

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA:  
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E SUA APLICAÇÃO COMO  
EMBALAGEM DE ALIMENTOS**

**Gislene Zehetmeyer**

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/MONTMORILONITA:  
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES E SUA APLICAÇÃO COMO  
EMBALAGEM DE ALIMENTOS**

**Gislene Zehetmeyer**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre Agosto/2010 e Maio/2012, sob a orientação do Professor Doutor Ricardo Vinícius Bof de Oliveira. Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência dos materiais pela seguinte comissão examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. José Manoel Marconcini  
*EMBRAPA Instrumentação*

Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto  
*Instituto de Física – UFRGS*

Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall  
*Instituto de Química – UFRGS*

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira  
*Orientador*

*Dedico este trabalho aos meus pais Volnei e Ilaine, meu irmão Geferson, por terem sempre me apoiado em minhas decisões e que mesmo longe, estavam tão presentes nesta caminhada, me mostrando o sentido da palavra família, e em especial à minha mãe, também professora, que sempre me mostrou o lado acadêmico da vida e acima de tudo uma pessoa forte, maravilhosa e com certeza a minha estrela maior.*

**MUITO OBRIGADA POR TUDO!!!**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira pela oportunidade de realização deste trabalho, pela confiança depositada, pela paciência, pela sua orientação e incentivo para o meu crescimento pessoal e profissional, pelas valiosas conversas esclarecedoras, pelos ensinamentos e acima de tudo, pela amizade.

Ao Professor Adriano Brandelli, pela carinhosa receptividade em seu laboratório e ajuda.

A Professora Rosane M. D. Soares pela ajuda na compreensão em determinadas etapas do trabalho, muito obrigada pela prestatividade e pelos ensinamentos.

Um agradecimento mais do que especial à Júlia Ávila, que apareceu em minha vida como um anjo, e por ser este ser inexplicável que é, pelas longas conversas, pelas palavras, pelos ensinamentos, acredito que já nos conhecíamos antes, e por cuidar de mim. Assim como à Aline Knorst, que é minha irmã por escolha, e também à Lívia pessoa formidável, que apareceu em minha vida também, que dividem comigo os dias, as alegrias, as tristezas, obrigada pelas risadas intermináveis, pelas longas horas de chimarrão, pelas deliciosas jantãs, e que de certa forma passaram a ser minha “família” aqui. Obrigada por me fazerem entender o sentido da palavra “amizade”, pelas palavras tão amigas, pelos gestos de carinho, pela cumplicidade, pelo “amor” que habita em nossa casa. Obrigada por existirem em minha vida, AMO VOCÊS!

A amiga Nara, que quando está por perto traz muita energia boa e muita luz, por ser tão querida e amável, obrigada por tudo!

A Professora Maria C. R. Peralba pela carinhosa recepção aqui em Porto Alegre e por ser tão especial, obrigada por tudo!

A todas as meninas do laboratório de análises microbiológicas do Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos da UFRGS, em especial à Maninha, Aline, Márcia e Letícia com a sua ajuda na realização dos ensaios. E em especial ao Rober, que mesmo me fazendo madrugar todos os dias foi fundamental para realização das análises físico-químicas e pela valiosa ajuda em tudo, o meu muito obrigada!

A todos os professores do PGCIMAT que me deram a oportunidade de conhecimento de novos materiais através de suas disciplinas e que foram fundamentais no decorrer deste projeto.

Ao técnico do LAMAT Júlio César Pacheco Vaguetti pela sua disposição e ajuda na realização das análises de DSC e TGA.

À Braskem pela oportunidade da realização de algumas análises, em especial ao Sr. Mauro Oviedo.

A todo o pessoal do laboratório K-208A, que me acolheram da melhor forma possível tornando o ambiente de trabalho muito agradável, pelo carinho, ajuda, prestatividade, pelo empréstimo dos IC's, pela troca de experiências, companheirismo e alegrias, fundamentais nestes dois anos. Em especial agradeço ao Johnny pela disponibilidade em sempre me ajudar, pelos conhecimentos, dicas, paciência e pelos ensinamentos poliméricos, mas acima de tudo a sua valiosa amizade. Ao Otávio Bianchi pelas valiosas idéias, pela ajuda e por sua amizade. À Naty pela amizade que vou levar comigo sempre, pelo carinho, conversas, ajuda com os saquinhos de suco e muitos cafés da física, bem como ao querido César Wanke que só pelo fato de estar no laboratório, já alegre o ambiente e por ser esta pessoa amiga. Ao Felipe por ser uma pessoa muito querida e muito tranquila. Aos alunos de iniciação científica que passaram pelo laboratório, como a querida Taís que deixou saudade, o querido Fred, Bruno, Ítalo, Cristina e Júlia e aos que ainda estão conosco, Ketty, Gustavo, Rochele, Andressa por serem tão queridos e dedicados, um obrigado muito especial.

A todos os colegas do Laboratório K212, em especial à Kelly pela ajuda, e pela paciência no seu ensinamento, ao Luís Gustavo pela ajuda nas análises e pelo chimarrão, à Larissa, Claudinha, Eveline, Evelise, Stael, Hugo e Creusa pela ajuda e pela amizade.

Ao Renan que me acolheu de braços abertos, pela disponibilidade e ajuda, pelos conhecimentos, pelas curiosidades, palavras amigas na hora da necessidade e principalmente pela sua amizade, que é muito especial.

Aos meus grandes amigos Mauro, Alex, Tauane e Raquel que foram fundamentais no decorrer destes anos, obrigada pela amizade, pela cumplicidade, pelo carinho, respeito, pelas risadas, pela hora do chimarrão, almoço enfim, pela presença de vocês em minha vida, levo vocês no meu coração. Eu Amo Vocês. Obrigada por tudo!

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, e que por ventura eu possa ter esquecido de listar aqui, os meus sinceros agradecimentos.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitar o convite e ajudar de alguma forma com as suas valiosas contribuições.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários.

A CAPES pela bolsa de estudo.

À Deus, para todo e sempre.

*“O que você tem, todo mundo pode ter.  
Mas o que você é, ninguém pode ser.”*

(Clarice Lispector)

*“Os metais que me desculpem, mas os **polímeros** são essenciais.  
Eles são como as pessoas, quanto mais **crystalinos**,  
mais interessantes ficam.”*

## **Trabalhos Publicados**

### ***Artigos Publicados***

1. Zehetmeyer, G.; Brandelli, A.; Soares, Rosane Michele Duarte; Mauler, Raquel S.; Oliveira, R. V. B. Evaluation of Polypropylene/Montmorillonite nanocomposites as food packaging material. *Polymer Bulletin*, 2012, 68, 2199.

### ***Trabalhos completos publicados em anais de congressos***

1. Gislene Zehetmeyer; Oliveira, Ricardo Vinicios Bof de. Influência da estrutura de nanocompósitos PP/MMT nas propriedades de impacto e de permeabilidade. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão - SP.
2. Gislene Zehetmeyer; Oliveira, Ricardo Vinicios Bof de. Evaluation of thermal and mechanical properties of Food-Packaging PP/MMT nanocomposites. In: XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado.

### ***Resumos publicados em anais de congressos***

1. Gislene Zehetmeyer; Oliveira, Ricardo Vinicios Bof de. Mechanical and morphological properties of PP/MMT nanocomposites to orange juice packaging. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado.

### ***Apresentações de Trabalho***

1. Gislene Zehetmeyer; Oliveira, Ricardo Vinicios Bof de. Evaluation of thermal and mechanical properties of Food-Packaging PP/MMT nanocomposites. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1	POLIPROPILENO .....	6
3.2	MONTMORILONITA .....	9
3.3	NANOCOMPÓSITOS .....	12
3.3.1	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ARGILAS	16
3.3.2	MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS .....	18
3.3.3	PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ARGILA .....	21
3.3.4	OUTRAS PROPRIEDADES .....	23
3.3.5	NANOCOMPÓSITOS NA APLICAÇÃO DE EMBALAGENS.....	25
3.3.6	VANTAGENS DOS NANOCOMPÓSITOS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS .....	27
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
4.1	MATERIAIS .....	29
4.2	MÉTODOS.....	30
4.2.1	Preparação dos Nanocompósitos.....	30
4.2.2	Extrusão de Filmes Planos .....	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	32
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	33
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
4.3.3	Difração de Raios X (DRX) .....	35
4.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	35
4.3.5	Termogravimetria (TG).....	36
4.3.6	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	36
4.3.7	Ensaio de Tração .....	37
4.3.8	Impacto Izod (23°C) .....	37
4.3.9	Permeabilidade ao vapor de água.....	38
4.3.10	Permeabilidade ao Oxigênio .....	38

4.3.11	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	39
4.3.12	Produção do suco de laranja, armazenamento e análises físico-químicas	40
4.3.13	Determinação da Atividade Antimicrobiana dos Filmes	45
4.3.14	Espectroscopia na região do UV-Visível	46
4.3.15	Fotólise	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>49</b>
5.1	Morfologia dos nanocompósitos	49
5.2	Propriedades Térmicas	60
5.3	Propriedades Viscoelásticas	66
5.4	Propriedades Mecânicas	69
5.5	Permeabilidade	76
5.6	Qualidade do suco de laranja armazenado nas embalagens dos filmes de PP puro e seus nanocompósitos	79
5.7	Propriedades Óticas dos filmes	87
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da aplicação da nanotecnologia a polímeros. ....	2
Figura 2. Segmentação do mercado do plástico no Brasil. ....	6
Figura 3. Esquema simplificado de obtenção do polipropileno. ....	7
Figura 4. Representação esquemática das configurações estereoquímicas do PP: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático.....	9
Figura 5. Estrutura da montmorilonita mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias. ....	10
Figura 6. Morfologia da MMT esfoliada na matriz polimérica. ....	11
Figura 7. Estrutura da montmorilonita em lamelas e/ou folhas. ....	12
Figura 8. Representação da dimensão das nanocargas.....	14
Figura 9. Esquema das etapas básicas no processamento de polímeros intercalados com nanocarga de argila.....	17
Figura 10. Representação esquemática dos diferentes tipos de nanocompósitos resultantes da interação do polímero e silicatos em camadas: (a) microcompósitos, (b) nanocompósitos intercalados e (c) nanocompósitos esfoliados. ....	19
Figura 11. Esquema dos diferentes estados de dispersão das nanocargas em polímeros com resultados correspondentes às técnicas de MET e DRX. ....	20
Figura 12. Comparação do reforço de nylon 6 da montmorilonita organicamente modificada para nanocompósitos e fibra de vidro. ....	21
Figura 13. Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica. ....	22
Figura 14. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno. ....	29
Figura 15. Estrutura química do sal de amônio quaternário. ....	29
Figura 16. Extrusora utilizada para a obtenção dos nanocompósitos. ....	30
Figura 17. Corpos de prova de PP puro e dos nanocompósitos de PP/MMT conformados para os testes mecânicos.....	31
Figura 18. Ilustração dos filmes puxados pelos roletes de tração e bobinados em cilindros (rolos), na obtenção de filmes planos.....	32
Figura 19. Resumo das análises utilizadas para caracterizar os materiais obtidos. ....	33
Figura 20. Suco de Laranja em contato com filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT.....	40
Figura 21. Refratômetro utilizado para determinação de sólidos solúveis totais.....	42
Figura 22. Titulação com a solução de Fehling até o descoloramento do indicador. ....	43
Figura 23. Representação esquemática da medida da transmissão de luz da amostra de filme. ....	46
Figura 24. Ilustração para medida no espectrofotômetro para montmorilonita (pó). ....	47
Figura 25. Estrutura molecular do Azul de Metileno.....	47
Figura 26. Embalagem dos filmes de nanocompósitos de PP/MMT contendo a solução de Azul de Metileno para o teste de degradação.....	48
Figura 27. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP/MMT para os corpos de prova injetados: (a, b) 1%, (c, d) 2% e (e, f) 5% de MMT.....	50
Figura 28. Micrografias de MEV dos filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT sem contato com o suco: (a) PP puro, (b) 1%, (c) 2% e (d) 5% de MMT.....	52

Figura 29. Micrografias de MEV para as amostras dos filmes de embalagem após 10 dias de contato com o suco: (a, b) PP puro, (c, d) 1%, (e, f) 2% e (g, h) 5% de MMT.....	54
Figura 30. Difratoogramas de raios X para os corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos.....	56
Figura 31. Difratoogramas de raios X para as amostras de filmes de PP e dos nanocompósitos. ....	57
Figura 32. Difratoogramas de raios X dos corpos de prova injetados do PP puro, seus nanocompósitos e argila montmorilonita. ....	58
Figura 33. Curvas DSC (1°. resfriamento) para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos. ....	60
Figura 34. Curvas DSC (2°. aquecimento) para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos. ....	61
Figura 35. Curvas TG/DTG para a argila MMT Cloisite 15A.....	63
Figura 36. Curvas TG para as amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e seus nanocompósitos.....	64
Figura 37. Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para os corpos de prova injetados de PP e nanocompósitos. ....	67
Figura 38. Curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e nanocompósitos. ....	68
Figura 39. Propriedades mecânicas sob tração para as amostras dos corpos de prova injetados do PP puro e nanocompósitos de PP/MMT. ....	70
Figura 40. Resultados das análises de impacto para os corpos de prova injetados do PP puro e seus nanocompósitos.....	73
Figura 41. Força absorvida durante ensaio de impacto em função do tempo para as amostras dos corpos de prova do PP puro e seus nanocompósitos. ....	74
Figura 42. Curva padrão para calibração da solução padrão de ácido ascórbico demonstrando a linearidade do método. ....	82
Figura 43. Contagem total para o suco de laranja armazenado em embalagens de PP puro e com diferentes concentrações de MMT durante 10 dias de armazenamento sob refrigeração.83	
Figura 44. Contagem de bolores e leveduras para o suco de laranja armazenado em embalagens de filmes de PP puro e com diferentes concentrações de MMT durante 10 dias de estocagem sob refrigeração (4°C).....	84
Figura 45. Fotografias dos resultados dos testes antimicrobianos para as amostras de filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT com diâmetro de 6 mm para avaliação das zonas de inibição após incubação. ....	86
Figura 46. Espectro absorvância UV-Vis para a MMT utilizada na preparação dos nanocompósitos.....	88
Figura 47. Espectros de absorvância UV-Vis para os filmes de PP puro e nanocompósitos... 89	
Figura 48. Resultado referente ao espectro de absorvância para a MMT em ordem crescente de incorporação de carga na matriz de PP.....	90
Figura 49. Espectros de absorvância UV-Vis da solução de azul de metileno (sem a embalagem) irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio após diferentes tempos de exposição.....	91

Figura 50. Espectros de absorvância UV-Vis da solução de azul de metileno embaladas em filmes (25 $\mu\text{m}$ ) do nanocompósito PP + 5% MMT e irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio após diferentes tempos de exposição. ....	92
Figura 51. Concentração relativa ( $C/C_0$ ) do Azul de Metileno, puro e embalado nos filmes de PP e seus nanocompósitos, após diferentes tempos de irradiação. ....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do polipropileno.....	8
Tabela 2. Estrutura química dos 2:1 filosilicatos comumente utilizados.....	15
Tabela 3. Concentração dos elementos relativos a partir das análises de EDS do PP puro e dos nanocompósitos de PP/MMT, antes e após o armazenamento com o suco de laranja. ....	55
Tabela 4. Resultados de difração de raios X dos picos característicos e espaçamento basal dos corpos de prova injetados de PP/PP/MMT e da argila Cloisite 15A. ....	59
Tabela 5. Resultados de DSC para o PP puro e nanocompósitos. ....	62
Tabela 6. Resultados dos dados de termogravimetria do PP e nanocompósitos de PP com até 5% MMT.....	65
Tabela 7. Resultados das propriedades mecânicas sob tração obtidas para amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e seus nanocompósitos. ....	71
Tabela 8. Resultados das propriedades de impacto para os corpos de prova injetados do PP puro e seus nanocompósitos.....	74
Tabela 9. Permeabilidades ao oxigênio e ao vapor d'água para as amostras dos filmes obtidos a partir do PP puro e seus nanocompósitos.....	78
Tabela 10. Características físico-químicas do suco de laranja estocado durante 10 dias em embalagens de PP e em seus nanocompósitos. ....	80

## RESUMO

Neste trabalho foram utilizados nanocompósitos de polipropileno (PP) e montmorilonita (MMT) modificada organicamente com um sal de amônio quaternário. Os nanocompósitos foram preparados através da intercalação no estado fundido em extrusora dupla-rosca. Estes materiais foram estudados com o intuito de utilização como materiais de embalagem de alimento. Os nanocompósitos foram avaliados por meio das análises térmicas, mecânicas e morfológicas. Além disso, medidas de permeabilidade ao oxigênio e vapor de água também foram realizadas. E para verificar a eficiência das embalagens de nanocompósitos de PP/MMT, foram avaliadas as propriedades óticas destes filmes utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. O suco de laranja foi utilizado como o alimento modelo e as suas propriedades físico-químicas e microbiológicas foram determinadas. Apesar de não serem observadas mudanças significativas nas propriedades de tração dos nanocompósitos, a resistência ao impacto apresentou melhorias substanciais com maiores concentrações de nanocarga na matriz polimérica. A microscopia eletrônica revelou certa homogeneidade, apresentando algumas lamelas esfoliadas de MMT na matriz de PP. Em relação à eficácia dos filmes para embalagem, a qualidade do suco de laranja foi mantida após 10 dias de armazenamento. Além disso, a MMT tem demonstrado uma elevada capacidade de melhorar as propriedades de barreira do PP. As lamelas de argila também mostraram eficiência em relação às propriedades óticas dos filmes em função do maior número de nanopartículas na matriz de PP, atuando como um absorvedor UV. Foram observados maiores deslocamentos em comprimentos de onda entre 215 nm e 254 nm, pois quanto maior a concentração de nanocarga na matriz polimérica, maior era a absorbância na região de 254 nm. Este comportamento é característico da argila MMT que absorve mais energia neste comprimento de onda. Em suma, este trabalho procura esclarecer um pouco mais a eficiência alegada de nanocompósitos como materiais de embalagem de alimento.

## ABSTRACT

In this work nanocomposites of polypropylene (PP) and organically modified montmorillonite (MMT) with a quaternary ammonium salt were used. Nanocomposites were prepared by melt compounding using a twin-screw extruder. These materials were studied in order to use as packaging material for food. The nanocomposites were evaluated by thermal, mechanical, and morphological analyses. Besides, measurements of oxygen and water vapor permeability were also conducted. And to check the efficiency of nanocomposites packaging of PP/MMT, were evaluated optical properties of these films using a UV-Vis spectrophotometer. Orange juice was used as modeling food and its physical-chemical and microbiological properties were determined. Although no significant changes in nanocomposites tensile properties were observed, the impact strength presented a substantial enhancement with higher concentrations of nanoclay in the polymeric matrix. Electronic microscopy revealed certain homogeneity, showing some MMT exfoliated lamellae in the PP matrix. Regarding the package films efficacy, the orange juice quality was maintained after 10 days of storage. Besides, MMT have shown a high capacity to improve oxygen barrier properties of PP. Clay lamellae also showed efficiency in relation to optical properties of the films due to the higher number of nanoparticles in PP matrix, acting as a UV absorber. Larger displacements were observed at wavelengths between 215 nm and 254 nm, since the greater concentration of nanoclay in the polymeric matrix, greater the absorbance in region of 254 nm. This behavior is characteristic of clay MMT that absorbs more energy at this wavelength. Concluding, this work seems to clarify a little more the claimed efficiency of nanocomposites as food packaging materials.

