direção longitudinal (DL).

Primeiramente, analisando-se o módulo de elasticidade, na Figura 26, observa-se que este apresenta em geral valores muito próximos para todas as formulações. Existe uma tendência de diminuição causada pelo compatibilizante e uma recuperação pela presença da argila. Dentre os nanocompósitos, o Nano 5 apresentou o maior módulo de elasticidade.

A Figura 27 apresenta os valores obtidos para a tensão máxima. A mesma tendência do módulo de elasticidade é observada, ou seja, o compatibilizante tende a diminuir a resistência à tração enquanto que a argila provoca uma recuperação dos valores. Dentre os nanocompósitos o que apresentou a tensão máxima foi o Nano 6.

Na Figura 28, a tensão de ruptura apresentou grande desvio padrão não podendo ser observadas diferenças entre as amostras.

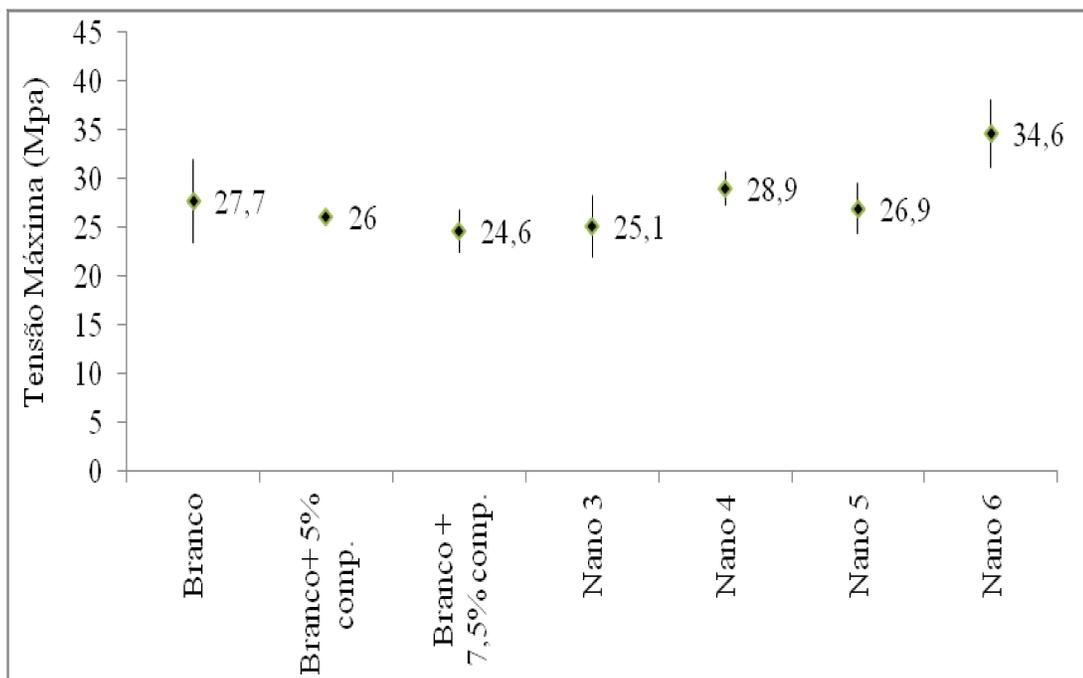


Figura 27. Tensão máxima na direção longitudinal(DL).

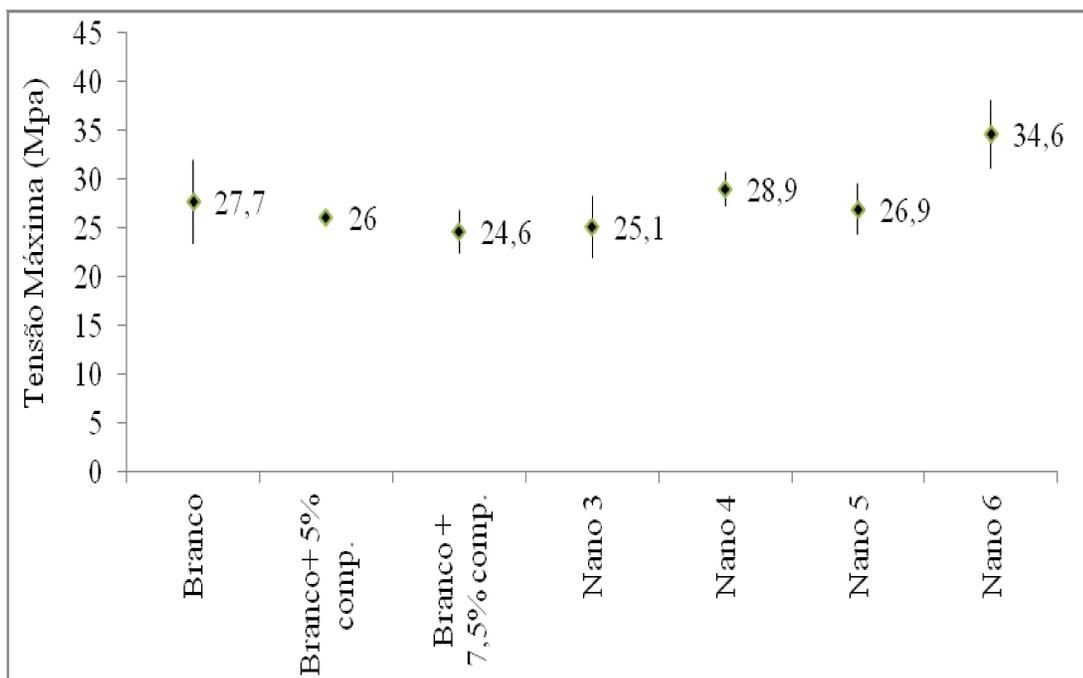


Figura 28. Tensão de ruptura na direção longitudinal(DL).

O estudo comparativo de resistência à tração dos filmes de nanocompósito, também foi realizado na direção transversal à da extrusão e os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados dos ensaios de tração na direção transversal à da extrusão (DT).

Amostra	Módulo de elasticidade (Mpa)	Tensão Máxima (Mpa)	Tensão na Ruptura (Mpa)
Branco	333,7±25,5	26,6±2,2	25,5±1,6
Branco+Comp. (5%)	479,6±16,9	25,8±3,9	25,6±3,7
Branco+Comp.(7,5%)	424,2±42,5	25,0±0,7	24,6±1,4
Nano 3	282,9±15,8	27,4±2,5	24,3±6,7
Nano 4	332,6±24,8	33,0±1,6	32,7±1,6
Nano 5	395,7±15,3	31,0±2,7	28,9±3,5
Nano 6	342,3±33,0	29,2±2,0	22,7±12,1

As comparações gráficas para o módulo de elasticidade, para a tensão máxima e para a tensão de ruptura são mostradas respectivamente nas Figuras 29, 30 e 31.

O comportamento dos nanocompósitos na direção transversal mostrou-se um pouco diferente do obtido para a direção longitudinal. Inesperadamente nesta direção o compatibilizante provocou um pequeno aumento no módulo de elasticidade e a presença da argila pouco alterou os resultados em relação ao filme do branco.

Analisando-se o comportamento da tensão máxima na direção transversal, bem como da tensão de ruptura, Figuras 30 e 31, não são observadas grandes diferenças para os diferentes filmes, nem em relação aos resultados obtidos para as medidas realizadas na direção longitudinal.

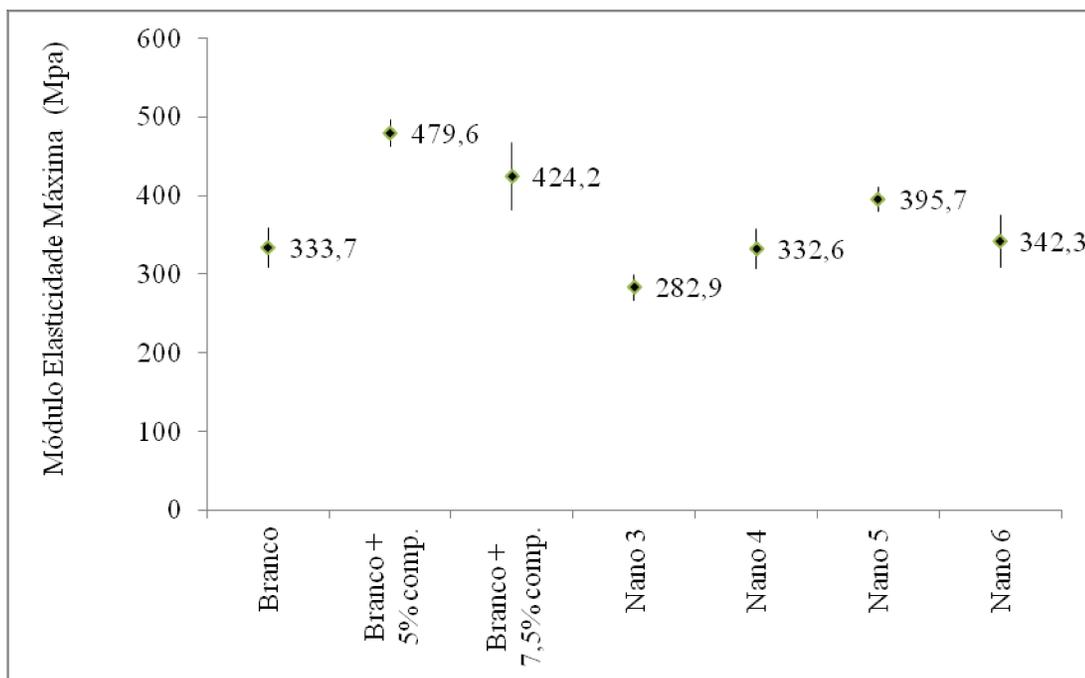


Figura 29. Módulo de Elasticidade Máxima na direção transversal (DT).