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais é uma das linhas de pesquisa de grande interesse, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico. Nos últimos anos os rápidos avanços na nanociência e na nanotecnologia abriram novas perspectivas para muitos setores industriais e de consumo<sup>1</sup>. Em vista disso, o campo de aplicação dos polímeros tem sido largamente ampliado, ocupando espaços antes pertencentes a outros materiais como as cerâmicas e os metais<sup>2</sup>.

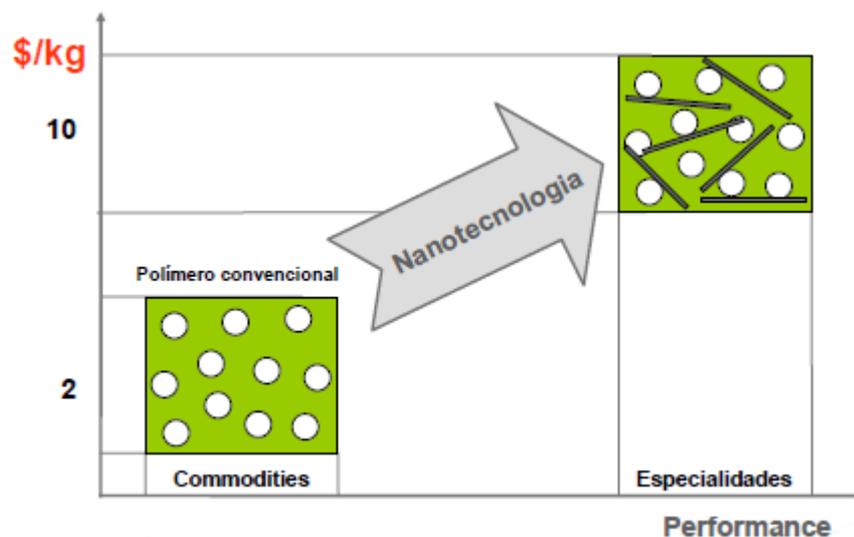
Nas últimas três décadas, o uso de polímeros como materiais de embalagem de alimentos aumentou enormemente devido as suas vantagens sobre outros materiais tradicionais<sup>3</sup>. Embalagens de alimentos representam um mercado de alto potencial para materiais poliméricos. A busca contínua pela inovação em embalagens de alimentos e bebidas é impulsionada principalmente pelas necessidades e exigências dos consumidores influenciadas pela evolução das tendências globais. Nos últimos anos, os consumidores têm mostrado preferência por produtos alimentícios frescos, saborosos e minimamente processados, com uma vida de prateleira prolongada e novos sistemas de embalagens de alimentos tem sido desenvolvidos em resposta a estas tendências<sup>4</sup>.

Estas novas aplicações requerem, principalmente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui<sup>2</sup>. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de nanocargas e, neste caso, o material é denominado de nanocompósito polimérico. Pois são materiais que representam uma classe de compósitos em que as nanocargas presentes na matriz polimérica encontram-se dispersas em dimensões nanométricas<sup>2,5-8</sup>. Uma das grandes vantagens destes materiais é que a melhoria das propriedades é obtida com pequenas concentrações de carga aplicada<sup>5,9</sup>, dependendo da geometria e natureza dos materiais, pode resultar em novas e melhores propriedades funcionais tais como a barreira a gases<sup>9-11</sup>, estabilidade térmica e propriedades mecânicas<sup>12, 13</sup>.

Dentre as nanocargas mais utilizadas em nanocompósitos poliméricos a montmorilonita (MMT), do grupo das esmectitas, apresenta um grande interesse por apresentar diversas características de nanocargas lamelares, entre elas a propriedade de barreira a gases e também por serem encontradas com grande facilidade (fonte natural) e apresentarem baixo custo em comparação com outras nanocargas<sup>14, 15</sup>.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados como matriz na preparação de nanocompósitos de polímero/argila. Este interesse está associado à versatilidade do

polímero, pois exibe uma atrativa combinação de baixo custo, propriedades como uma baixa densidade, ampla gama de aplicações e fácil processamento<sup>16, 17</sup>, que aliado ao uso da nanotecnologia, pode exibir melhores propriedades do que quando comparado ao polímero puro. Além destes ganhos em relação às propriedades destes materiais, as indústrias estão constantemente recorrendo ao uso da nanotecnologia (como mostra a Figura 1) buscando agregar valores a materiais como o polipropileno<sup>17, 18</sup>. O seu sucesso por um lado está baseado nas excelentes propriedades intrínsecas e, por outro, no contínuo avanço em seus processos de fabricação, o que lhe permite adaptar-se e ser adaptado para cobrir as necessidades de todo tipo de mercado, tanto quando se requer um produto mais barato, ou quando se trata de necessidades mais sofisticadas<sup>19</sup>.



**Figura 1. Representação da aplicação da nanotecnologia a polímeros<sup>20</sup>.**

As embalagens de nanocompósitos estão previstas para tornar-se uma parcela significativa do mercado de embalagens de alimentos no futuro próximo. A nanotecnologia em polímeros é desenvolvida atualmente, para melhorar o desempenho a barreiras pertencentes a gases como o oxigênio e o dióxido de carbono. Está provado também, que melhora o desempenho de barreira aos raios ultravioleta, bem como para adicionar resistência, rigidez, estabilidade dimensional e durabilidade a altas temperaturas<sup>21-24</sup>. Além disso, a embalagem com propriedades de barreira melhorada estende a vida de prateleira dos alimentos, evitando a umidade ou substâncias como o oxigênio ou sabores estranhos interagindo com a comida. Evitando o contato entre estas substâncias e os alimentos, diminui o risco de reações adversas que poderiam reduzir a qualidade organoléptica e/ou sanitária do produto<sup>4</sup>. A aplicação de maior interesse comercial é a obtenção de filmes com melhores

propriedades de barreira, levando a redução da permeabilidade e da possibilidade de novas aplicações ou mesmo visando a redução de custo econômico e ambiental das embalagens.

O principal método para a obtenção dos nanocompósitos de PP/MMT é a preparação no estado fundido devido à fácil processabilidade da resina base, e normalmente uma extrusora dupla-rosca é utilizada para a obtenção dos nanocompósitos, pelo fato de que este equipamento apresenta uma alta taxa de cisalhamento<sup>25</sup>. O grau de aprimoramento das propriedades dos nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita (PP/MMT) está relacionado com a interação entre a argila e a cadeia do polímero, além da difusão das cadeias poliméricas nas camadas da argila<sup>26, 27</sup>. De fato, neste sistema, as interações argila/matriz são altas o suficiente para obter uma morfologia otimizada consistindo em uma maior população de argilas esfoliadas com uma forte interface em relação à matriz polimérica<sup>28</sup>.

Embora uma série de estudos sobre nanocompósitos de PP/argila tenham sido realizados, apenas poucos estudos envolvendo nanocompósitos com a aplicação direta em embalagem de alimentos podem ser encontrados na literatura. É neste contexto que este trabalho está inserido, tendo em vista o estudo da incorporação da montmorilonita em diferentes concentrações na matriz de polipropileno e, o desenvolvimento de filmes de embalagens de alimentos que podem levar a propriedades mecânicas e de barreira melhoradas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Preparar e caracterizar nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita através de suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, e avaliar sua aplicação como embalagem de um alimento modelo.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar os nanocompósitos com diferentes proporções de nanocarga através da mistura no estado fundido;
- Investigar a morfologia dos nanocompósitos obtidos através de análises de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a influência da montmorilonita nas propriedades térmicas dos nanocompósitos;
- Estudar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos, verificando a influência da adição da MMT ao polipropileno quanto a sua resistência ao impacto e tração;
- Avaliar as propriedades de barreira dos filmes de nanocompósitos produzidos;
- Verificar a migração das nanocargas para soluções em contato com os nanocompósitos;
- Investigar a influência do contato do suco de laranja com o nanocompósito na estabilidade físico-química deste alimento;
- Avaliar as propriedades óticas dos filmes de nanocompósitos de PP/MMT.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Devido às várias propriedades dos polímeros, o uso destes materiais vem crescendo no Brasil e no mundo. Araújo e Negri<sup>29</sup> relatam que o panorama mundial do segmento de transformados plásticos é de crescimento, e segundo as informações da *Plastics Europe* o consumo mundial de plásticos ultrapassou 230 milhões de toneladas/ano em 2005, mantendo uma taxa de crescimento anual de 5,2%.

Em 2006, os números mostram que a grande São Paulo e o interior do estado continuam concentrando a maior parte das empresas transformadoras de plásticos do Brasil, representando 49% do total. Assim como, o estado do Rio Grande do Sul também se manteve na segunda colocação, representando 13% das empresas processadoras de plástico do Brasil<sup>30</sup>.

Com relação aos principais destinos de exportação, os parceiros comerciais mais tradicionais do Brasil são os EUA, Argentina e Chile, estes países em 2007 foram os principais destinos de exportação brasileira<sup>29</sup>.

Dados revelaram que o setor de embalagens previa crescimento de até 6% para o ano de 2010, uma pesquisa realizada em parceria entre a Associação Brasileira de Embalagens (Abre) e a fundação Getúlio Vargas (São Paulo, SP) verificaram que as exportações diretas representaram um bom faturamento, quando os setores de embalagens plásticas e metálicas foram as que tiveram melhor desempenho. Ainda revelaram que o setor apresentou um crescimento entre 4,7 e 6,1% e uma receita de aproximadamente R\$ 39 milhões<sup>31</sup>.

Em 2011 foram criados cerca de 10 mil empregos na indústria de transformação de material plástico, apresentando um crescimento de 3%. Pode-se dizer que o setor de transformados plásticos é o terceiro maior empregador da indústria de transformação brasileira, e responde a 4% do total de empregos neste setor<sup>32</sup>.

No Brasil, a industrialização e o desenvolvimento das embalagens têm possibilitado a redução da perda de alimentos, com o aumento da segurança alimentar e a popularização de produtos antes restritos a algumas parcelas da sociedade<sup>33</sup>. As embalagens vêm sendo consideradas como o maior veículo de venda, de construção de marca e da identidade de um produto, já que elas são o primeiro contato do consumidor com o produto, sendo fundamentais para a escolha e a compra. Cerca de 70% de todas as compras resultam de decisões tomadas no ponto de venda, 50% são feitas por impulso, e o tempo que o consumidor dedica à decisão de compra é de aproximadamente 4 segundos somente<sup>4</sup>. Atualmente, os polímeros são aplicados em vários setores, como na construção civil, indústria automotiva, eletroeletrônicos, no setor de embalagens e entre outros. No mercado

de embalagens, o plástico ocupa o primeiro lugar entre os maiores produtores de embalagens para o setor alimentício<sup>34</sup> (Figura 2). O maior uso de embalagens plásticas e de papelão se deve ao seu baixo custo. As principais aplicações das embalagens plásticas são em quantidade (14,5%) e são destinadas ao setor alimentício (17,5%). O Brasil apresenta um grande potencial de expansão devido ao seu baixo consumo *per capita* e as oportunidades de substituição de materiais<sup>35</sup>.

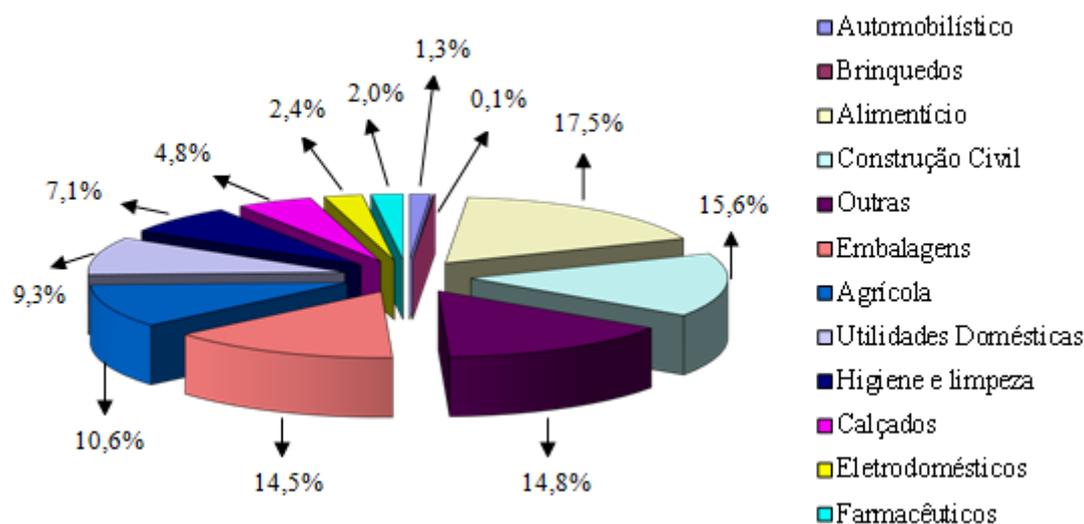


Figura 2. Segmentação do mercado do plástico no Brasil.

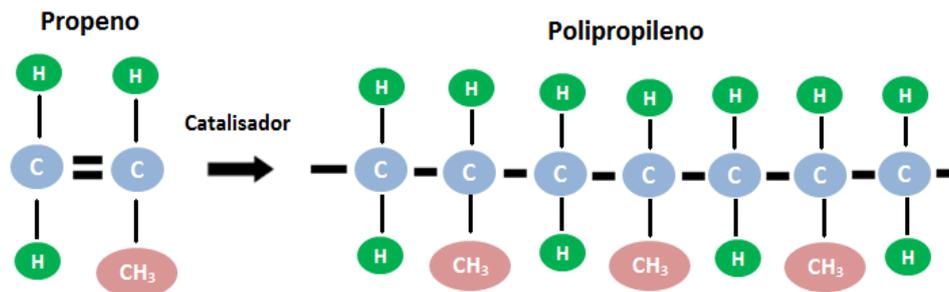
O plástico é o material mais utilizado pelos produtores de embalagens para o setor alimentício. Estas embalagens podem estar na forma de sacolas, garrafas, caixas e filmes. Os filmes especiais e as embalagens plásticas laminadas (com as suas propriedades de barreira a gases, a vapor d'água, a aromas ou à luz, e grande flexibilidade) estão cada vez mais presentes nos supermercados, por atenderem às exigências dos consumidores quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos<sup>34, 36</sup>.

A possibilidade de combinação com outros materiais associada ao desenvolvimento de tecnologias de acondicionamento cria oportunidades de aplicações muito diversificadas, favorecendo a expansão do uso de plásticos para praticamente todos os tipos de alimentos industrializados<sup>37</sup>.

### 3.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um termoplástico pertencente à família das *poliolefinas* e foi obtido a partir da polimerização (Figura 3) do monômero propeno (ou propileno) através de

catalisadores em 1954 por Giulio Natta. A sua aplicação industrial se tornou possível em 1957<sup>38-40</sup>, quando o sistema de catálise possibilitou a origem de um produto sólido semicristalino, com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas<sup>38</sup>. Este polímero é um dos mais utilizados atualmente devido ao seu baixo custo, fácil processabilidade, reciclabilidade e boas propriedades mecânicas, utilizado principalmente em aplicações de fabricação de para-choques para automóveis<sup>41</sup> e embalagem para alimentos<sup>42, 43</sup>.



**Figura 3. Esquema simplificado de obtenção do polipropileno.**

O polipropileno é um dos mais importantes termoplásticos comerciais, por apresentar propriedades intrínsecas superiores, como uma alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade (Tabela 1). Além disso, apresenta temperatura de transição vítrea em torno de ( $T_g = 10^\circ\text{C}$ ), o que permite sua aplicação em uma faixa de temperatura relativamente grande<sup>44</sup>. Mas, por ter natureza apolar e baixa rugosidade, o PP exibe baixa propriedade de adesão, o que resulta em baixas propriedades físicas quando apresentado na forma laminada. Assim falando, a característica apolar do PP define propriedades como baixa higroscopicidade, dificuldade de impressão e pintura, e baixa dispersão de cargas orgânicas. A modificação do PP com grupamentos polares, além de melhorar a compatibilidade em misturas com outros polímeros, aumenta a adesão entre o polímero e superfícies metálicas<sup>45</sup>.

As propriedades de polímeros semicristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. O PP semicristalino apresenta ambas as fases, cristalina e amorfa, desta forma, a quantidade relativa de cada fase depende das características estruturais e estereoquímicas das cadeias do polímero, e das condições técnicas na qual a resina será convertida no produto final, tais como fibras, filmes e várias outras formas geométricas durante a fabricação por extrusão, termoformagem ou moldagem<sup>38</sup>. Suas propriedades no estado fundido estão diretamente relacionadas com a sua massa molecular e a distribuição da massa molecular no polímero<sup>46</sup>. As principais propriedades do homopolímero de propileno são uma boa rigidez e alta

resistência térmica, com limitada resistência ao impacto à baixa temperatura. Os principais fatores que atuam nestas propriedades são a isotaticidade, massa molecular (MM) e a distribuição do massa molecular, as quais influenciam a cristalinidade do material<sup>47</sup>.

**Tabela 1. Principais propriedades do polipropileno<sup>38,48</sup>.**

Propriedades	Valores
Densidade	0,90 – 0,95 g cm <sup>-3</sup>
Índice de refração	1,45 – 1,49
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	0 – 20°C
Temperatura de fusão ( $T_m$ )	155 – 170°C
Cristalinidade	60 – 70%
Módulo de elasticidade a 23°C	1,14 – 1,55 GPa
Resistência ao impacto Izod a 23°C	25 – 30 J m <sup>-1</sup>
Resistência à tração a 23°C	31,0 – 41,4 MPa

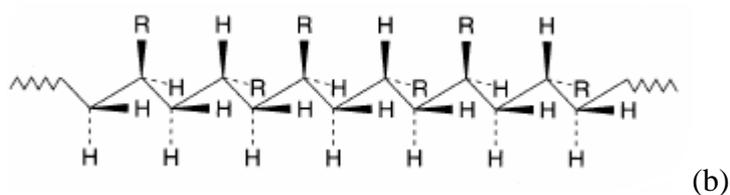
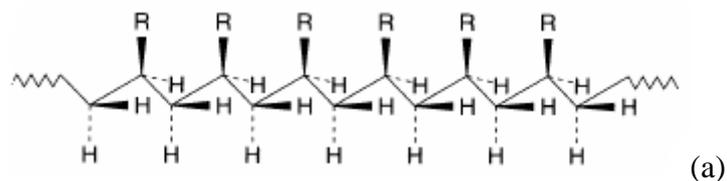
O grau de cristalinidade do homopolímero de polipropileno é governado pela taticidade das cadeias. A Figura 4 apresenta as configurações estereoquímicas do PP.

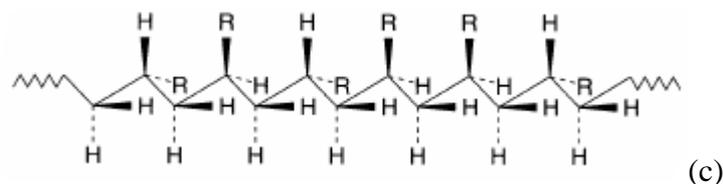
O polipropileno pode ser encontrado apresentando três tipos de estruturas configuracionais:

- Isotático: é o tipo de estrutura apresentado pelo polipropileno comercial normal, apresentando uma cadeia com todos os grupos metila posicionados para o mesmo lado quando a cadeia está na conformação zigzague planar, permitindo que o PP se cristalice com esta regularidade<sup>49</sup>.

- Sindiotático: os grupos metila estão ordenados de forma alternada de um lado e de outro da cadeia polimérica<sup>49</sup>.

- Atático: apresenta distribuição aleatória dos grupos metila, neste caso não há taticidade e nem cristalinidade, sendo um polímero amorfo<sup>49</sup>.





**Figura 4. Representação esquemática das configurações estereoquímicas do PP: (a) isotático, (b) sindiotático e (c) atático**

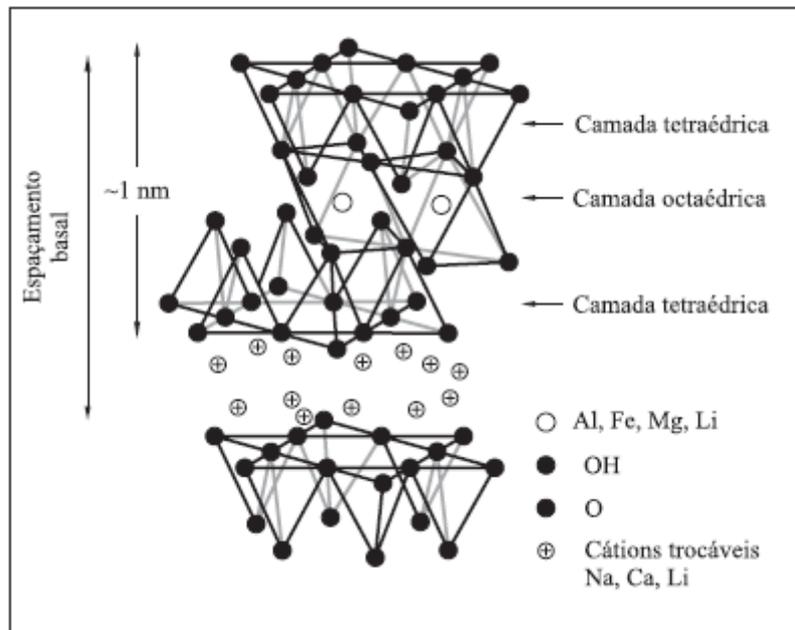
As vantagens para a razão do rápido crescimento na capacidade de produção do polipropileno é com relação ao seu custo e propriedades, comparado por exemplo, aos polietilenos. O custo econômico do material puro e a alta eficiência de catálise têm feito com que o polipropileno seja um material plástico com custo muito baixo<sup>49</sup>. O polipropileno é um dos polímeros mais comumente usados<sup>50</sup>, o que o torna um bom candidato para a produção de nanocompósitos. Além disso, filmes de PP são utilizados em aplicações de embalagens por causa das suas boas propriedades de barreira, força e transparência, o alongamento biaxial do material seja em uma única etapa ou sequência é um passo fundamental na produção de filmes de polipropileno para aplicações em embalagens<sup>51</sup>.

O PP por ser considerado um polímero *commodity*, ou seja, de baixo custo agregado, faz com que diversos fabricantes de polipropileno invistam na conversão desta resina em produtos de especialidades. Desta forma, diversos materiais com propriedades diferenciadas através da incorporação de aditivos ao polímero como materiais com atividade antimicrobiana<sup>52</sup>, pigmentos, compatibilizantes, estabilizantes e nanocargas (como a argila, nanotubos de carbono, grafite, nanofibras de celulose e nanopartículas de prata) são comercializados ou estão em pesquisa por grandes empresas<sup>38, 53</sup>.

### 3.2 MONTMORILONITA

A montmorilonita (MMT) é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade de Poitou na França. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, possui fórmula química geral  $M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 0,1  $\mu m$  a 2  $\mu m$ , com tamanho médio de  $\sim 0,5 \mu m$  e formato de placas ou lâminas<sup>54</sup>. Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 e, conforme mostrado na Figura 5, é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de

alumina, que se mantém unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários micrometros<sup>13, 14, 55</sup>.

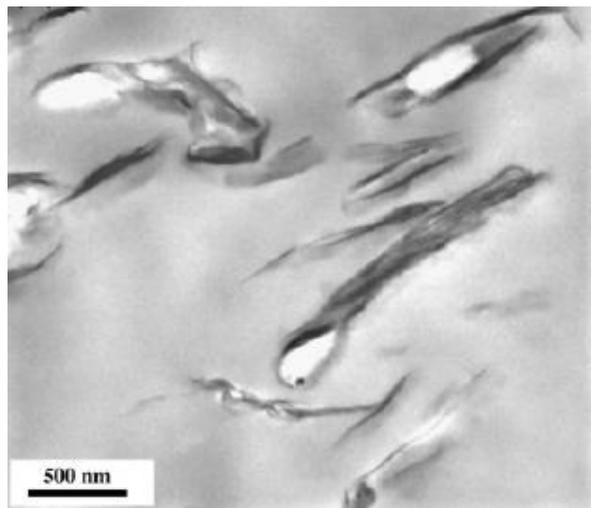


**Figura 5. Estrutura da montmorilonita mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias<sup>56</sup>.**

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas do tipo Van der Waals. Entre estas placas existem lacunas denominadas galerias ou ainda, chamadas de camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições de cargas, como por exemplo, nas posições tetraédricas, o cátion  $\text{Si}^{+4}$  pode ser substituído por  $\text{Al}^{+3}$ , e nas posições octaédricas o cátion  $\text{Al}^{+3}$  pode sofrer substituição por  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$ , ou outro íon gerando uma carga negativa. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais<sup>5, 54</sup>. Estes tipos de silicatos em camadas são caracterizados por uma carga superficial moderada conhecida como a capacidade de troca iônica (CEC), sendo expressa em mequiv  $100\text{g}^{-1}$  de argila seca<sup>5</sup>. A capacidade de troca iônica traduz-se na quantidade de íons que um mineral argiloso ou argila, pode absorver ou trocar. Esta é uma das propriedades mais importantes de materiais como a argila, uma vez que os íons permutáveis influenciam grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações. Esta propriedade depende do tamanho médio das partículas, ou seja, aumenta com a diminuição do tamanho médio da partícula<sup>57</sup>. A soma da espessura de uma única camada da argila é de 0,96 nm e a galeria interlamelar representa a

unidade de repetição do material em camadas múltiplas, chamado de espaçamento basal ( $d_{001}$ )<sup>27</sup>, estes valores são obtidos pela soma de uma camada e uma intercâmara que representa a unidade de repetição do material empilhado, obtidos a partir dos padrões de difração de raios X<sup>58</sup>.

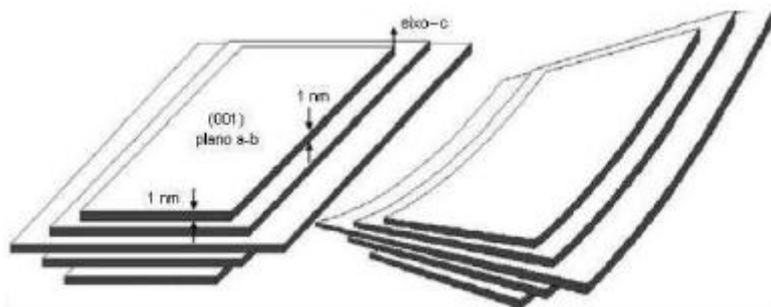
Uma das características que faz com que a montmorilonita seja de longe a mais estudada e empregada na preparação de nanocompósitos é pelo fato de poder ser encontrada com facilidade na natureza, é de origem natural (originária da alteração das cinzas vulcânicas), apresentando desta forma um baixo custo quando comparada com outras nanocargas, apresenta moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions (CEC 80 a 150 mequiv 100g<sup>-1</sup>), elevada área específica (área de superfície externa das partículas) em torno de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, elevada razão de aspecto (50 a 1000) e elevada rigidez (módulo de elasticidade de 178 GPa)<sup>59</sup>. A Figura 6 mostra a morfologia da montmorilonita, que pode apresentar estrutura intercalada ou esfoliada na matriz polimérica.



**Figura 6. Morfologia da MMT esfoliada na matriz polimérica<sup>60</sup>.**

Além do efeito reforçante, a argila pode atuar como um retardante de chamas pela redução da liberação de calor, provavelmente isso acontece porque a montmorilonita atua como uma barreira ao calor. Desta forma, a nanocarga aumenta a estabilidade do nanocompósito e auxilia na formação de carbono inorgânico superficial durante a decomposição térmica<sup>61</sup>. As camadas de argila geralmente têm uma orientação paralela nos planos basal ( $001$ ), que confere a estrutura laminada apresentada na Figura 7. Estas lamelas de argila podem apresentar uma espessura de aproximadamente 1 nm, largura de 100 nm e comprimento que varia de 30 a 2000 nm, o que proporciona a alta razão de aspecto apresentada por esta argila, que é a razão entre o comprimento e a espessura de cada folha.

Desta forma, a grande vantagem do uso das argilas como nanocargas quando aplicadas à matriz polimérica, é a capacidade de dispersar as folhas individuais (pela alta razão de aspecto) e a possibilidade de mudar sua superfície química através da troca de íons orgânicos<sup>54, 61</sup>.



**Figura 7. Estrutura da montmorilonita em lamelas e/ou folhas<sup>61</sup>.**

Quando as argilas são incorporadas aos polímeros, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Dessa forma, ocorre a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos. As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação de argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila<sup>10, 27, 56</sup>.

### 3.3 NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos poliméricos em geral têm sido reconhecidos como uma nova classe de materiais por sua extrema versatilidade, ganhando importância dia após dia, com um grande potencial de uso. Recentemente, o desenvolvimento de técnicas de síntese e a possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou possível a mistura de moléculas de resina plástica com partículas de dimensões nanométricas, produzindo os chamados nanocompósitos<sup>7, 8, 62</sup>.

Os nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos nos anos 80 por laboratórios de pesquisa acadêmica e de empresas. Em 1990, a Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de

barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Em 1995, a Toyota foi a primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em partes de um de seus carros populares<sup>26, 63-65</sup>.

Nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais<sup>66</sup>. Os nanocompósitos são materiais que possuem duas fases em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas, geralmente entre 1 e 100 nm. Nestes materiais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas<sup>15</sup>. Devido à grande necessidade de materiais com propriedades superiores e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados<sup>10</sup>.

Nanocompósitos poliméricos têm atraído grande atenção de muitos pesquisadores ao longo dos últimos anos, especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, como um resultado das propriedades potencialmente superiores que estes materiais podem exibir em comparação com compósitos convencionais. A adição de níveis mínimos (< 5%) de argilas organofílicas pode levar a uma melhora significativa de muitas propriedades, tais como das propriedades mecânicas, como a rigidez e a força<sup>67</sup>, propriedades de barreira<sup>10</sup>, propriedades térmicas e estabilidade dimensional dos nanocompósitos<sup>68</sup>.

Há muitos anos cargas inorgânicas têm sido usadas para melhorar o desempenho de materiais poliméricos, algumas das cargas mais populares utilizadas são a alumina, carbonato de cálcio, sílica, nanotubos de carbono e argila<sup>69</sup>. Um dos silicatos em camada mais comumente utilizado na adição em matrizes poliméricas para a obtenção de nanocompósitos é a montmorilonita (MMT)<sup>27</sup>. Estas cargas minerais quando possuem dimensões em escala nanométrica são geralmente denominadas de nanocargas e podem ser adicionadas aos polímeros em concentrações muito baixas, e ainda assim melhoram as suas propriedades sem um aumento significativo de massa do material, porque a alta razão de aspecto dos tactóides de argila permite um reforço significativo em cargas baixas, o que é muito importante economicamente<sup>70, 71</sup>. Outro fator relevante é que as nanocargas adicionadas não afetam as propriedades convencionais do polímero, como a processabilidade e a transparência<sup>72</sup>. No entanto, o principal desafio é alcançar um alto grau de esfoliação das camadas de

aluminossilicato entre a matriz polimérica utilizando um processo prático e econômico, como a intercalação no estado fundido.

A montmorilonita no seu estado natural apresenta caráter hidrofílico, neste caso, para que haja uma boa interação entre a argila e a matriz do polímero é necessário que seja feita uma modificação na sua superfície, para torná-la organofílica. Neste processo, são trocados os cátions sódio presentes nas lacunas, que também podem ser chamadas de galerias existentes entre as camadas estruturais, por cátions de sais de quaternário de amônio de cadeias longas, os quais contém acima de 12 carbonos, que fazem com que haja a expansão entre as galerias facilitando assim, a incorporação das cadeias poliméricas<sup>38, 56, 73</sup>.

As nanocargas geralmente aplicadas para a obtenção de nanocompósitos podem apresentar formas e tamanhos diferenciados (Figura 8), dependendo da sua estrutura, ou melhor, do número de dimensões nanométricas da carga reforçante. Pode-se classificá-los em três tipos: i) nanocompósitos contendo partículas na forma de lamelas com cerca de um nanômetro de espessura e centenas de milhares de nanômetros de comprimento (uma dimensão da carga reforçante é da ordem nanométrica), por exemplo, grafite e nanocompósitos de polímero reforçados com silicatos com estruturas lamelares (*polymer/layered-silicates nanocomposites*), de modo geral, as argilas; ii) nanocompósitos com estruturas tubulares (duas dimensões da carga reforçante são da ordem nanométrica) tais como materiais contendo nanofibras ou nanotubos de carbono; iii) nanocompósitos contendo partículas esféricas, também conhecidas como estruturas isodimensionais (três dimensões da carga reforçante estão na ordem nanométrica) com espessura <100 nm, nesta classe incluem-se materiais contendo partículas metálicas, partículas de sílica, negro-de-fumo<sup>74-77</sup>.

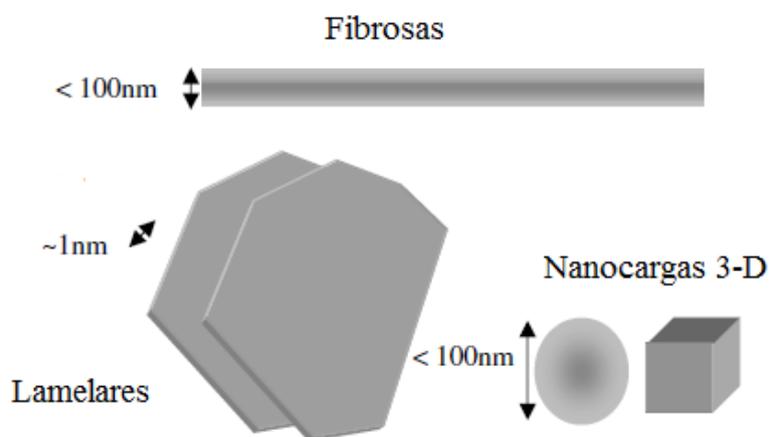


Figura 8. Representação da dimensão das nanocargas<sup>74</sup>.

Como já mencionado anteriormente, a classe de nanocompósitos poliméricos tem recebido bastante atenção nos últimos anos por toda a comunidade científica internacional, e traz como destaque os nanocompósitos poliméricos reforçados com argilas especialmente a montmorilonita, hectorita e a saponita. As composições químicas dessas argilas estão apresentadas na Tabela 2. São argilas que pertencem a família dos 2:1 filosilicatos, possuem redes cristalinas constituídas de camadas bi-dimensionais nas quais a camada octaédrica central de alumina ou magnesita é ligada pelo topo a duas estruturas tetraédricas de sílica de tal forma que íons de oxigênio, originalmente da camada octaédrica, são compartilhados com as camadas tetraédricas.

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, desta forma, quando estão dispersas na matriz polimérica promovem alterações nas propriedades da matriz. Estas alterações estão relacionadas com as interações químicas específicas entre carga e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, nomeadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico<sup>15</sup>.

A interação das partículas de nanoargila com a matriz polimérica ocorre em escala molecular. Além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação com os materiais de dimensões convencionais. Estes fatores é que determinam um aumento significativo das propriedades da resina-base, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais. Uma vez que a melhoria das propriedades é obtida com pequenas concentrações de nanoargila, (geralmente menores que 5% m/m)<sup>5</sup> e para se obterem propriedades semelhantes em compósitos convencionais é necessário adicionar teores entre 30% a 50% de carga<sup>78</sup>.

**Tabela 2. Estrutura química dos 2:1 filosilicatos comumente utilizados<sup>13,79</sup>.**

2:1 Filosilicato	Fórmula geral
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	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

### 3.3.1 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ARGILAS

Em relação ao método de preparação, algumas estratégias têm sido utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas. Eles incluem quatro processos principais<sup>79</sup>:

- **Esfoliação-adsorção:** a argila é esfoliada utilizando um solvente na qual o polímero (ou um pré-polímero no caso de polímeros insolúveis tais como a poliamida) é solúvel. Sabe-se que tais silicatos em camadas, devido às fracas forças entre as camadas, podem ser facilmente dispersos em solvente adequado. Se este solvente também dissolver o polímero desejado, é possível misturar o polímero com a argila no mesmo solvente. O polímero é então adsorvido às camadas delaminadas da argila e quando o solvente é evaporado, a estrutura do nanocompósito esfoliado é formada. As moléculas do polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas dispersas. Estas lamelas se reagrupam formando tactóides, porém agora contendo o polímero intercalado.

- **Intercalação por polimerização *in-situ*:** a argila é inchada dentro do monômero líquido (ou em uma solução do monômero) de modo que a polimerização possa ocorrer permitindo que o polímero consiga produzir a intercalação das camadas da argila. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico, ou através da inserção de um catalisador entre as lamelas da nanocarga.

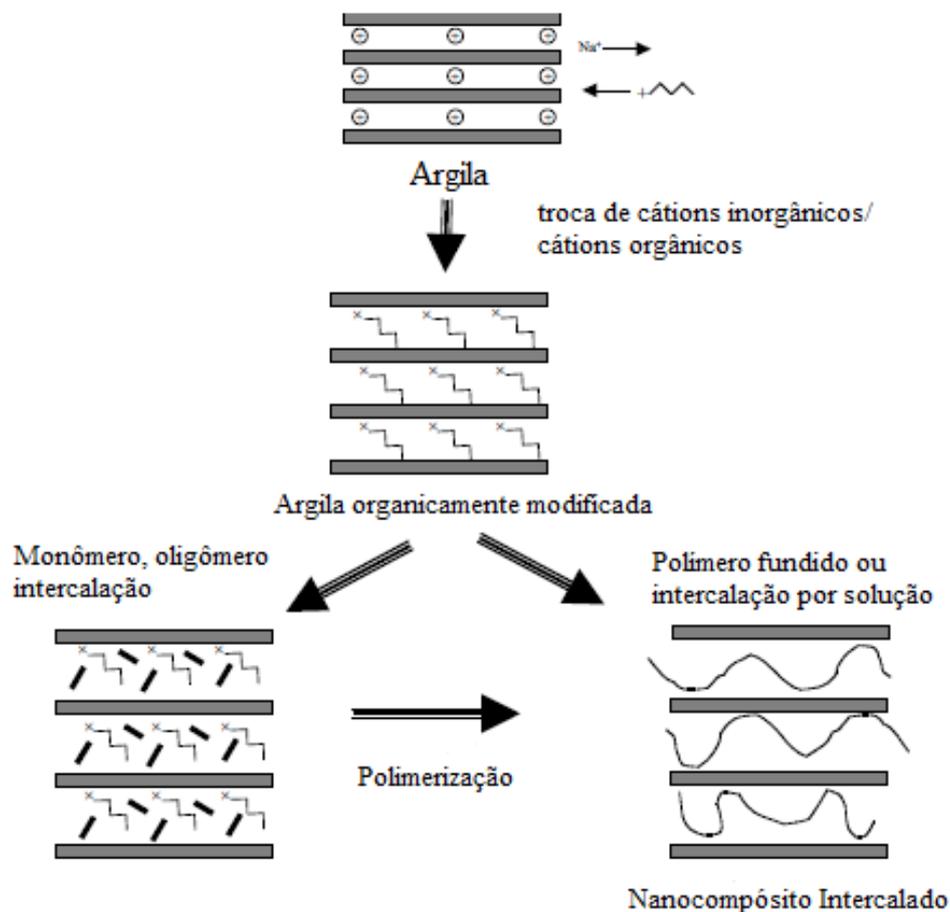
- **Intercalação no estado fundido:** a argila, previamente tratada quimicamente para a melhoria de compatibilidade com a matriz polimérica, é misturada com a matriz de polímero no estado fundido. Nestas condições e se a superfície das camadas é suficientemente compatível com o polímero escolhido, o polímero pode migrar para o espaço interlamelar e formar tanto nanocompósitos intercalados como esfoliados. Nesta técnica, nenhum solvente é necessário.