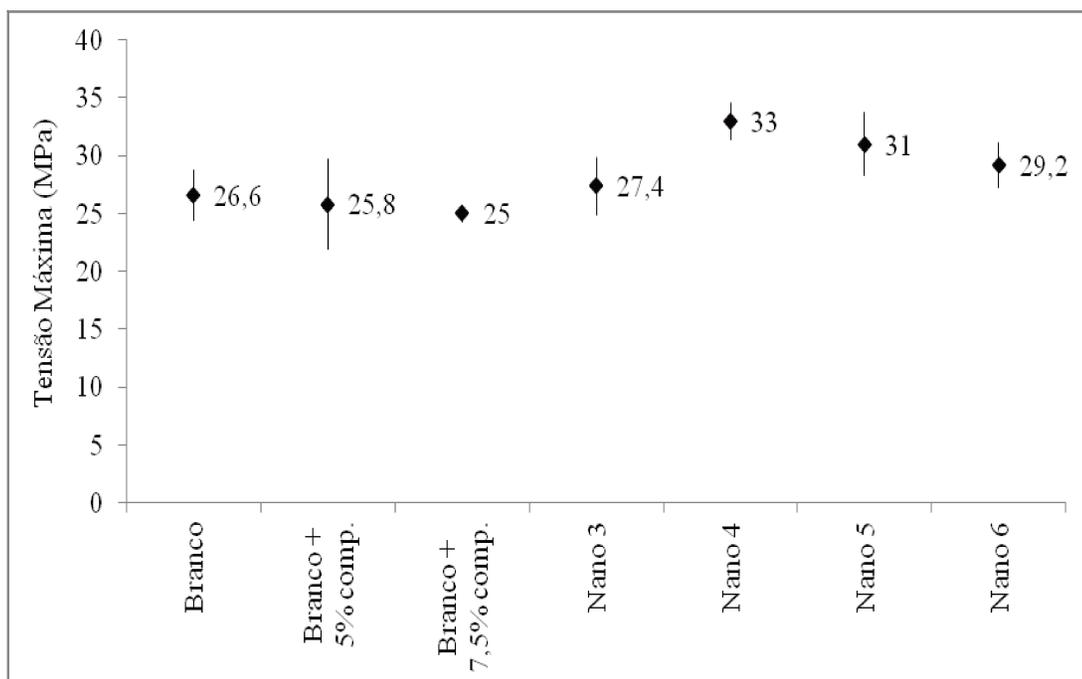


Figura 30. Tensão máxima na direção transversal (DT).

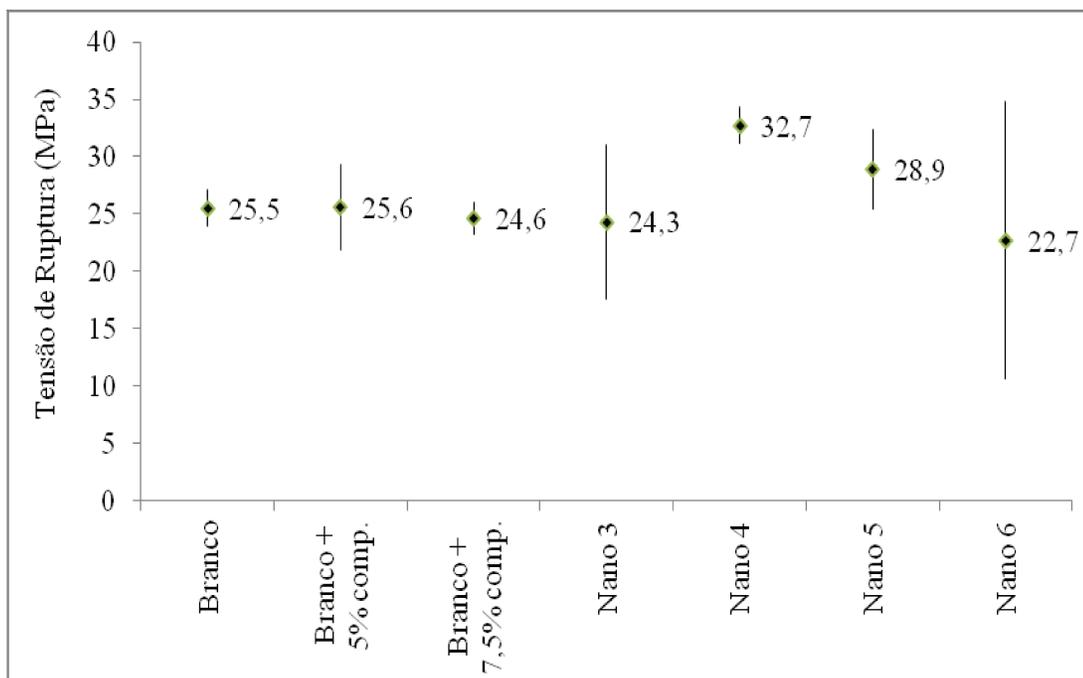


Figura 31. Tensão de ruptura na direção transversal (DT).