- **Template synthesis:** os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero e os blocos de construção do silicato. Esta técnica têm sido amplamente utilizada para a síntese de nanocompósitos com duplas camadas lamelares a base de hidróxido, mas é muito menos desenvolvida para silicatos em camada.

A técnica de intercalação no estado fundido tem sido preferida devido às inúmeras vantagens que ela pode apresentar, como a capacidade de produção elevada, a vantagem de não fazer uso de solventes, etc. Para a obtenção de nanocompósitos, uma das propriedades

que mais se procura alcançar é a dispersão, a distribuição das nanocargas na matriz do polímero. Uma má distribuição da nanocarga pode atuar como concentradora de tensões, o que resulta em propriedades negativas do material. Desta forma, a formação de nanocompósitos poliméricos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas através deste método requer um controle apurado da química dos componentes e das condições de processamento. Podem ser alcançados aumentos substanciais das propriedades de barreira, térmicas e mecânicas dos polímeros com a incorporação de concentrações de 5% em massa de argila<sup>80-82</sup>.

O primeiro passo para alcançar a dispersão de argilas em nanoescala em polímeros é abrir/espessar as galerias e combinar a polaridade do polímero ou monômero para que haja a intercalação entre as camadas. Isso é feito através da troca de cátions orgânicos por cátions inorgânicos (Figura 9).



**Figura 9.** Esquema das etapas básicas no processamento de polímeros intercalados com nanocarga de argila<sup>74</sup>.

Os cátions orgânicos maiores aumentam a separação entre as camadas e aumentam as propriedades hidrofóbicas da argila, resultando em uma argila organicamente modificada.

Desta forma, a argila modificada pode ser intercalada com o polímero por várias rotas. O método de solução envolve a dispersão da argila organicamente modificada e do polímero em uma solução comum<sup>74</sup>. Variações sobre este processo incluem polimerização por emulsão ou suspensão. Polímeros altamente polares como o nylon e as poliamidas são mais facilmente intercaladas do que polímeros apolares como o polipropileno, porque polímeros polares têm uma alta afinidade com as galerias da argila polar. Na polimerização *in situ* o monômero intercala diretamente nas galerias da argila organicamente modificada. Já na intercalação por fusão envolve a mistura da argila e do polímero fundido, com ou sem cisalhamento. A técnica de intercalação por fusão é bastante interessante, uma vez que o espaçamento da galeria é apenas cerca de 2 nm e o raio de rotação do polímero é significativamente maior que isso<sup>74</sup>.

### 3.3.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

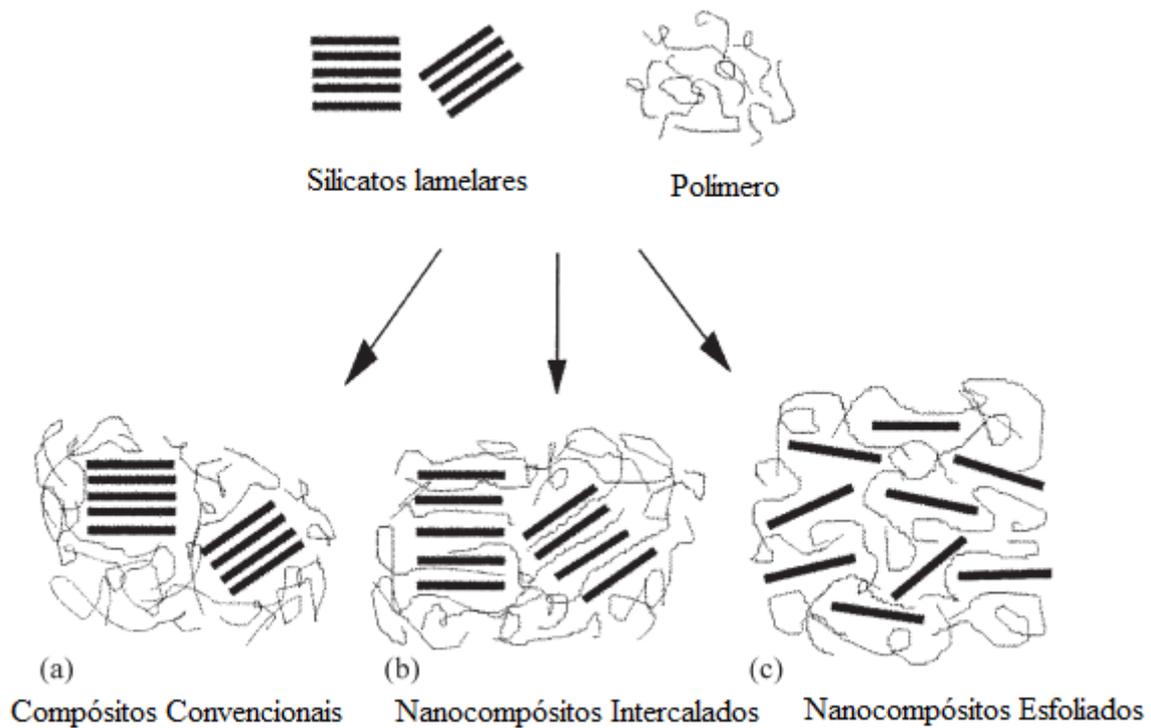
Dependendo da natureza dos componentes utilizados, como por exemplo, cátions orgânicos, silicatos e matriz polimérica, e do método de preparação, ou seja, dependendo da intensidade das interações interfaciais entre as camadas do silicato e da matriz polimérica<sup>5, 13, 56, 73, 79, 83</sup>, a dispersão das camadas da argila na matriz do polímero pode resultar na formação de três principais tipos de nanocompósitos polímero-argila, de acordo com a sua morfologia (Figura 10). A morfologia dos nanocompósitos tem um efeito direto nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira<sup>84</sup>.

- Compósito convencional: as partículas do nanoreforço encontram-se aglomeradas, com separação entre as fases, ou seja, ocorre quando o polímero não é capaz de difundir-se entre as camadas da argila, impossibilitando a intercalação da mesma. Isto ocorre quando há incompatibilidade entre matriz/nanocarga. As propriedades deste material dão origem a materiais semelhantes aos compósitos convencionais (microcompósitos).

- Nanocompósito intercalado: a inserção da matriz polimérica entre as estruturas das camadas do silicato ocorre de forma cristalograficamente regular. É formado quando as cadeias poliméricas conseguem difundir-se entre as galerias da argila, promovendo separação das camadas e, dessa forma, produzindo um material com morfologia de camadas alternadas de polímero/argila. Apresenta propriedades superiores às de um compósito convencional.

- Nanocompósito esfoliado ou delaminado: as camadas individuais da argila estão separadas em uma matriz polimérica contínua por uma distância média que depende da carga da argila, ou seja, este tipo de material é obtido quando as camadas da argila são separadas

completamente umas das outras, gerando uma morfologia uniforme de folhas finas de argila (1 nm) dispersas na matriz do polímero. Geralmente, esta é a estrutura desejada para os nanocompósitos, pois apresenta o contato de todas as partículas da nanocarga de grande área superficial com o polímero, e isto resulta no aproveitamento máximo das propriedades que a nanocarga pode oferecer ao material, levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.



**Figura 10. Representação esquemática dos diferentes tipos de nanocompósitos resultantes da interação do polímero e silicatos em camadas: (a) microcompósitos, (b) nanocompósitos intercalados e (c) nanocompósitos esfoliados<sup>79</sup>.**

A fim de caracterizar a morfologia dos nanocompósitos, duas técnicas complementares são geralmente empregadas: a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A técnica de DRX é utilizada para sondar alterações na ordem dos silicatos através do monitoramento da forma, posição e intensidade das suas reflexões basais. O aumento do espaçamento interlamelar é identificado pela mudança do pico de difração para ângulos menores, de acordo com a Lei de Bragg, levando eventualmente a padrões de estruturas esfoliadas. A análise por MET é suplementarmente utilizada como um meio eficaz de desenvolver percepções sobre a estrutura interna e distribuição parcial de várias fases, por meio da visualização direta<sup>73</sup>. A Figura 11 ilustra um exemplo de

microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o ângulo esperado para a difração de raios X (DRX).

Para o caso chamado “imiscível” na Figura 11 ocorre quando há pouca interação entre a argila e o polímero e não ocorre penetração nenhuma de polímero nas galerias do silicato, obtém-se uma estrutura chamada de tactóides ou aglomerados. Assim, pela técnica de DRX é esperado ver essencialmente o mesmo pico que para o obtido para o pó da argila, não havendo deslocamento de espaçamento basal<sup>5, 14</sup>.

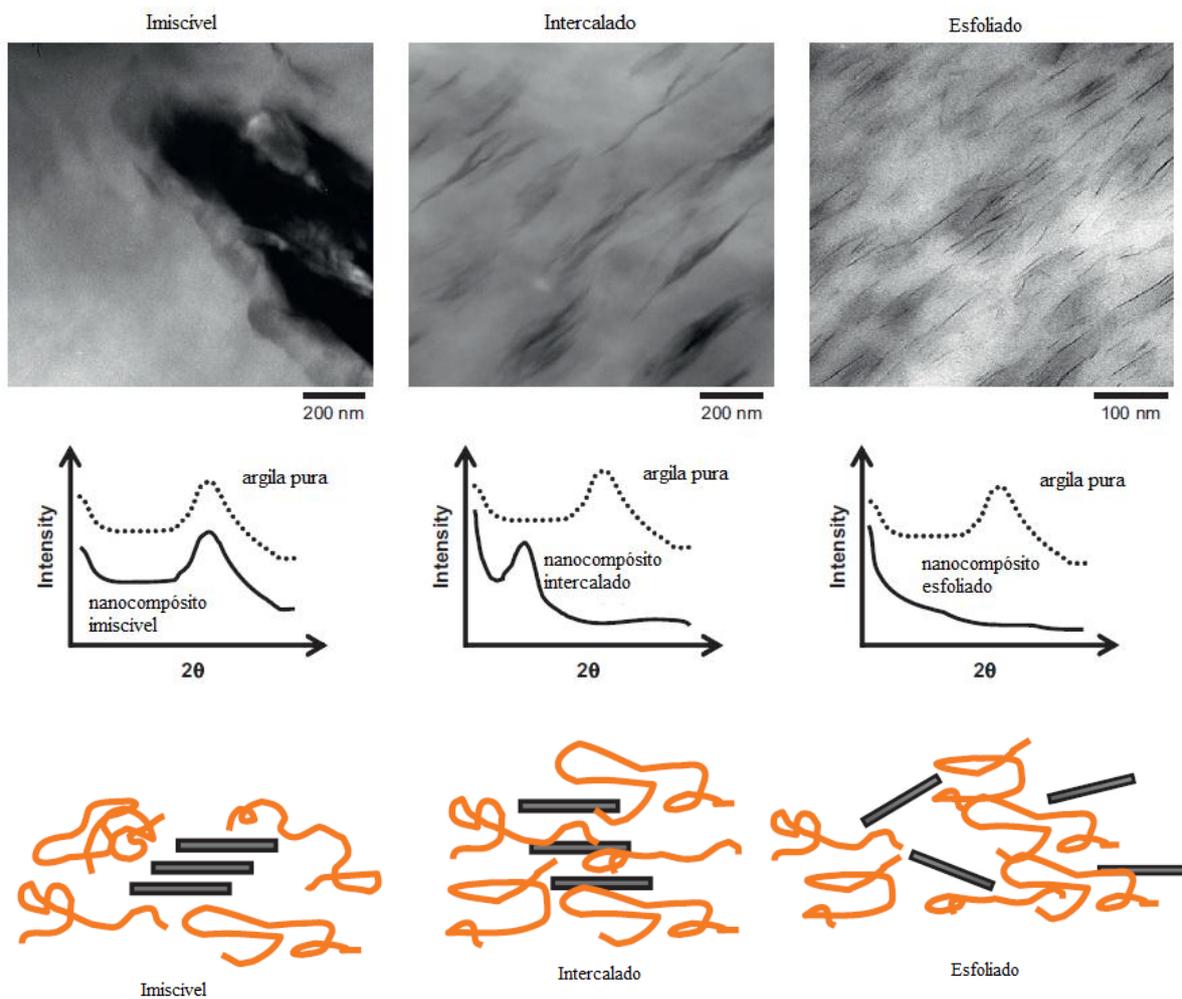


Figura 11. Esquema dos diferentes estados de dispersão das nanocargas em polímeros com resultados correspondentes às técnicas de MET e DRX<sup>14</sup>.

### 3.3.3 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM ARGILA

• Propriedades mecânicas: quando nanocompósitos com a carga bem dispersa são formados, melhores propriedades mecânicas podem ser alcançadas com relativamente baixa carga de argila (4 a 6% em massa). Nos artefatos, propriedades mecânicas similares podem ser obtidas reduzindo a espessura de paredes, e esta redução na espessura pode manter a relação custo-benefício na vantagem da utilização dos nanocompósitos de polipropileno<sup>38, 74, 85</sup>. A representação esquemática do mecanismo de reforço pode ser observado na Figura 12.

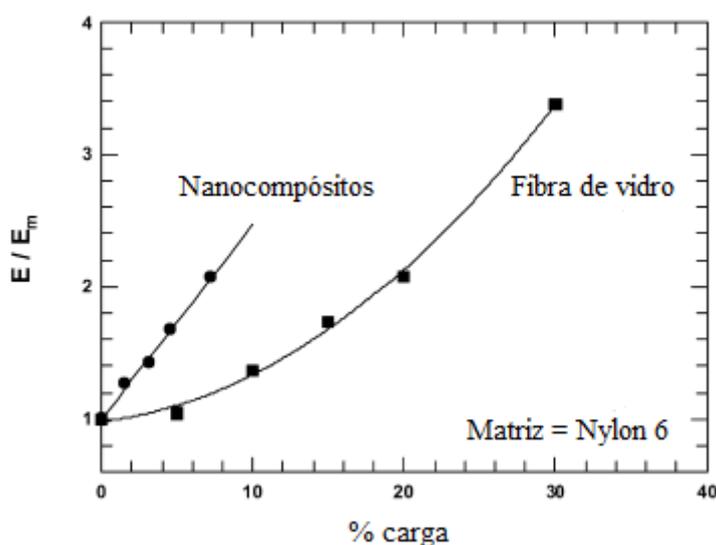


Figura 12. Comparação do reforço de nylon 6 da montmorilonita organicamente modificada para nanocompósitos e fibra de vidro<sup>86</sup>.

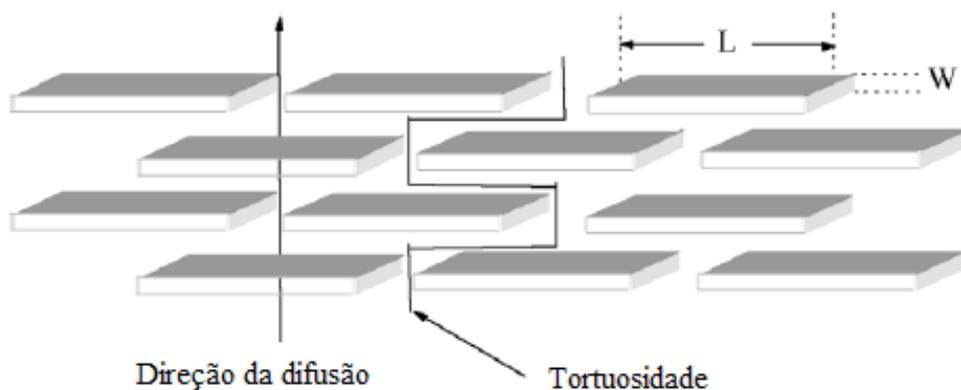
Nanocompósitos poliméricos de aluminossilicato em camadas são de grande interesse porque oferecem reforço excepcional em concentrações muito baixas de carga. O módulo de nylon 6 aumenta muito mais rapidamente pela adição de tactóides de aluminossilicato do que por fibras de vidro. Especificamente, dobrando o módulo requer aproximadamente 6,5% em peso de camadas de silicato, enquanto que, três vezes esta quantidade em fibras de vidro é necessária para alcançar o mesmo aumento<sup>86</sup>. Esta vantagem leva a implicações significativas desde os níveis mais baixos de concentração de carga o que leva a componentes mais leves, que é uma característica desejável para muitas aplicações.

Ultimamente, vários trabalhos têm relatado o estudo das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PP/argila. Liu<sup>87</sup> relata um estudo, no qual prepararam um sistema de nanocompósitos de PP/atapulgita orgânica (ATP) para o qual foi observado um aumento

significativo no módulo de armazenamento e uma diminuição no valor de  $\tan\delta$  demonstrando o efeito de reforço da argila na matriz de PP.

- Propriedades de barreira: os nanocompósitos preparados com aluminossilicatos obtêm redução da permeabilidade a gases e líquidos, porque a montmorilonita apresenta área superficial grande em cada camada, dificultando a difusão dos gases através do nanocompósito (Figura 13). A permeabilidade depende da distribuição, do ordenamento e da concentração de partículas da argila na matriz polimérica. A difusão de gases e líquidos é dificultada nas regiões cristalinas e com folhas de MMT. As cargas inorgânicas apresentam baixa permeabilidade a gases fazendo com que os gases tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas para que haja difusão<sup>38, 88-90</sup>.

Nos nanocompósitos o mecanismo de transporte dos gases é muito similar a de um polímero semicristalino. O nanocompósito de argila é considerado ser constituído por uma fase permeável (matriz polimérica) na qual está contida uma fração de nanoplaquetas impermeáveis dispersas. Existem aí três fatores principais que influenciam a permeabilidade de um nanocompósito: a fração volumétrica das nanoplaquetas; a orientação relativa à direção da difusão e a razão de aspecto das plaquetas.



**Figura 13. Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica<sup>88</sup>.**

As nanoplaquetas estão uniformemente dispersas e consideradas como sendo retangulares com largura L, e espessura W e a sua orientação é perpendicular ao sentido de difusão. Neste caso, as nanoplaquetas agem como barreiras impermeáveis para a difusão das moléculas, forçando então, as moléculas a seguirem por caminhos mais tortuosos, consumindo desta forma mais tempo<sup>91</sup>. A capacidade de reduzir a permeabilidade a gases torna a aplicação dos nanocompósitos possíveis em diferentes setores industriais, principalmente no ramo alimentício.

Na literatura<sup>84</sup> recentemente alguns autores estudaram as propriedades de barreira de nanocompósitos de polibutimetacrilato/argila (PBMA/argila) e verificaram que a permeabilidade ao gás diminuiu com o aumento da concentração de argila modificada na matriz. Na maior concentração de argila na matriz 5% em massa a permeação de gás nos nanocompósitos diminuiu em cerca de 28%.

- Resistência a chamas: esta propriedade é alcançada devido a uma possível migração da MMT para a superfície da matriz, inicialmente estruturas esfoliadas, mas com elevação da temperatura e com a difusão de oxigênio (oxida as cadeias da matriz aumentando a sua polaridade), as estruturas intercaladas tornam-se esfoliadas e estas por sua vez migram também para a superfície aumentando a concentração da argila, a qual forma uma camada de cinza protetora. Esta superfície carbonizada isola o material e diminuiu a taxa de perda de massa de produtos de decomposição<sup>38, 92</sup>.

- Resistência ao impacto: para aumentar a resistência ao impacto do material, a adição de reforços de elevada razão de aspecto pode levar a processos adicionais de absorção de energia durante a fratura. Em alguns casos, a resistência ao impacto do nanocompósito é até maior que a resistência da matriz, conforme o estudo em nanocompósitos de epóxi e montmorilonita relatado por Wang *et al.*<sup>81</sup>, onde o nanocompósito apresentou resistência à fratura 80% maior que a resina virgem<sup>93</sup>.

### 3.3.4 OUTRAS PROPRIEDADES

- Cristalinidade: o polipropileno é um polímero semicristalino, e as suas propriedades dependem significativamente do comportamento da cristalização. Quando nanocompósitos de polipropileno são formados, a presença da nanoargila na matriz de polipropileno afeta a sua cristalização. Um grande número de camadas de nanoargila dispersas atuam como núcleos heterogêneos, de modo que a taxa de cristalização é muito rápida. Além disso, uma maior carga de nanoargila corresponde a uma taxa mais rápida de cristalização. De fato, quando a nanoargila está presente na matriz de polipropileno, não somente a taxa de cristalização dos nanocompósitos de polipropileno é mais rápida, mas também a temperatura de cristalização do nanocompósito aumenta<sup>38</sup>.

- Coeficiente de expansão térmica linear (CETL): com o uso de nanocargas que apresentam baixo CETL uma maior estabilidade dimensional é alcançada. As nanocargas ao

terem baixa expansão térmica restringem o movimento do polímero que se encontra em suas adjacências e, portanto resulta em uma menor expansão de todo o material<sup>38</sup>.

- Estabilidade à radiação ultravioleta: A radiação ultravioleta (UV) é muito destrutiva para materiais poliméricos, a energia da radiação é suficientemente forte para quebrar as ligações moleculares. Com a introdução da argila organofílica no polipropileno, o dano da cadeia polimérica pela radiação UV é reduzida. As reduções de propriedade dos nanocompósitos são melhores que a resina pura. Atualmente, além da incorporação de nanocargas na matriz polimérica, também já são incorporados na matriz alguns compostos orgânicos que são chamados de estabilizadores de luz, a fim de prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e luz UV artificial. Os estabilizadores de luz são classificados como aditivos de anti-envelhecimento e podem estabilizar a luz UV que incide na embalagem e nos produtos, evitando tais degradações<sup>38, 94, 95</sup>.

- Estabilidade térmica: a maior estabilidade térmica é atribuída ao efeito de barreira dos nanocompósitos. A dificuldade de difusão do oxigênio no nanocompósito (agente de degradação) auxilia na maior estabilidade térmica destes materiais assim como a restrição da saída dos voláteis formados pela decomposição, resultando em um material que suporta mais tempo a degradação<sup>38, 96</sup>.

A intercalação no estado fundido é o método preferido para a obtenção dos nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita (PP/MMT), em função da fácil processabilidade do PP. A melhoria das propriedades finais geralmente depende do grau de esfoliação, delaminação e dispersão da argila na matriz polimérica<sup>97</sup>. Porém, devido à baixa compatibilidade entre o polipropileno, que têm caráter hidrofóbico e a montmorilonita com caráter hidrofílico, diversas estratégias têm sido utilizadas para superar esta restrição. Rousseaux e colaboradores<sup>98</sup> afirmam que o uso de surfactantes melhora a compatibilidade entre o polímero/argila e aumenta o espaço interlamelar, diminuindo a energia de superfície da argila, facilitando assim a separação e a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica. Em adição, também são utilizados compatibilizantes como o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), que permite a molhabilidade da superfície da argila pela interação das ligações de hidrogênio entre as funções do anidrido (funções ácido quando hidrolisado) e os átomos de oxigênio na superfície das camadas do silicato.

### 3.3.5 NANOCOMPÓSITOS NA APLICAÇÃO DE EMBALAGENS

No setor de embalagens para alimentos, um controle é feito através de regulamentações que limitam a concentração das substâncias que irão compor as embalagens e através de ensaios de migração, que visam estimar o grau de contaminação dos alimentos com estas substâncias<sup>99</sup>. De acordo com Lemos e colaboradores<sup>100</sup> algumas moléculas de monômero podem não entrar na cadeia polimérica durante o processo de polimerização, desta forma, podem restar monômeros livres no filme e estes podem migrar pelo material em direção a superfície do material. No caso de haver interação química favorável e contato direto do produto acondicionado na embalagem é possível que ocorra a saída da substância para o alimento. No caso desta molécula apresentar um nível significativo de toxicidade, essa migração pode prejudicar a saúde do consumidor e também alterar o produto. Os métodos para estes ensaios podem ser acompanhados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na Resolução RDC nº 51 de 26 de novembro de 2010<sup>101</sup>, onde são descritas as condições em que devem ser realizados os ensaios de migração e quais podem ser os simulantes utilizados adotados pela Legislação Brasileira e Mercosul. Em adição, a Resolução nº 105 de 19 de Maio de 1999<sup>102</sup> no Anexo II, da legislação da embalagem para contato com o alimento, apresenta uma lista positiva que contém as substâncias permitidas para o uso na composição de embalagens e também estabelece o limite de migração específica (LME) para cada um dos compostos.

As embalagens para alimentos devem evitar ou retardar uma ou todas as etapas envolvidas neste processo para aumentar a vida de prateleira dos alimentos e aumentar a segurança dos alimentos aos consumidores. Os nanocompósitos agem como uma barreira física que retarda a passagem de oxigênio através da matriz polimérica do nanocompósito. Desta forma, o atraso na velocidade de difusão permite ao alimento manter as suas propriedades organolépticas por mais tempo, aumentando assim a sua vida de prateleira<sup>103</sup>. Novos e eficientes materiais poliméricos para embalagens de alimentos baseados na nanotecnologia podem fornecer soluções inovadoras para aumentar o desempenho dos polímeros, acrescentando ainda a segurança, economia, vantagens ambientais, tais como a redução a zero de qualquer interação crítica com matrizes de alimentos, e com a saúde humana, transporte e armazenamento, aumento na biodegradabilidade e a barreira de proteção para luzes e gases<sup>1, 3</sup>, a embalagem final torna-se mais leve, mais forte e mais resistente ao calor<sup>24</sup>.

Algumas das matrizes poliméricas utilizadas na obtenção de nanocompósitos na aplicação em embalagens de alimentos incluem as poliamidas, nylons, poliolefinas, poliestireno, resinas epóxi, poliuretano e o polietileno tereftalato (PET). A escolha da matriz polimérica é um fator importante na eficácia dos componentes ativos do filme, assim como o aperfeiçoamento do tamanho da nanopartícula e a combinação de concentração, e ainda a vida útil do alimento devem ser considerados<sup>104</sup>.

O vapor de água e oxigênio são dois dos principais permeantes estudados em aplicação de embalagens, porque podem transmitir a partir do ambiente interno ou externo através da parede da embalagem do polímero, resultando em uma mudança contínua na qualidade do produto e vida de prateleira. A barreira de oxigênio é quantificada pelo coeficiente de permeabilidade do oxigênio, que indica a quantidade de oxigênio que permeia por unidade de área e tempo em um material de embalagem. Assim, quando um filme de embalagem de polímero tem um menor coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, a pressão do oxigênio dentro do recipiente cai, prolongando a vida de prateleira do produto. A propriedade de barreira ao vapor de água é quantificada pelos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, indicando a quantidade de vapor de água que permeiam por unidade de área e tempo em um material de embalagem<sup>105, 106</sup>.

Bradley *et al.*<sup>107</sup> afirmam que a incorporação de nanotactóides de argila em polímeros tem sido utilizada para apresentar um caminho tortuoso impedindo a passagem de água, oxigênio e aromas reduzindo a taxa de difusão. E a incorporação de pequenas concentrações de carga pode aumentar as propriedades de barreira comparado ao polímero puro, esta é uma das vantagens para aplicação destes nanomateriais no setor alimentício.

No estudo realizado por Lepot e colaboradores<sup>51</sup>, a permeabilidade dos filmes dos nanocompósitos de ZnO-iPP foi investigada. Observaram que a adição de nanopartículas inorgânicas, tais como ZnO, em um filme de polímero orientado, pode melhorar as propriedades de barreira, e afirmam que isto pode ocorrer por causa da diminuição da área de difusão, um resultado de dois efeitos onde polímeros impermeáveis são substituídos por nanopartículas permeáveis e a orientação biaxial das cadeias poliméricas, e um aumento no caminho tortuoso que o permeante leva para atravessar o filme.

Entre os polímeros que têm recebido bastante atenção ultimamente está também o PLA, poli (ácido láctico), como um material biodegradável, biocompatível com boas propriedades mecânicas. No entanto, o uso em larga escala do PLA como um material de embalagem ainda continua sendo dificultado pelo seu alto custo e baixo desempenho em

relação aos polímeros *commodities*. Uma das limitações mais importantes para o uso do PLA é a sua baixa propriedade de barreira a gás<sup>108</sup>.

Essencialmente, a vida de prateleira de um alimento, ou seja, o período que vai manter em níveis aceitáveis de alimentação de qualidade a partir de um ponto de vista de segurança nas propriedades organolépticas, depende de quatro fatores principais; saber a formulação, processamento, condições de armazenamento e para isso, uma embalagem adequada<sup>109</sup>.

A aplicação de filmes de amido ou de outras macromoléculas biológicas em alimentos ainda é limitada e depende de alguns fatores como preço, processo de produção e propriedades destes materiais. Mali, Grossmann e Yamashita<sup>110</sup>, relatam que comparando o comportamento de filmes a base de amido de inhame com filmes de PVC (poli cloreto de vinila), observaram que as bandejas embaladas com PVC apresentaram a formação de gotículas de água ao longo do armazenamento, devido a sua menor permeabilidade ao vapor de água (PVA), elevando a umidade no interior da embalagem, favorecendo o crescimento de microrganismos. Nas bandejas embaladas com os filmes de amido, não foram observadas gotículas.

### **3.3.6 VANTAGENS DOS NANOCOMPÓSITOS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

- Inovação: o principal objetivo para aplicação de nanocompósitos em materiais de embalagem de alimentos é a inovação e o desenvolvimento de novos produtos. Levando em consideração a mudança social e o estilo de vida do consumidor, e desta forma tornando-se cada vez mais exigentes, estes novos produtos podem dar maior conveniência e escolha ao consumidor. Podendo abrir novos mercados, impulsionar o crescimento econômico e criar empregos.

- Menor peso: utilizando menos material de embalagem, mas com o mesmo desempenho técnico, esses novos materiais oferecem uma menor utilização de materiais. Isso pode deixar menos marcas do impacto ambiental/carbono da fabricação e transporte de embalagens e dos alimentos embalados.

- Maior proteção e preservação dos alimentos: estes novos materiais podem oferecer muito melhores propriedades de barreira, o que mantêm a qualidade dos alimentos e aumenta a vida de prateleira sem adição de conservantes químicos, etc. Isto pode fornecer

potencialmente uma fonte de alimentos mais baratos e mais confiáveis, melhor nutrição e menos desperdício de alimentos.

- Melhor desempenho de materiais de base biológica: o desempenho de materiais de base biológica pode ser inferior aos polímeros sintéticos a base de carvão, petróleo ou gás. Se o desempenho técnico pode ser impulsionado pela adição de nanomateriais ou utilizando ferramentas da nanotecnologia para estudar as propriedades dos materiais e melhorar os métodos de produção, então isso pode permitir que os polímeros sintéticos possam ser substituídos por materiais de origem local de base biológica<sup>107</sup>.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresentará a parte experimental da preparação dos nanocompósitos de PP/MMT estudados neste trabalho. Primeiramente serão apresentados os materiais utilizados para obtenção e caracterização dos nanocompósitos. Em seguida será descrito o método utilizado para a preparação destes, e por fim, serão descritas as técnicas de caracterização empregadas neste estudo.

### 4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Polipropileno homopolímero em *pellets* comercializado pela Braskem S/A com índice de fluidez de 3,3g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g cm<sup>-3</sup>, com resistência à tração no escoamento de 41 MPa e resistência ao Impacto Izod a 23°C de 25 J m<sup>-1</sup>, segundo o fabricante.

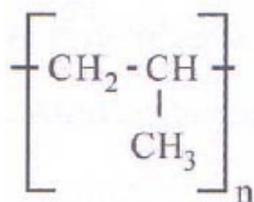


Figura 14. Fórmula estrutural da unidade de repetição do polipropileno.

- Argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite 15A, fornecida pela Southern Clay Products Inc, com capacidade de troca iônica (CEC) de 125 meq 100g<sup>-1</sup> modificada com sal de amônio quaternário, contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas longas saturadas\* ligadas ao átomo de nitrogênio e com distância interplanar ( $d_{001}$ ) de 3,3 nm.

\*Composição das cadeias alquílicas: (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14).

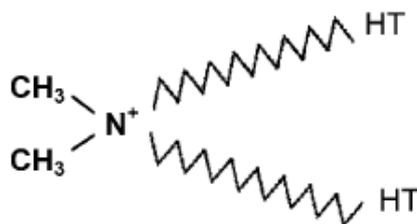


Figura 15. Estrutura química do sal de amônio quaternário<sup>27</sup>.

- O suco utilizado foi um suco de laranja 100% puro, recém-espremido, não pasteurizado do fruto de variedade Pêra (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). As laranjas foram obtidas da CEASA, na cidade de Porto Alegre.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotante Coperion modelo ZSK18 com diâmetro de 18 mm e  $L/D = 44$ . O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190°C, com uma velocidade de 350 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 5 kg h<sup>-1</sup>, resultando em um torque de 70% do torque máximo desta extrusora. A Figura 16 ilustra o processo de transformação de plásticos por extrusão.



Figura 16. Extrusora utilizada para a obtenção dos nanocompósitos.

As formulações dos nanocompósitos de PP foram de forma geral preparados com três concentrações de carga diferentes:

▪ Sistema de PP/MMT com teores de 99/1, 98/2, 95/5, também foi utilizado o PP puro como recebido (100/0). Serão adotados os seguintes nomes para as amostras: PP + 1,0% MMT, PP + 2,0% MMT, PP + 5,0% MMT, PP puro e PP extrusado respectivamente.

Depois de processados, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350), com perfil de temperatura de 220 - 230°C e temperatura de molde de 50°C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de gravata, conforme a norma ASTM D 638 tipo I. A Figura 17 apresenta a imagem dos corpos de prova obtidos. Para comparação, PP puro também foi reprocessado como um material de referência, servindo como corpo de prova em branco (sem adição de argila) com o intuito de avaliar mudanças nas propriedades do polipropileno, conferidas pela adição da nanoargila ao mesmo.

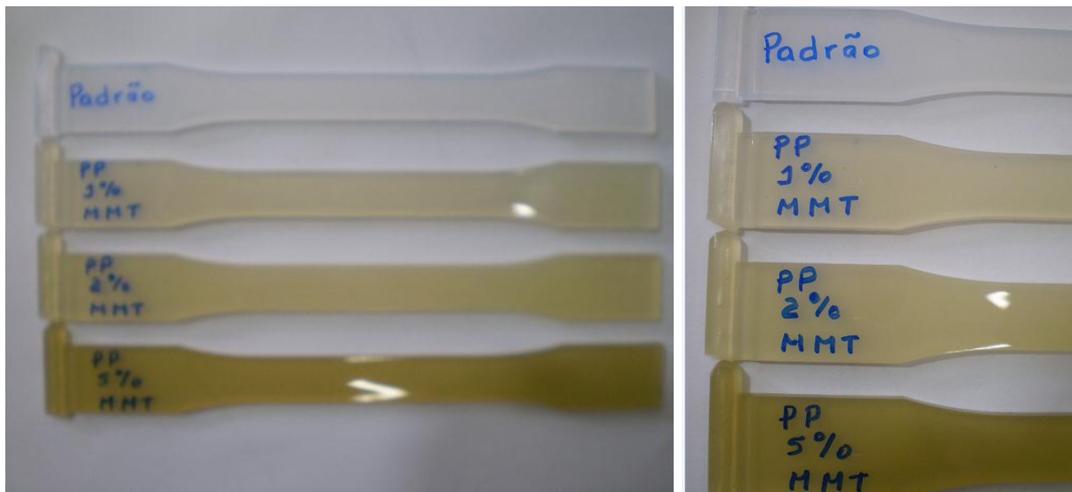
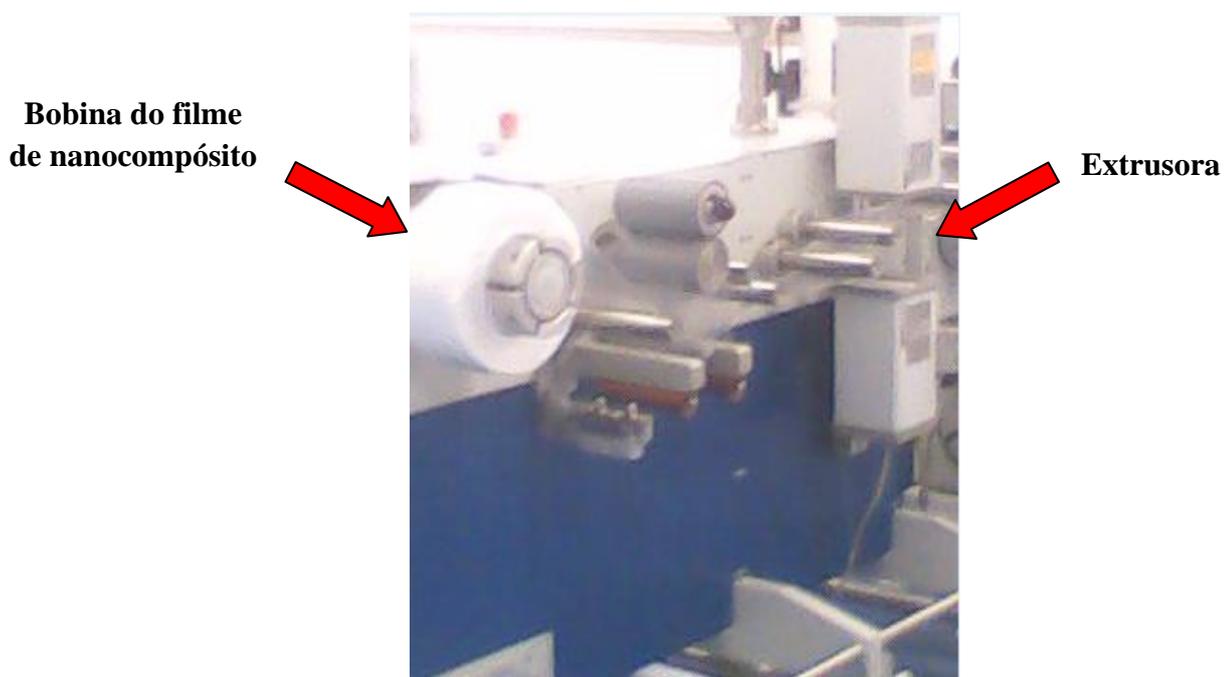


Figura 17. Corpos de prova de PP puro e dos nanocompósitos de PP/MMT conformados para os testes mecânicos.