Os resultados relativos ao desempenho mecânico mostraram que embora se tenha a presença de vários componentes no filme, como compatibilizante e a argila, pode-se considerar que as propriedades originais foram mantidas, o que é de grande importância para a substituição de uma blenda original em PEAD/PEBDL, por um nanocompósito onde as propriedades barreira são melhoradas e as propriedades mecânicas são mantidas. Isto favorece a utilização das mesmas condições de processamento dos filmes, bem como as mesmas condições de máquina para impressão e empacotamento.

5.5. Propriedade ótica

Como a propriedade de transparência é de grande importância na área de embalagens, um teste simples de transmissão de luz dos filmes foi efetuado.

A Figura 32 apresenta os resultados de % de transmissão de luz para os filmes do branco e dos nanocompósitos Nano 3 e Nano 4, formados a partir do *masterbatch* MB1 (produzido a partir de um processamento na dupla rosca).

Observando-se a Figura 32, verifica-se que os nanocompósitos apresentaram uma % de transmissão de luz, ou seja, uma transparência, levemente maior em relação ao branco, em toda faixa de comprimento de onda estudada.

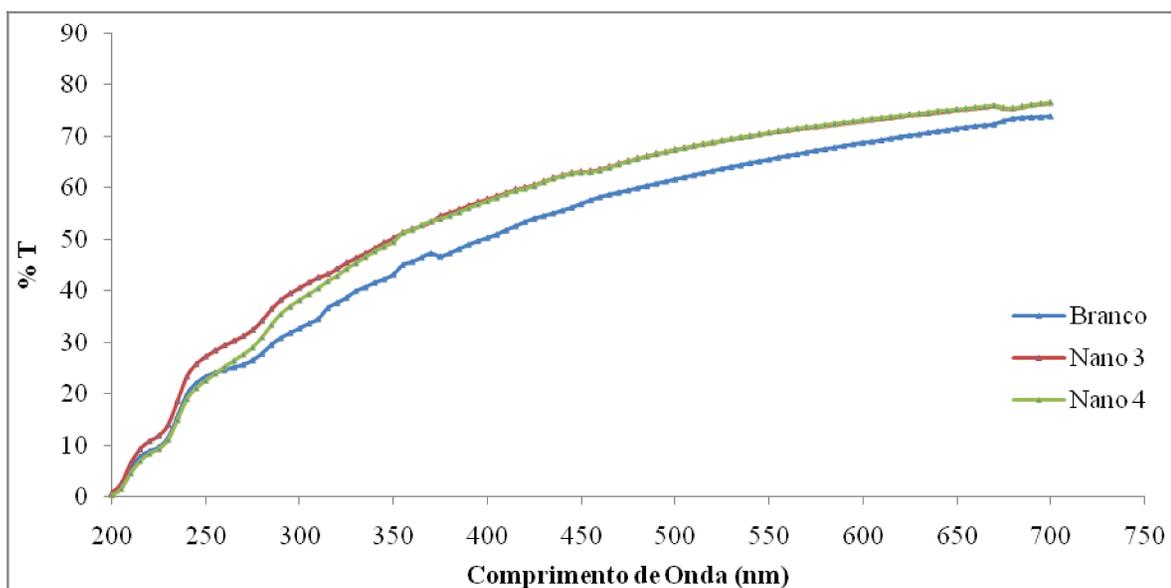


Figura 32. Transmissão de luz (%) na faixa do visível para os filmes branco, Nano 3 e Nano 4.