#### 4.2.2 Extrusão de Filmes Planos

A partir do polímero e seus nanocompósitos, filmes planos foram processados em extrusora OCS (*Optical Control Systems*), Knödler, TYP-F2 50.2-U-ED 20, o material foi colocado diretamente no funil de alimentação da extrusora, com um perfil de temperatura de 200, 210, 220, 230, 240°C, a temperatura de massa foi de 227°C, a rotação da rosca foi de 40 rpm, com torque de 40 - 60 Nm. Os filmes foram produzidos com uma espessura de 25  $\mu$ m

respectivamente, para uso de ensaios de permeabilidade das embalagens. Em geral, a espessura do filme é controlada pela velocidade do rolo de tração, pois geralmente, o motor funciona em uma velocidade constante, enviando uma certa quantidade de massa para a matriz. E essa massa é puxada pelo rolo de tração, onde, quanto maior a velocidade, menor é a espessura do filme. Após ser extrusado através de uma matriz de espessura regulável, o filme é esfriado rapidamente, pelo contato com rolos metálicos com resfriamento interno. O filme é continuamente puxado pelos roletes de tração, até ser bobinado em cilindros (rolos) específicos para esta função (Figura 18). Quando uma bobina é completada, deve-se cortar transversalmente o filme, trocar a bobina e enrolar a extremidade do filme em uma nova bobina, desta maneira, dando continuidade à produção. Através deste processo, consegue-se um produto com boa transparência, pela possibilidade de resfriamento rápido do material fundido. O choque térmico limita o crescimento de esferulitos, garantindo a obtenção de filmes mais transparentes e brilhantes em polímeros semicristalinos.



**Figura 18.** Ilustração dos filmes puxados pelos roletes de tração e bobinados em cilindros (rolos), na obtenção de filmes planos.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS**

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais obtidos/utilizados neste trabalho assim como os equipamentos e condições usadas nas análises encontram-se descritas

nesta seção do trabalho. A seguir, um fluxograma é apresentado para resumir e simplificar a sequência de análises (Figura 19) utilizadas para caracterizar os materiais obtidos.

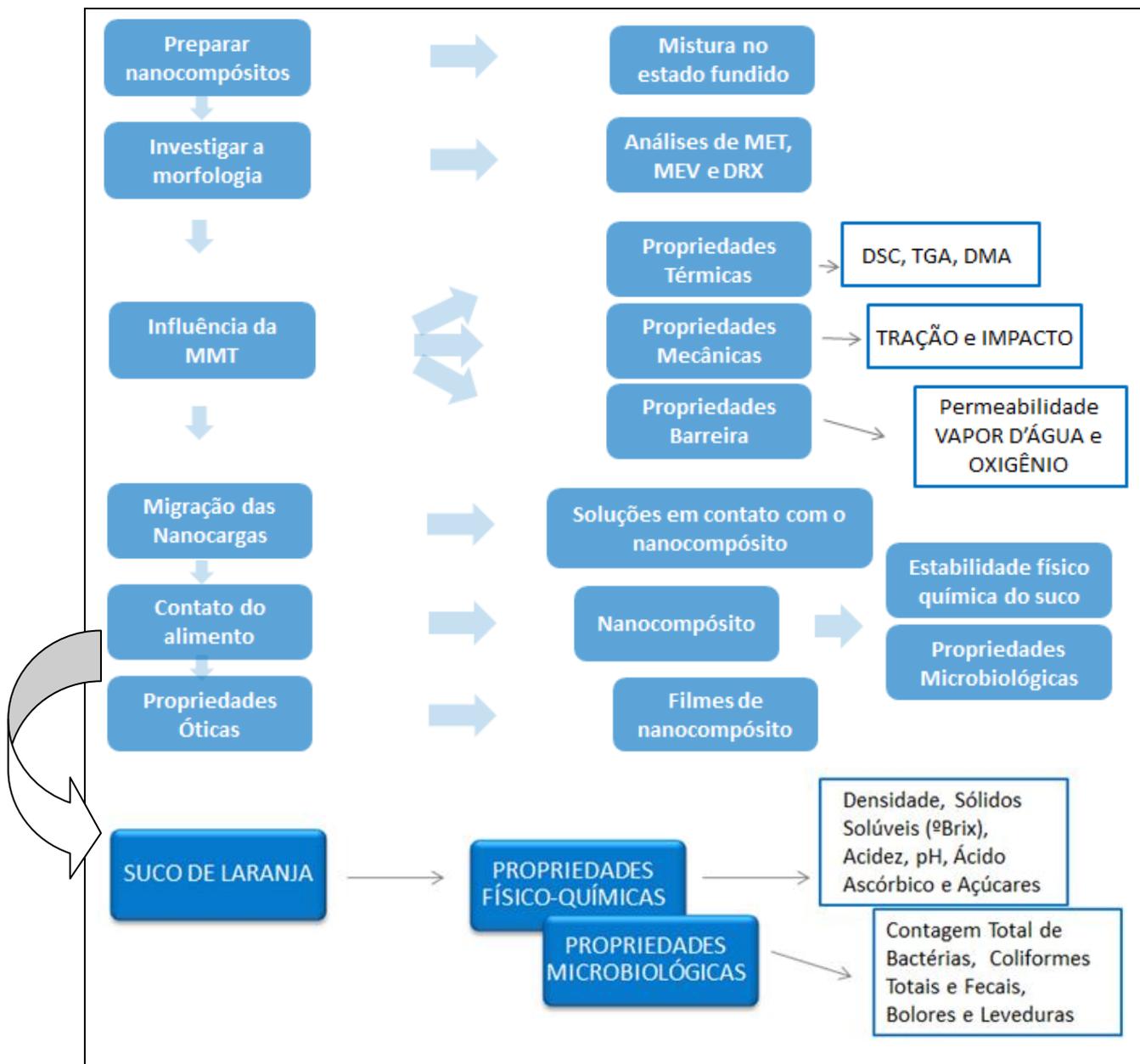


Figura 19. Resumo das análises utilizadas para caracterizar os materiais obtidos.

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). No caso dos nanocompósitos, pode-se avaliar a dispersabilidade da argila na matriz polimérica, bem como as dimensões através desta técnica<sup>111</sup>.

Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos (cortados perpendicularmente ao fluxo do corpo de prova injetado – porção mediana) foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo RMC CXL e esta foi mantida na temperatura de -80°C. O polimento e os cortes das amostras foram realizados com navalha de vidro. A espessura dos cortes ficaram em aproximadamente 80 nm, os quais foram coletados em telas de cobre de 300 mesh. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM – 1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80 kV pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de produzir imagens de alta magnificação da superfície da amostra analisada<sup>111</sup>.

Os filmes obtidos dos nanocompósitos foram visualizados através de MEV para obter informações a respeito do comportamento da superfície dos mesmos, antes e depois do contato com o suco, após 10 dias de estocagem, verificando se houve alguma modificação em função do aumento da concentração de nanopartículas de MMT na matriz de PP. Os filmes foram metalizados com ouro e as micrografias foram obtidas no modo SEI (imagem por elétrons secundários) utilizando um microscópio JEOL JSM-5800, equipado com EDS (energy dispersive X ray detector) sistema de microanálise. Selecionando-se o detector em uma energia particular de raios X, a imagem obtida mostra a variação espacial da concentração do elemento na região da amostra que está sendo analisada<sup>112</sup>. O potencial de aceleração do feixe foi mantido constante no valor de 10 kV. Utilizou-se EDS a fim de verificar se há a presença de algum dos principais componentes da argila utilizada neste estudo na superfície do filme proveniente do tempo de contato com o suco. Fez-se mapeamento por raios X dos elementos de Carbono, Silício e Alumínio nas amostras de PP puro (antes do contato com o suco) como uma medida de referência e também dos filmes de PP + 5% MMT. Estes filmes também foram analisados após o tempo de armazenamento de 10 dias. Os equipamentos encontram-se no Centro de Microscopia Eletrônica desta Universidade.

### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X foi utilizada para determinar a dispersão dos nanocompósitos bem como a distância interplanar ( $d_{001}$ ) entre as camadas da argila, medindo-se a posição dos picos máximos característicos da argila. Utilizando um Difrátômetro Siemens D-500, a radiação incidente foi  $\text{CuK}\alpha$  com filtro de comprimento de onda de  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ . Os dados foram coletados em uma faixa angular de ( $2\theta$ ) entre 1 e  $35^\circ$  e ângulo de passo de  $0,05^\circ$  e tempo por ponto = 2s. A amostra de argila foi utilizada na forma de pó e os nanocompósitos de PP foram utilizados na forma de corpos de prova e também na forma de filmes finos.

Para determinação de  $d_{001}$  foi utilizada a lei de Bragg:

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

onde  $d$  é a distância entre os planos de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  é o ângulo da difração e  $n$  é um número inteiro que corresponde à ordem de difração.

### 4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A cristalização da matriz polimérica e os efeitos térmicos que a carga proporciona podem ser monitorados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Esta técnica baseia-se na variação de entalpia (energia) das variações físicas e/ou químicas do material, fornecendo os valores de temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), da variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) relacionado com essa quantidade de energia<sup>53, 111</sup>.

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 V24.4 TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio. Para a realização das análises foram utilizadas em torno de  $7,0 \pm 0,3 \text{ mg}$  de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até  $200^\circ\text{C}$ , na temperatura desejada, foi mantida por cinco minutos. As amostras foram então resfriadas até  $-30^\circ\text{C}$  e aquecidas novamente até  $200^\circ\text{C}$ . O ciclo foi repetido. Todas as corridas foram conduzidas a uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . O equipamento utilizado está situado no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.

A partir dessas medidas foram avaliadas a temperatura de fusão ( $T_m$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) dos materiais, pelo segundo aquecimento, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) pelo resfriamento. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos materiais foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão ( $\text{J g}^{-1}$ ) da amostra,  $w$  é a fração em massa do PP encontrado no nanocompósito e  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PP cristalino puro ( $190 \text{ J g}^{-1}$ )<sup>113</sup>.

#### 4.3.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa de um material em função de sua temperatura e das condições ambientais a que este é submetido. Consiste em colocar a amostra em um porta amostra conectado a uma microbalança, acoplada a um forno com temperatura programável e controle da atmosfera, que permite determinar a temperatura de uma transformação química e medir a variação da massa envolvida na reação. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, e temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento das reações de desidratação, oxidação, etc.<sup>111</sup>.

Esta técnica foi realizada em um aparelho T.A. Instruments modelo QA 50. Para a realização das análises foram utilizadas em torno de  $10,0 \pm 0,3$  mg de amostra. As amostras foram submetidas a aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  (equilíbrio por 5 minutos) até  $800^\circ\text{C}$  a uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de nitrogênio. O perfil de decomposição da MMT também foi analisado utilizando termogravimetria nas mesmas condições citadas.

#### 4.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, pois apresenta grande sensibilidade. Esta técnica fornece

informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema. Através desta análise torna-se possível relacionar propriedades macroscópicas (mecânicas, por exemplo), com as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Esta análise consiste em aplicar no material uma tensão ou deformação de modo oscilatório de baixa amplitude com temperatura variada e medir a deformação ou a tensão resultante<sup>114</sup>.

Os ensaios foram realizados em um aparelho T.A. Instruments modelo QA 800 operando em modo “*single cantilever*”. As dimensões das amostras analisadas foi mantida em 17,80x3,16x12,75 mm<sup>3</sup>, as quais foram obtidas da região central de corpos de prova moldados por injeção. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz. As amostras, obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30°C até 150°C com razão de aquecimento de 3°C min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.7 Ensaio de Tração**

Para realização do ensaio, foram utilizados corpos de prova em forma de gravata do tipo I e tamanho conforme a ASTM D638 (3,2 mm de espessura). Os corpos de prova foram ambientados por 24 horas à 23°C ± 2 com umidade de 50% ± 5 para a realização do ensaio em Máquina Universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 a uma velocidade de 50 mm min<sup>-1</sup> e comprimento de base de 50 mm, conforme a norma ASTM D638. O módulo de tração foi determinado utilizando extensômetro com deformação de até 25 mm.

#### **4.3.8 Impacto Izod (23°C)**

Este ensaio proporciona a quantificação da energia necessária para que haja ruptura e da resistência ao impacto que o material apresenta.

O ensaio de impacto Izod à 23°C foi realizado em uma Máquina de Impacto CEAST modelo 6545 com corpos de prova previamente ambientados por 40 horas a 23°C após a sua injeção e 48 horas após a realização do entalhe. Os corpos de prova em forma de barra com dimensões de 3,2 mm de espessura e 10 mm de largura com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior e sofreram um impacto de 2,75 J de energia através de um

martelo na forma de um pêndulo com velocidade de 3,46 m/s. Os testes foram realizados segundo a norma ASTM D256.

#### **4.3.9 Permeabilidade ao vapor de água**

A taxa de permeabilidade ao vapor de água pode ser obtida por meio deste ensaio, ou seja, podemos dizer que este ensaio permite calcular a quantidade de água que passa por unidade de área, por unidade de tempo, no estado estacionário, sob as condições do ensaio. O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água é calculado pela equação:

$$PVA = TPVA \cdot e / (UR_e / 100) \quad (\text{Equação 3})$$

onde: PVA é a permeabilidade ao vapor de água; TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/m<sup>2</sup> dia); e é a espessura do material (μm); UR<sub>e</sub> é a umidade relativa.

A determinação da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de PP/MMT foi obtida utilizando PERMATRAN-W 3/33 (Mocon, MG), a 37,8°C e 90% de umidade relativa, em duplicata, de acordo com ASTM F1249. O detector utilizado foi um sensor infravermelho e o teste é encerrado automaticamente após estabilização na permeação. Os corpos de prova apresentavam espessura total média de 22 μm para o PP puro e de 25 μm para os nanocompósitos. O equipamento utilizado pertence à Braskem S/A.

#### **4.3.10 Permeabilidade ao Oxigênio**

Este ensaio permite calcular a taxa de permeabilidade ao oxigênio, ou seja, o volume de oxigênio que passa por unidade de área, por unidade de tempo, de um material<sup>92</sup>. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio é calculado através da (Equação 3), porém utiliza a taxa de permeabilidade ao oxigênio (cm<sup>3</sup> oxigênio/m<sup>2</sup> dia).

A determinação da permeabilidade ao oxigênio dos filmes de polipropileno/montmorilonita foi obtida utilizando um equipamento OX-TRAN 2/21 (Mocon, MH), a 23°C e 0% de umidade relativa, em duplicata, de acordo com ASTM F1927. O detector utilizado foi um sensor coulométrico de oxigênio. O teste é encerrado automaticamente após estabilização na permeação e utiliza ar sintético (20% O<sub>2</sub>) como gás

permeante. Os corpos de prova apresentavam uma espessura total média de 22  $\mu\text{m}$  para o PP puro e de 24  $\mu\text{m}$  para os nanocompósitos. O equipamento utilizado pertence à Braskem S/A.

#### **4.3.11 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

Esta técnica foi utilizada para verificar se houve migração da nanocarga para uma solução simulante, neste caso, uma solução de ácido clorídrico 0,01M, como sugerido pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC)<sup>115</sup>, mantida em contato com os filmes de polipropileno/montmorilonita por 10 dias. Escolheu-se esta solução, por apresentar um *pH* baixo, sendo uma solução mais “agressiva” para o teste. Se fosse constatada alguma migração, este ensaio seria feito com o suco de laranja, que foi escolhido como o alimento modelo neste estudo. Os elementos foram determinados utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) modelo Optima™ 2000 DV (PerkinElmer), com potência de radiofrequência de 1500 W, vazão do gás principal de 15 L  $\text{min}^{-1}$ , a vazão do gás auxiliar foi de 0,2 L  $\text{min}^{-1}$ , vazão do gás de nebulização 0,8 L  $\text{min}^{-1}$ , com alta resolução. Argônio comercial (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Como gás de purga do sistema óptico do equipamento foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996%, da White Martins/Praxair. A análise foi realizada em triplicata.

O reagente possuía grau analítico, HCl 37% da Merck. Para a preparação da solução foi utilizada água deionizada (Milli-Q®), água ultra pura produzida por sistema que utiliza a troca de íons na purificação, apresentando resistividade de 18  $\text{M}\Omega \text{ cm}$  a 25°C. As soluções de calibração foram preparadas por diluição apropriada de soluções contendo 10 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A determinação de elementos presentes na amostra em baixas concentrações exige que o material utilizado, seja para o armazenamento da amostra ou preparo das soluções de calibração, esteja livre de contaminantes, toda a vidraria e frascos foram previamente descontaminados. A vidraria foi descontaminada com solução de HCl, após o período de contato com a solução ácida, a vidraria foi lavada e enxaguada com água deionizada.

#### 4.3.12 Produção do suco de laranja, armazenamento e análises físico-químicas

As laranjas, após a seleção e a lavagem, foram submetidas ao processo de extração do suco em centrífuga comercial Walita. O suco foi imediatamente transferido para um recipiente de vidro esterilizado em condições higienizadas. Saquinhos dos filmes de polipropileno puro e polipropileno/montmorilonita com dimensões de 75 cm<sup>2</sup> foram preparados para armazenar as amostras de suco. Amostras (60 mL) de suco puro foram derramadas em cada saquinho e selados. Embalagens contendo suco de laranja foram armazenadas na ausência de luz e sob temperatura controlada. As amostras foram avaliadas em duplicata, para as características microbiológicas e físico-químicas no tempo 0, e depois de 1, 2, 3, 4 e 10 dias de armazenamento a 4°C. Análises físico-químicas foram realizadas investigando os seguintes parâmetros: densidade a 20°C, sólidos solúveis em °Brix, acidez titulável, *pH*, ácido ascórbico (AA) e açúcares, de acordo com a metodologia da AOAC<sup>115</sup>. A Figura 20 ilustra como o suco de laranja ficou em contato com os filmes de PP puro e PP/MMT.



**Figura 20.** Suco de Laranja em contato com filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT.

A seguir serão apresentadas as análises físico-químicas realizadas para a caracterização do suco nos diferentes dias de armazenamento, verificando a qualidade em função do tempo e do contato com as embalagens em diferentes concentrações de carga.

### *Determinação da Densidade a 20°C*

O método mais comum de determinação de densidade consiste na medida do peso de um volume conhecido do líquido em um frasco, volume este que seja calibrado de acordo com o peso de água pura no mesmo frasco.

A densidade foi determinada com o uso de um Densímetro específico para o suco de laranja, a temperatura de 20°C. Os densímetros, quase sempre de forma cilíndrica com um bulbo central terminando em haste fina e graduada, são constituídos de modo que o ponto de afloramento indique, sobre a escala, a densidade do líquido no qual está imerso o aparelho.

### *Sólidos Solúveis Totais (°Brix)*

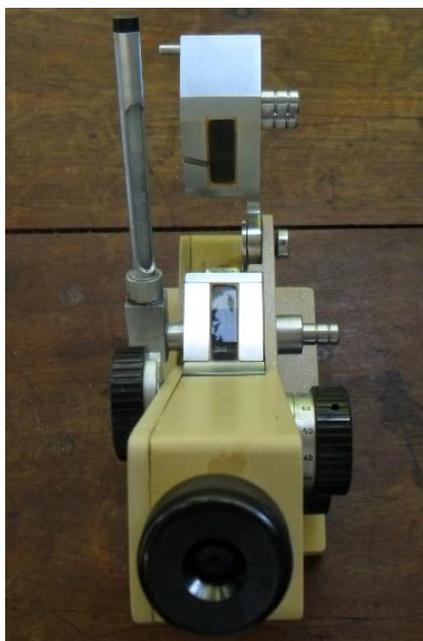
O refratômetro é um instrumento óptico que mede de maneira muito rápida e simples a concentração da solução aquosa através do princípio do ângulo crítico de refração. Este ensaio é aplicado para sucos de frutas integrais e polpas de frutas<sup>116</sup>. Este método baseia-se no cálculo da relação Brix expressa em ácido orgânico. Esta relação é utilizada como uma indicação do grau de maturação de matéria-prima. O Ministério da Agricultura estabelece que os padrões mínimos de Sólidos Solúveis °Brix, a 20°C, para o suco de laranja não sejam inferiores a 10,5% sólidos solúveis<sup>117</sup>.

Os sólidos solúveis totais (°Brix) foram determinados pelo método refratométrico, utilizando um refratômetro de Abbé, (Figura 21), colocando-se uma gota da amostra entre o prisma do refratômetro; conforme metodologia descrita em *Association of Official Analytical Chemists - AOAC*<sup>115</sup>. Os resultados foram expressos em °Brix. Quando as leituras não forem feitas a 20°C, é necessária uma correção para obter o valor em °Brix real em relação à temperatura.

### *Determinação da Acidez Total Titulável (ATT)*

A determinação de acidez pode fornecer um dado valioso na apreciação do estado de conservação de um produto alimentício. Os ácidos orgânicos presentes em alimentos influenciam o sabor, odor, cor, estabilidade e a manutenção de qualidade. A acidez total em relação ao conteúdo de açúcar é útil na determinação da maturação da fruta.

Determinou-se a acidez total titulável através do método acidimétrico da *Association of Official Analytical Chemists-AOAC*, em que os resultados foram expressos em percentagem de ácido cítrico, as amostras foram tituladas com solução padronizada de NaOH 0,1N.



**Figura 21. Refratômetro utilizado para determinação de sólidos solúveis totais.**

### *Determinação do pH*

Os processos que avaliam o *pH* são colorimétricos ou eletrométricos. Os primeiros utilizam certos indicadores que produzem ou alteram sua coloração. Nos processos eletrométricos empregam-se aparelhos que são potenciômetros especialmente adaptados e permitem uma determinação direta simples e precisa do *pH*. A medida de *pH* é importante para as seguintes determinações: deterioração do alimento com crescimento de microrganismos, retenção do sabor-odor de produtos de frutas, verificação do estado de maturação das frutas, escolha da embalagem<sup>116</sup>.

O *pH* foi determinado pelo método potenciométrico, com *pH*metro digital QUIMIS, previamente calibrado com soluções tampão de *pH* 4,0 e 7,0. Os resultados são expressos em unidades de *pH*.

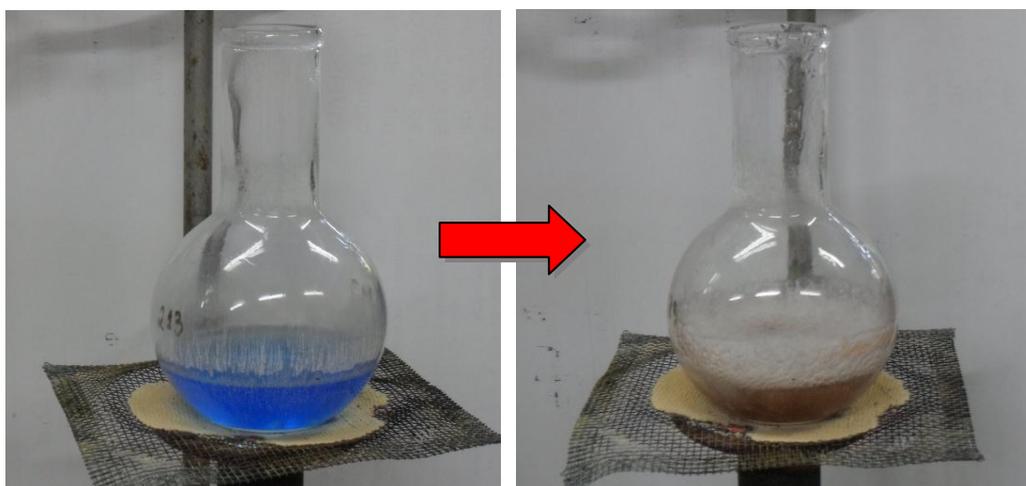
### *Ácido Ascórbico (AA)*

A qualidade nutricional do suco de laranja está relacionada principalmente ao seu conteúdo de ácido ascórbico, a decomposição do ácido ascórbico juntamente com o escurecimento não-enzimático, é que são as principais reações de deterioração que ocorrem durante o armazenamento<sup>118</sup>. O ácido ascórbico é altamente sensível a diferentes modos de deterioração, sendo principalmente degradado na presença de oxigênio. O Ministério da Agricultura<sup>117</sup> estabelece que os padrões mínimos de ácido ascórbico, para o suco de laranja não sejam inferiores a 25,00 mg 100g<sup>-1</sup>.

O ácido ascórbico foi determinado utilizando a metodologia da AOAC<sup>115</sup>, que consiste em determinar o AA na presença de substâncias redutoras por medida fotocolorimétrica de velocidade de descoloração do corante 2,6 dicloroindofenol sódio. O ácido oxálico foi utilizado como solução extratora.

### *Açúcares Redutores*

Os açúcares redutores foram determinados utilizando a metodologia descrita pela AOAC<sup>115</sup>. Este ensaio foi realizado utilizando o método de Lane-Eynon, que baseia-se na redução de um volume conhecido do reagente de cobre alcalino (Fehling) a óxido cuproso. O ponto final é indicado pelo azul de metileno, que é reduzido a sua forma leuco por um pequeno excesso de açúcar redutor (Figura 22). Os resultados foram expressos em percentagem de glicose.



**Figura 22. Titulação com a solução de Fehling até o descoramento do indicador.**

### *Açúcares não-Redutores*

Os açúcares não-redutores em sacarose foram determinados de acordo com a metodologia descrita pela AOAC<sup>115</sup>. Como os grupos redutores aldeído e cetona não se encontram livres na sacarose, efetua-se uma hidrólise ácida, tendo como resultado duas moléculas de açúcares redutores, uma de glicose e outra de frutose que são determinadas pelo método de Lane-Eynon. Para titulação utilizam-se soluções padrões preparadas de Fehling A e B. Os resultados foram expressos em percentagem de sacarose.

### *Análises microbiológicas*

Foram determinadas as análises microbiológicas do suco nos diferentes tempos de armazenamento, quanto a: contagem geral das bactérias, bolores e leveduras, coliformes totais e fecais, com base na metodologia proposta pela *American Public Health Association - APHA*<sup>119</sup>.

As análises microbiológicas das amostras de suco de laranja foram realizadas no Laboratório de análises microbiológicas do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos - ICTA, pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

### *Contagem Total*

A contagem total de bactérias foi determinada através do método de contagem de placas padrão. Realizada em duplicata de acordo com a metodologia proposta pela APHA<sup>119</sup>. O meio de cultura utilizado foi Ágar Padrão para Contagem (PCA) e a incubação das amostras foi realizada em estufa a 35°C por 48 horas.

### *Contagem de Bolores e Leveduras*

Os bolores e leveduras se encontram no meio ambiente e podem fazer parte da flora do alimento. Podem ser responsáveis pela deterioração de alguns tipos de alimentos, os quais, em função do baixo *pH*, conteúdo de açúcar ou sal, da atividade de água e estocagem em baixa temperatura, favorecem o seu desenvolvimento.

As contagens de bolores e leveduras foram realizadas em duplicata de acordo com a metodologia descrita por APHA<sup>119</sup>. Esta técnica consiste em utilizar o método de superfície de placa no Ágar Batata Glicosado (BDA), como meio de cultura, mais 10% de ácido tartárico. Incubando-se a amostra a temperatura de 25°C durante 5 dias. Os resultados foram expressos como Unidades Formadoras de Colônias (UFC) mL<sup>-1</sup>.

#### *Coliformes Totais e Fecais*

O termo coliforme de origem fecal não pretende identificar, mas apenas indicar, a presença de *E. coli*. A presença de microrganismos do grupo de origem fecal no alimento pode ser atribuída a uma contaminação pelo ambiente e não necessariamente a uma contaminação fecal direta. Assim como para os demais coliformes, a tolerância ou não para este grupo depende do tipo de produto para análise, e das condições de sanitização e higienização na fabricação, nos locais de estocagem e processamento de alimentos.

Coliformes totais e fecais foram determinados pela técnica do Número Mais Provável (NMP), de acordo com a metodologia proposta pela APHA<sup>119</sup>. Onde primeiramente realizou-se um teste presuntivo em caldo lactosado, incubado a 36°C por 48 horas. Em seguida, fez-se teste confirmativo para coliformes totais no Caldo Verde Brilhante a 2,0 g 10<sup>-2</sup> mL<sup>-1</sup> (36°C por 48 horas) e coliformes fecais no Caldo EC incubado em banho-maria a 44,5°C por 24 horas.

#### **4.3.13 Determinação da Atividade Antimicrobiana dos Filmes**

A atividade antimicrobiana dos filmes foi avaliada qualitativamente por um método de zona de inibição, este método foi determinado de acordo com Motta e Brandelli<sup>120</sup>, com modificações.

Seis diferentes bactérias patogênicas de alimentos foram empregadas, entre elas as Gram-positivas: *Listeria monocytogenes* ATCC 6477, *Staphylococcus aureus* ATCC 1901 e *Bacillus cereus* ATCC 14579, e as Gram-negativas: *Escherichia coli* ATCC 8739, *Salmonella Enteritidis* ATCC 13076 e *Pseudomonas aeruginosa*.

Para o preparo das culturas indicadoras, suspensões celulares em solução salina 0,85% padronizadas a uma concentração de aproximadamente 10<sup>6</sup> UFC mL<sup>-1</sup> foram espalhadas

uniformemente sobre placas contendo ágar BHI com swab estéril. As placas foram incubadas na temperatura ideal para cada microrganismo teste.

As amostras de filmes foram perfuradas de forma a obter discos de 6 mm de diâmetro, esterilizadas em luz UV e colocadas sobre as placas cobertas com as culturas indicadoras.

As placas foram avaliadas quanto a possível presença de zonas de inibição após incubação a 37°C por 24 horas. A presença de qualquer zona clara formada ao redor do disco de filme é um indicativo de inibição contra a espécie microbiana testada.

#### 4.3.14 Espectroscopia na região do UV-Visível

Esta técnica foi utilizada para verificar a transmissão de luz nos filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT, na tentativa de obter respostas positivas nas propriedades de barreira à luz. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro SHIMADZU SPECTROFOTOMETR UV-2450. As amostras de filmes foram cortadas com 2,0 cm x 4,0 cm de comprimento, e colocadas no suporte da *Integrating Sphere*, conforme a Figura 23. Os filmes se encontravam livres de sujeira e sem impressão e foram medidos em modo transmitância utilizando uma *Integrating Sphere Attachment* ISR-2200. Utilizando Sulfato de Bário ( $\text{BaSO}_4$ ) como linha de base.

A troca da lâmpada foi feita em 392 nm. Os espectros foram obtidos para a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

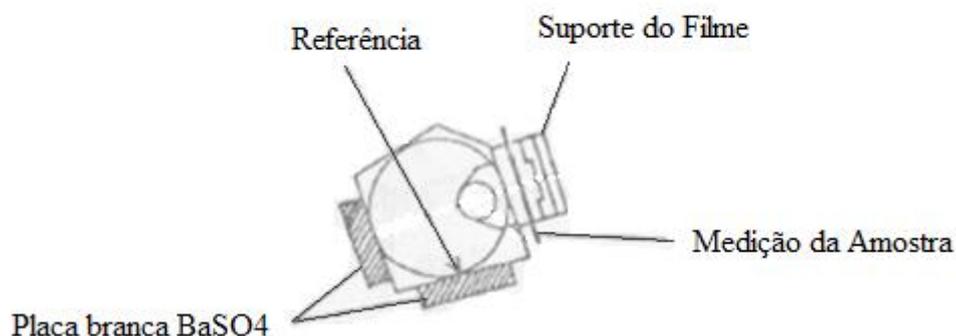


Figura 23. Representação esquemática da medida da transmissão de luz da amostra de filme.

A análise de espectroscopia para a montmorilonita foi determinada na forma de pó seguindo as mesmas condições de análise citadas anteriormente. Para a determinação da

medida, a amostra de argila (pó) deve ser totalmente preenchida como ilustra a Figura 24 no porta amostra de pó.

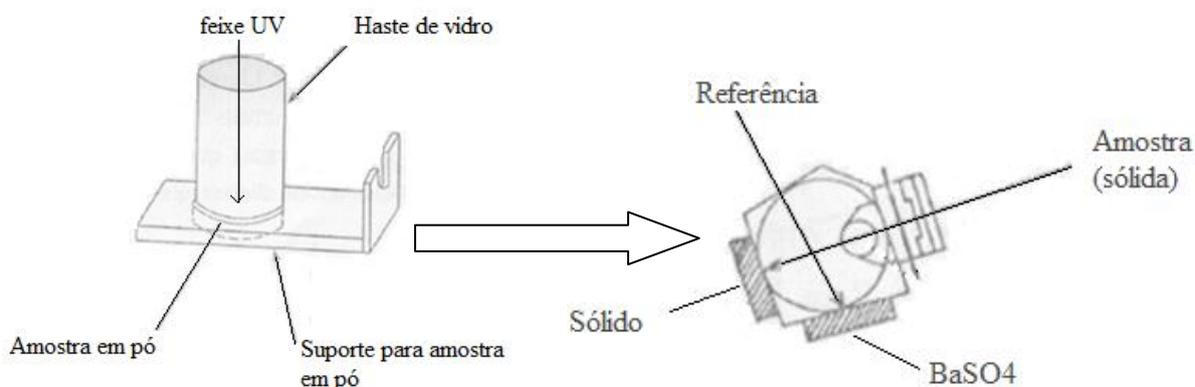


Figura 24. Ilustração para medida no espectrofotômetro para montmorilonita (pó).

#### 4.3.15 Fotólise

As embalagens dos filmes de polipropileno/montmorilonita foram analisados através dos testes de irradiação UV. Uma solução teste foi preparada para o ensaio de degradação da solução pura, que serviu como um ponto de referência, e da solução dentro das embalagens dos nanocompósitos. Esta técnica foi utilizada para acompanhar a degradação da solução do corante de azul de metileno (Figura 25) dentro das embalagens de nanocompósitos no decorrer do tempo de exposição à irradiação, com o objetivo de verificar a proteção destas embalagens em relação a passagem da luz.

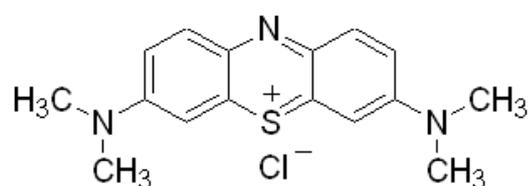


Figura 25. Estrutura molecular do Azul de Metileno.

Soluções de Azul de Metileno (35 ml) com concentrações de 10 ppm foram preparadas para avaliar a atividade fotocatalítica da solução. Para a análise da solução pura de Azul de Metileno (que não teve contato com os filmes), foram pipetados 30 ml e colocados diretamente dentro de um suporte de teflon no centro do reator fotoquímico feito de quartzo. Para analisar o comportamento dos filmes de nanocompósitos, foram confeccionados

pequenos sacos dos filmes, de maneira que o volume chegasse a 30 ml (Figura 26). Estes saquinhos contendo a solução foram colocados no suporte de quartzo, e no decorrer do tempo de análise, alíquotas foram tiradas com o auxílio de uma seringa para completar a cubeta e, para posterior leitura no UV.

As experiências com irradiação UV para avaliar o comportamento da solução foram realizadas a temperatura ambiente, com agitação contínua por um agitador magnético durante 2h 50min., com uma lâmpada de vapor de mercúrio 150 W (Sciencetech Inc.) operando em cerca de 78% de frequência. O feixe de luz foi focado para cobrir homogeneamente a superfície inteira da solução a ser analisada. A fotodegradação foi avaliada como a porcentagem de desaparecimento do corante baseada na diminuição da banda de absorbância do azul de metileno, a 659,9 nm registrados em intervalos de tempo regulares após a iluminação UV. As séries das amostras foram obtidas variando-se o tempo de fotólise (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150min.). A taxa de azul de metileno residual foi medida, e assim, a porcentagem de degradação do azul de metileno foi obtida. Um espectrofotômetro UV-1601PC-VIS (Shimadzu Co. Japan) foi utilizado para medir as variações na absorbância da solução.



**Figura 26. Embalagem dos filmes de nanocompósitos de PP/MMT contendo a solução de Azul de Metileno para o teste de degradação.**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

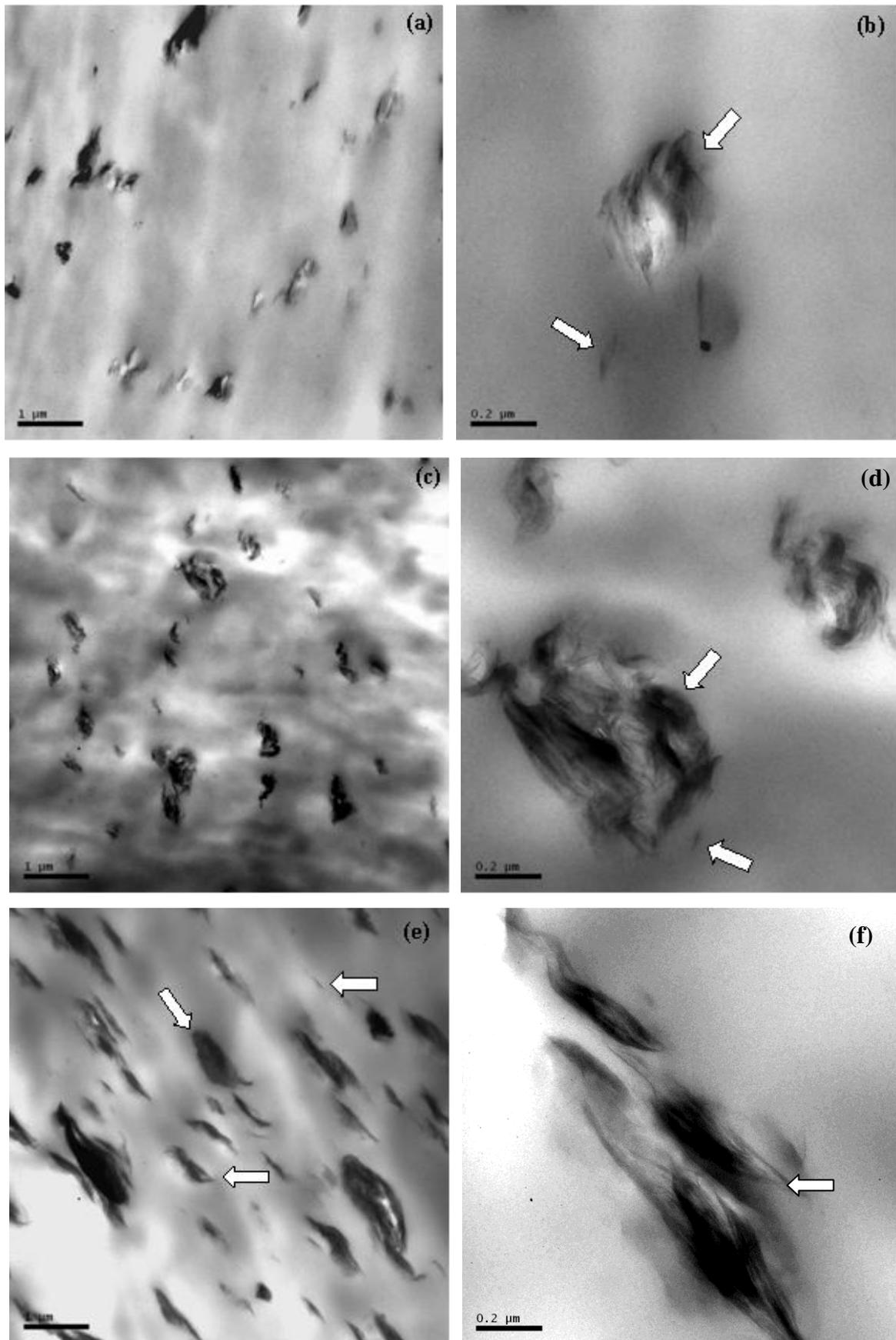
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises experimentais realizados neste trabalho, organizados em diferentes seções, de acordo com os diferentes métodos e técnicas utilizados.