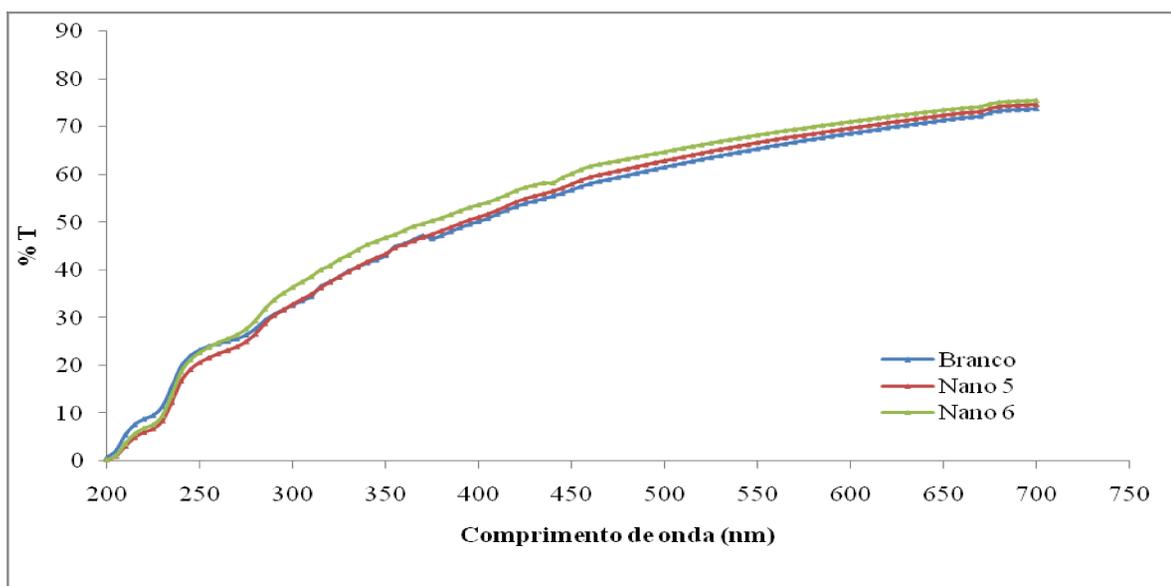


Figura 33. Transmissão de luz (%) na faixa do visível para os filmes branco, Nano 5 e Nano 6.

Fez-se também o estudo de transmissão de luz para os nanocompósitos Nano 5 e Nano 6 formados a partir do MB2 (produzido a partir de 2 processamentos na dupla rosca). Observando a Figura 33, verifica-se que os nanocompósitos tiveram a transparência inalterada em relação ao branco, para toda faixa de comprimento de onda estudada.

Este desempenho dos nanocompósitos observado em relação à transmissão de luz, é extremamente positivo e promissor para o uso dos nanocompósitos estudados em embalagem. As nanocargas, mesmo não totalmente esfoliadas não comprometeram a transparência dos filmes.

6. CONCLUSÕES

As condições de processamento mostraram ter importante influência na estrutura morfológica e nas propriedades dos nanocompósitos de PEBD/PEBDL. Por meio das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão observou-se as melhores condições para os nanocompósitos Nano 5 e Nano 6, por apresentarem a argila parcialmente esfoliada com consideráveis frações intercaladas. Estas condições foram: concentração de 5 e 7,5% de argila, respectivamente, e diluição do *masterbatch* com 10% de argila que passou por reprocessamento.

Mesmo os nanocompósitos não estando totalmente esfoliados, conseguiu-se melhoria nas propriedades de barreira ao oxigênio para todas as composições dos nanocompósitos testados. Foi obtida uma redução de até 30% na permeabilidade de oxigênio em relação à blenda original.

Pela aplicação do modelo de Nielsen foi possível calcular a razão de aspecto média da argila nos filmes e através desta observou-se uma maior razão de aspecto para os nanocompósitos formados com 5% de argila (cerca de 100 nm), indicando ser esta a condição de melhor delaminação da argila. Para estas amostras a molécula gasosa percorre o maior caminho, ou seja, as camadas de argila se arranjam numa forma que aumentará a tortuosidade do caminho a ser percorrido pela molécula gasosa.

A microscopia eletrônica transmissão também indicou para a composição de 5% melhor delaminação da argila. Mostrou também que as lamelas parecem ter dimensões inferiores a 100 nm, confirmando o indicado pelo modelo de Nielsen.

Os valores razão de aspecto próximos de 100 nm indicam que a argila empregada deve ter uma dimensão lateral insuficiente, que necessita ser aumentada para melhor efeito na propriedade de barreira.

As propriedades mecânicas não foram significativamente alteradas pela presença da argila, como foram as de barreira, especialmente ao O₂.

Os filmes apresentaram a mesma transparência em relação à blenda original o que é importante na aplicação de embalagens.

Os resultados de permeabilidade são promissores e podem indicar um grande potencial no uso de argilas em embalagens, pois o sistema estudado apresentou resultados de

permeabilidade próximos aos indicados para embalagens comerciais usadas em hortaliças processadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação e informações estudadas na literatura, sugerimos propostas que podem ser avaliadas, dentre elas:

- Estudar a propriedade de barreira de outros gases como o gás carbônico e vapores orgânicos.
- Avaliar o efeito de compatibilização da argila na blenda e a morfologia desse sistema.
- Verificar as propriedades reológicas e desenvolver características de processamento que consigam melhor esfoliar a argila
 - Estudar outros tipos de argilas com maior razão de aspecto.
 - Estudar outras propriedades mecânicas como: resistência à propagação do rasgo e resistência à perfuração.
- Estudar a influência da argila e do compatibilizante na cristalinidade dos polietilenos utilizando a técnica de DSC.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Associação Brasileira de Indústrias Plásticas. Revista Perfil. Disponível em http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf Acesso em: 18 jan 2013

ABIQUIM. Associação Brasileira de Indústrias Químicas. Resinas Termoplásticas. Disponível em http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/estatisticas_32.asp. Acesso em: 26 fev 2009.

ALEXANDRE B., LANGEVIN D., MÉDÉRIC P., AUBRY T., COUDERC H., NGUYEN Q.T., SAITER A., MARAIS S., Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. *Journal of Membrane Science*, 328, 186–204, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. ASTM D 3985-05R10E1. Philadelphia: 2010. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for water vapor transmission rate through plastic film and sheeting using a modulated infrared sensor. ASTM F1249-06R11. Philadelphia: 2011. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. ASTM D792. Philadelphia: 2008. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic. ASTM D882-12. Philadelphia: 2012. 12p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for density of plastics by the density-gradient technique. ASTM D1505. Philadelphia: 2003. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for transition temperature and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. ASTM D 3418. Philadelphia: 2008. 5p.

AMINI, M. A.; MORROW, D. R. Leakage and permeation: theory and practical application. *Package Development & Systems*, v.3, n9, p.20-27, 1979.

ARAÚJO E.M., BARBOSA R., RODRIGUES A.W.B., MELLO T.J.A., ITO E.N., Processing and characterization of polyethulene/Brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* , 446, 141-147, 2007.

ASHLEY, R. J., Permeability and Plastics packaging. In: COMYN, J. (Ed.) *Polymers Permeability*. Barking: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap. 7 p 269-308.

BARRER R.M., J.H. PETROPOULOS, Difusion in heterogeneous media: lattice and parallelepipeds in a continuous phase. *Br.J.Appl.Phys.*, 12:691-697, 1961.

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X.; Flammability of Polyamide-6/clay hybrid nanocomposites textiles. *Polymer Degradation and Stability*, v.75, p397-402, 2002.

BRYDGES W.T., GULATI S.T., BAUM G., Permeability of glass ribbon-reinforced composites. *J.Mater.Sci.*, vol. 10, 2044-2049, 1975.

CANEVALORO, S.J.; Técnicas de Caracterização de Polímeros, São Carlos, Ed. Artliber, 2004. v.1. Cap.1 Raio X, p.41-60; Cap. 9 Microscopia Eletrônica de Transmissão, p. 177-200;

CHOUDALAKIS G., GOTSIS A.D., Permeability of polymer/clay nanocomposites. A Review. *European Polymer Journal*, 1-40, 2009

CRANK J., PARK, G. S. *Diffusion in Polymers*, Academic Press: New York, 1968. Cap. 1 Methods of Measurement, p.1-37; Cap 2 Simple Gases p.41-72; Cap 3 Organic Vapor above the Glass Transition Temperatures p 75-104; Cap. 6 Diffusion and Permeation in Heterogeneous Media p 165-215.

CUSSLER E.L., HUGHES S.E., WARD W.J., ARIS R., Barrier membranes. *J.Membr.Sci.*, vol 38, 161-174, 1988.

Cussler, E. L.; Hughes, S. E.; Ward, W. J.; Aris, R. Barrier membranes. *J. Membr. Sci.* 1988, 38, 161. Disponível em: http://www.nanocor.com/tech_sheets/P801.pdf, . Acesso em 27/06/2009

DUPONT. Technical Data sheet. Disponível em: <http://www.dupont.com/industrial-polymers/plastics/selector/fuschart.html>. Acesso em: 24/04/2007

FALLA W.R., MULSKI M., CUSSLER E.L., Estimating diffusion through flake-filled membranes. *J.Membr.Sci.*, vol. 119, 129-138, 1996.

FILHO A. P. C., GOMES A. S., LUCAS E. F., Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n. 3, p. 212-217, 2005.

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

GORDON R.L., *Food Packaging Principles and Practice*. 2^o edition, Ed Taylor & Francis, 2005.

HE H., FROST R. L., BOSTROM T., YUAN P., DUONG L., YANG D., XI Y., KLOPROGGE J.T., Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science* 31, 262-271, 2006.

HOTTA S., PAUL D.R., Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer* 45, 7639-7654, 2004.

IBEH C. C., HUI D., SHIVAKUMAR K., Literature survey of current state of research on nanocomposites & multifunctional materials, Program Manager Office of Naval Research (ONR) Solid Mechanics Division Arlington, VA , 2006 *J.Membr.Sci.*, vol.38,161-174, 1988.

KLOPFER M.H., FLACONNÈCHE B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 56, n. 3, 2001.

LAGALY, G., Introduction: from clay mineral–polymer interactions to clay mineral–polymer Nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, p.1-9, 1999.

LAPE, N.K., NUXOLL E.E., CUSSLER E.L. Polydisperse akes in barrier films. *J.Membr.Sci.*, vol. 236, 29-37, 2004.

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

LIBERMAN, S., Nanocompósitos Poliméricos. Novos Mercados para a Indústria do Plástico. Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. Disponível em <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0008/8107.pdf>. Acesso em: 10 mai 2007.

LOTTI, C., ISAAC, C.S., BRANCIFORTI, M.C., ALVES, R.M.V., LIBERMAN, S., BRETAS, R.E.S., Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol 44, p 1346-1357, 2008.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. 2. ed. Editora Edgard Blucher Ltda, 1990; Cap. 10 Avaliação das propriedades dos Polímeros, p 58-64.

MARINI, J., BRANCIFORTI, M.C., ALVES, R.M.V., BRETAS, R.E.S.; Effect of EVA as Compatibilizer on the Mechanical Properties, Permeability Characteristics, Lamellae Orientation, and Long Period of Blow Films of HDPE/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, p 3340-3350, 2010.

MOGGRIDGE G.D., LAPE N.K., YANG C., CUSSLER E.L., Barrier films using flakes and reactive additives. *Prog.Organ.Coat.*, vol. 46, 231-240, 2003.

NANOCOR. Technical Data Nanocor. Disponível em: < <http://www.nanocor.com/tech-sheets.asp>> Acesso em 24/04/2007.

NIELSEN, L.E., *Journal Macromolecular Science Part A*, Vol. 1, 929, 1967.

NILSEN, L.E.. Models for the permeability of filled polymer systems. *J.Macromol.Sci. A*, vol.1, 929-942, 1967.

PACK S., SI M., KOO J., SOKOLOV J.C., KOGA T., KASHIWAGI T., RAFAILOVICH M.H., Mode-of-Action of Self-extinguishing Polymer Blends Containing Organoclays. *Polymer Degradation and Stability*, 2008

PAIVA, L. B. Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafetizado com anidrido maléico e montmorilonita organofílica. 2005. 118fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP - Campinas, São Paulo.

PESSAN, L. A., HAGE E., *Blendas Poliméricas Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos*. UFSCAR, Novembro de 2002.

ROTHON, R.N.; ARMITT C., *Particulate – Filled Polymer components*, Cap. 10, p 489-514, 2003.

SANTOS, P.S. *Ciências e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, v.1, 1989.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. *Embalagens Plásticas Flexíveis*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SRIDHAR L. N., GUPTA, R. G.; BHARDWAJ M., Barrier Properties of Polymer Nanocomposites. American Chemical Society, Published on Web 02/18/2006

UTRACKI L. A., “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, Rapra Technology, England (2004).

WAKEHAM W.A., MASON E.A., Difusion through multiperforate laminae. *Ind.Eng.Chem.Fundam*, vol.18, 301-305, 1979.

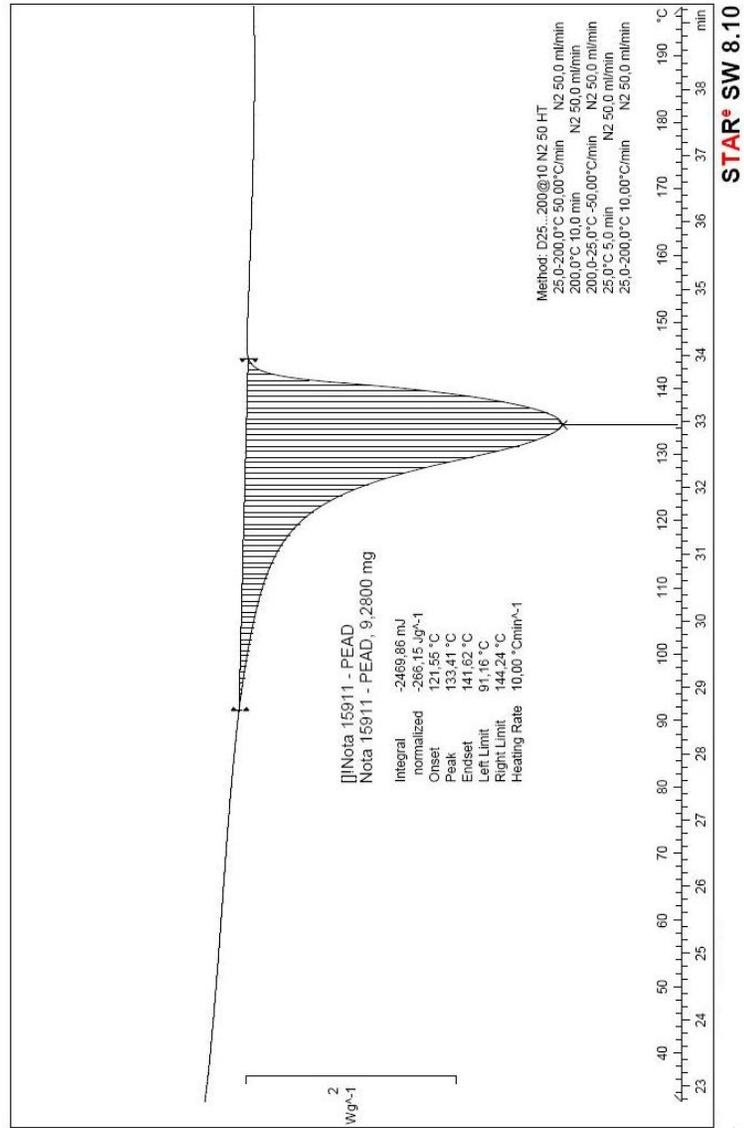
WANG S., HU Y., TANG Y. WANG Z., CHEN Z. WEICHENG F., Preparation of Polyethylene – Clay Nanocomposites Directly from Na⁺ Montmorillonite by a Melt Intercalation Method. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2583-2585 2003.

XU W., LIANG G., ZHAI H., TANG S., HANG G., PAN W., Preparation and crystalization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal* 39, 1467-1474, 2003.

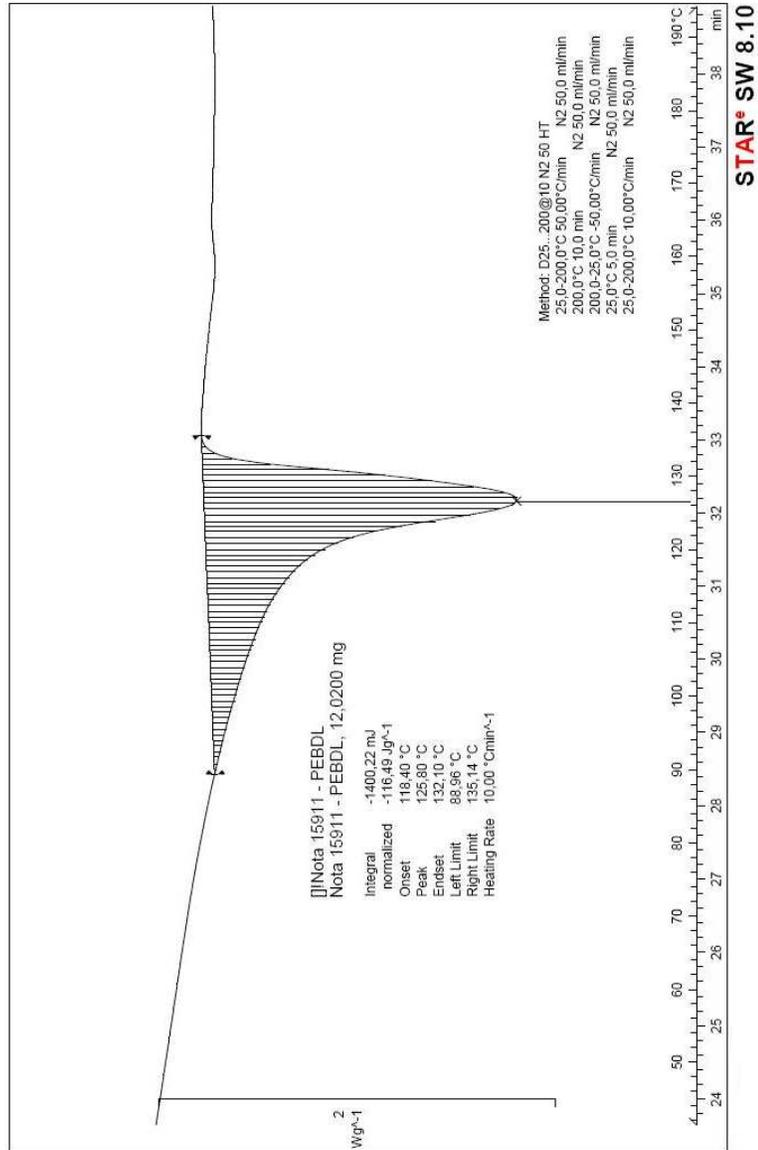
ZHOU Q., FROST R. L., HE H., XI Y., LIU H., Adsorbed para-nitrophenol on HDTMAB organoclay – A TEM and infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.307, 357-363, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE I: Curva de DSC para o PEAD



APÊNDICE II: Curva de DSC para o PEBDL.



APÊNDICE III: Configuração da extrusora dupla rosca co-rotante 25mm, da marca Pfeider, modelo ZSK 25 Mega Compounder, L/D 36.

	Segmentos
Alimentação	21.016/016
Transporte	21.036/036 SK
	21.036/036 SK
	21.036/036 SK
	21.036/036 SKN
	21.024/024
	21.024/024
Cisalhamento	26.405/036
Transporte	21.024/024
Cisalhamento	26.405/036
Transporte	21.024/024
Cisalhamento	26.405/024
	26.405/024
	26.405/036
	26.405/018
Elemento de reversão	56.405.12
	56.405.12
Transporte	21.024/024
Cisalhamento	26.405/024
	26.405/024
Transporte	21.024/024
	21.024/024
	21.024/024
	21.024/024
Cisalhamento	26.405/024
Elemento de Reversão	56.405/012
Cisalhamento	26.405/012
Elemento de Reversão	56.405/012
Cisalhamento	26.905/024
Transporte	21.036/018
	21.036/036
	21.036/036
	21.036/036
	21.036/036
	21.024/024
21.024/024	
Cabeçote	21.024/024

APÊNDICE IV: Curva de análise Termogravimétrica para a argila.