### 5.1 Morfologia dos nanocompósitos

A morfologia dos nanocompósitos de PP/MMT com 1, 2 e 5% de MMT foi avaliada através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e são apresentados na Figura 27. Esta figura apresenta duas micrografias para cada sistema avaliado. Através destas micrografias é possível visualizar a morfologia das amostras em função da adição de diferentes concentrações de argila na matriz de polipropileno.

Estas micrografias mostram pequenas quantidades de lamelas esfoliadas, intercaladas com partículas distribuídas na matriz polimérica, com alguns aglomerados grandes e bem espaçados. O nível de dispersão da argila é semelhante em todas as amostras, demonstrando o processo de esfoliação e a formação de nanocompósitos. Na maioria dos casos, as melhorias obtidas nos polímeros estão diretamente relacionadas com o grau de esfoliação da argila na matriz do polímero. O termo intercalação descreve o caso em que uma pequena quantidade de polímero se move para o espaçamento das galerias entre as lamelas de argila.

Além disso, a Figura 27e, mostra uma morfologia com predominância de grandes partículas de MMT (apontadas pela seta) dispersas na matriz polimérica<sup>121</sup>. Na Figura 27c, em algumas regiões são encontrados grandes agregados, indicando que o deslizamento das cadeias poliméricas para as regiões interlamelares pode não ter acontecido de maneira a resultar em uma morfologia completamente esfoliada. As micrografias b, d, f, mostram pequenas lamelas esfoliadas (apontadas pelas setas).



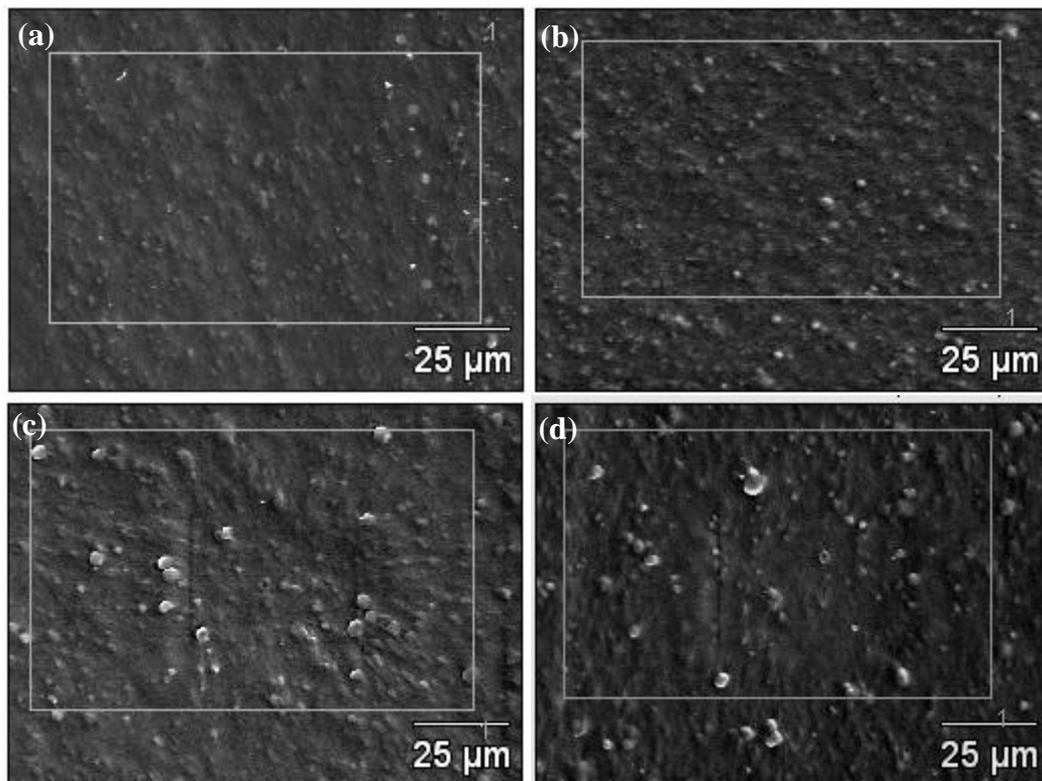
**Figura 27. Micrografias de MET dos nanocompósitos de PP/MMT para os corpos de prova injetados: (a, b) 1%, (c, d) 2% e (e, f) 5% de MMT.**

As micrografias mostraram que há boa distribuição em todas as amostras, levando em consideração as diferentes composições, ou seja, não há diferença. Assim, as micrografias apresentadas na Figura 27a, e 27c, apresentaram mais regiões com partículas pequenas e assim compostas por poucas camadas de MMT, para a amostra com a maior quantidade de carga (5% MMT), é observada uma distribuição ordenada na matriz polimérica, pois maior era o volume de carga por área. Na Figura 27b, d, f foram obtidos alguns tactóides e algumas partículas dispersas, apontadas pelas setas.

Os tactóides consistem em regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas. As regiões mais claras representam a matriz de polipropileno intercalada, ou o polipropileno que está entre as lamelas da argila (difundido) durante o processamento<sup>2, 122</sup>. De acordo com a classificação de Ray e Okamoto<sup>5</sup>, essa morfologia pode sugerir que os nanocompósitos apresentaram uma estrutura parcialmente intercalada. Em relação a Benetti *et al.*<sup>123</sup>, camadas de argila esfoliada geralmente são visíveis junto com tactóides. Dentro da mesma classe de tactóides, algumas camadas são caracterizadas por um empilhamento muito semelhante ao da MMT pura, alguns deles foram mais dispersos indicando que a intercalação do polímero ocorreu. Barbosa e co-autores<sup>10</sup> estudaram PE/OMMT, PEAD e afirmaram que as análises morfológicas de todos os sistemas confirmam o comportamento obtido pela difração de raios X. Esses sistemas são constituídos de lamelas intercaladas distribuídas na matriz polimérica com grandes aglomerados e bem espaçadas. Segundo Kotek e colaboradores<sup>124</sup>, que investigaram um sistema de PP/argila 15A sem a adição de agentes de acoplamento, concluíram que os aglomerados de argila são parcialmente destruídos devido a forças externas a partir do polímero fundido durante sua mistura. No entanto, a difusão das macromoléculas do polipropileno nas lacunas é limitado, como um resultado de interações fracas entre a superfície da argila e do polipropileno. Tipicamente, as camadas com maiores dimensões laterais mantêm um registro paralelo e formam estruturas intercaladas, enquanto camadas menores dispersam por toda a matriz.

A morfologia da superfície dos filmes de PP puro e dos nanocompósitos de PP/MMT foi também analisada, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica foi utilizada para monitorar a superfície dos filmes antes e após o contato com o suco de laranja, no decorrer de 10 dias de armazenamento, verificando se houve alguma modificação após o contato direto com o alimento, em função da adição de diferentes concentrações de nanopartículas à matriz de polipropileno. Através da Figura 28 é possível verificar a morfologia das amostras. Os quadrados que podem ser observados nas micrografias representam a área de análise por EDS. A micrografia do filme de polipropileno

puro (filme original, sem adição de nanocarga) é mostrada na Figura 28a. Como esperado, a superfície dos filmes de polipropileno puro é mais homogênea do que quando comparada com a dos filmes dos nanocompósitos de PP/MMT, (Figura 28b, c, d), onde uma aparência mais áspera (grosseira) pôde ser observada nos filmes contendo 1, 2 e 5% MMT. A amostra com 5% MMT, Figura 28d, apresentou a formação de maiores agregados de argila, e ainda assim, mais dispersos na matriz. A garantia de que houve a formação de nanocompósitos esfoliados e/ou intercalados fica difícil de ser afirmada por esta técnica, porém, isto corrobora as análises de MET (Figura 27).



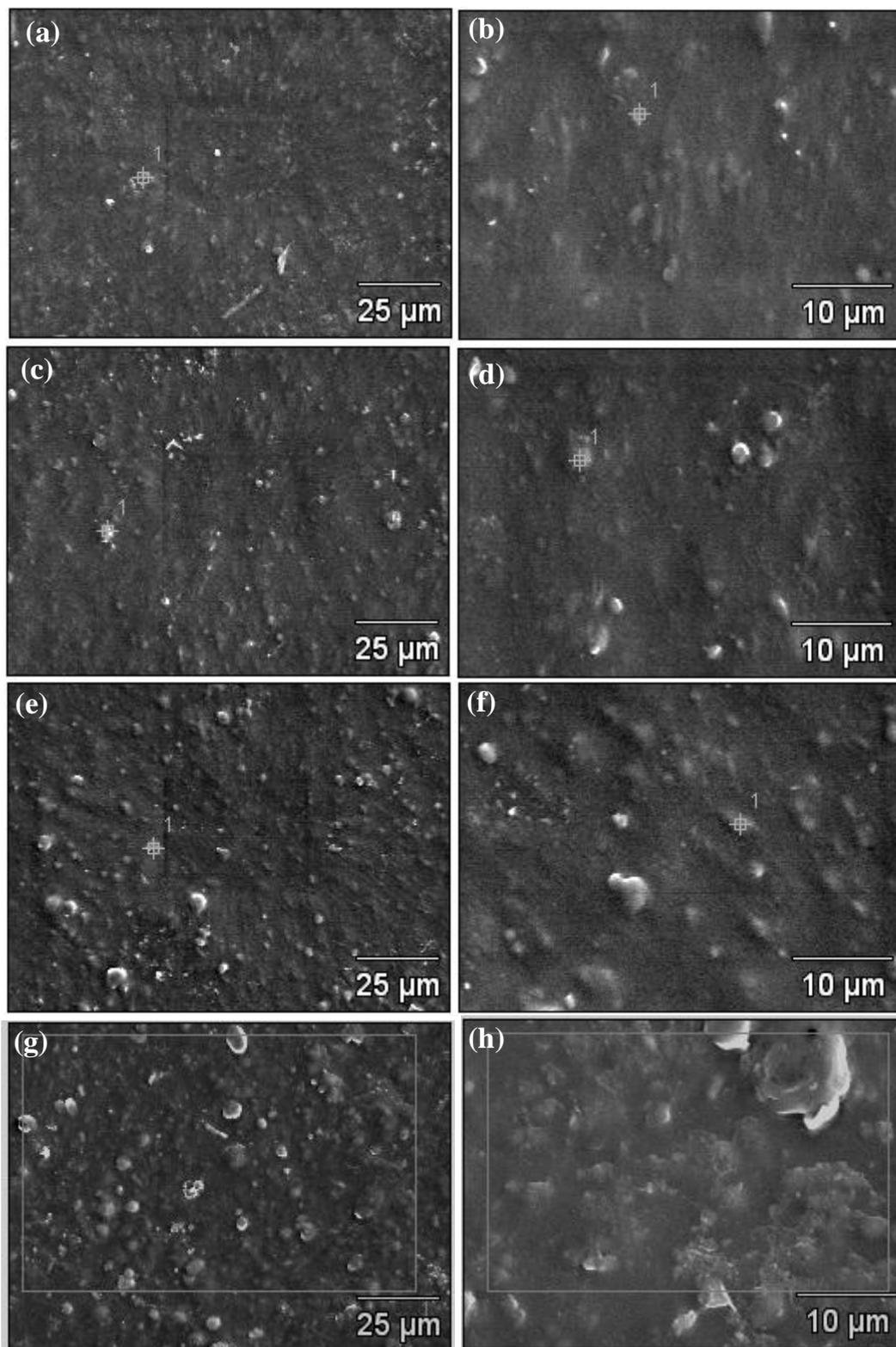
**Figura 28. Micrografias de MEV dos filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT sem contato com o suco: (a) PP puro, (b) 1%, (c) 2% e (d) 5% de MMT.**

Rohlmann e colaboradores<sup>58</sup> observaram resultados semelhantes em seu estudo, no qual agregados de argila poderiam ser vistos em todas as imagens, indicando que a esfoliação completa não foi alcançada. Domínios de diferentes tamanhos, bem como a evidência de tactóides puderam ser observados. A quantidade de domínios de OMMT apareciam distribuídos de forma homogênea em todas as imagens, e afirmaram que quanto maior a extensão da esfoliação e espaçamento interlamelar obtido nas partículas de argila, maior é a quantidade de lamelas individuais na matriz polimérica.

A superfície dos filmes de PP puro e nanocompósitos após o contato com o suco de laranja durante 10 dias também foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e está representada na Figura 29. A superfície dos filmes dos nanocompósitos de PP/MMT em contato com o suco de laranja não apresentaram alterações em comparação com o filme original (Figura 29a). Estas micrografias mostraram características semelhantes ao observado nos filmes antes do contato com o suco de laranja (Figura 28), mostrando que não foram observadas alterações, mesmo com um aumento na concentração de nanopartículas na matriz de PP.

Com a adição de maiores quantidades de montmorilonita é possível observar maiores agregados de argila, o que indica uma menor interação com o polímero. A esfoliação ou delaminação ocorre quando o polímero separa ainda mais os tactóides de argila. Um nanocompósito bem delaminado e disperso consiste de camadas de argila delaminadas e distribuídas homogêneas no polímero<sup>64</sup>. Benetti e colaboradores<sup>123</sup> afirmam que o desempenho dos nanocompósitos de polímero-argila depende fortemente da quebra das partículas de argila na matriz polimérica. O grau de interação entre polímero e carga varia, e desta forma podem ser encontradas diferentes morfologias.

Os pontos marcados nas micrografias da Figura 29a-f, assim como os quadrados que podem ser observados na Figura 29g e Figura 29h, e também na Figura 28a-d, são referentes à microanálise destas regiões marcadas para verificar se os agregados eram de argila. O espectro de raios X (não mostrados neste trabalho), do polipropileno puro e dos nanocompósitos de PP/MMT, determinados pela técnica de EDS, resultou nos dados da Tabela 3, os quais indicaram a presença de Al e Si que são os principais componentes da argila.



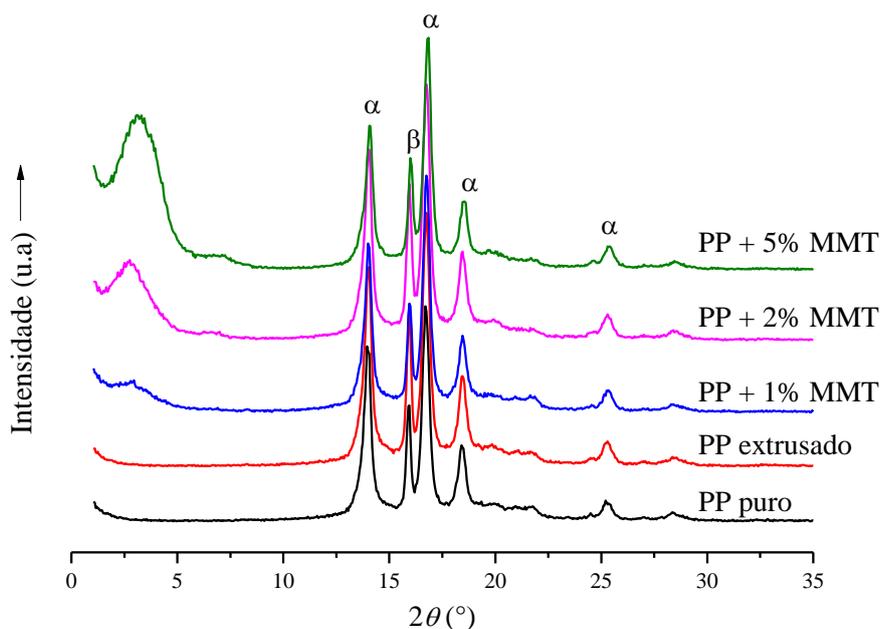
**Figura 29.** Micrografias de MEV para as amostras dos filmes de embalagem após 10 dias de contato com o suco: (a, b) PP puro, (c, d) 1%, (e, f) 2% e (g, h) 5% de MMT.

**Tabela 3. Concentração dos elementos relativos a partir das análises de EDS do PP puro e dos nanocompósitos de PP/MMT, antes e após o armazenamento com o suco de laranja.**

Amostras	Tempo de Armazenamento (dias)	Elementos (atômico%)						
		C	Na	Al	Si	Mg	Fe	Au
PP puro	0	13,17	ND	0,01	ND	ND	ND	86,82
PP puro	10	16,39	ND	ND	ND	ND	ND	83,09
PP + 5% MMT	0	18,33	ND	0,19	0,62	ND	0,30	80,56
PP + 5% MMT	10	21,43	ND	0,16	0,76	ND	ND	77,65

De acordo com os resultados observados na Tabela 3, a adição de MMT na matriz de polipropileno ocasionou, como esperado, os sinais de EDS relacionados com a presença de silício e alumínio, os quais são os principais componentes das nanopartículas da argila MMT. A análise de EDS para o PP puro mostra somente o carbono e o ouro (proveniente da camada condutora depositada). Após o período de armazenamento, as amostras de PP e dos nanocompósitos de PP/MMT não apresentaram alterações nas concentrações de Al e Si, mas somente no ferro. Esta observação pode sugerir que a maior parte das nanopartículas de MMT não migraram para o suco de laranja, mas os contra-íons do ferro podem ter migrado. Isto pode estar relacionado pelo fato da argila já apresentar o ferro como um de seus metais resultantes da substituição isomórfica da argila<sup>92</sup>, sendo que a argila pode absorver moléculas orgânicas em sua superfície, ou outras moléculas ou metais presentes, que podem agir como impurezas. Se fosse constatada a presença de uma elevada quantidade de ferro ou outros metais, poderia potencializar ainda mais essas moléculas como impurezas indesejáveis.

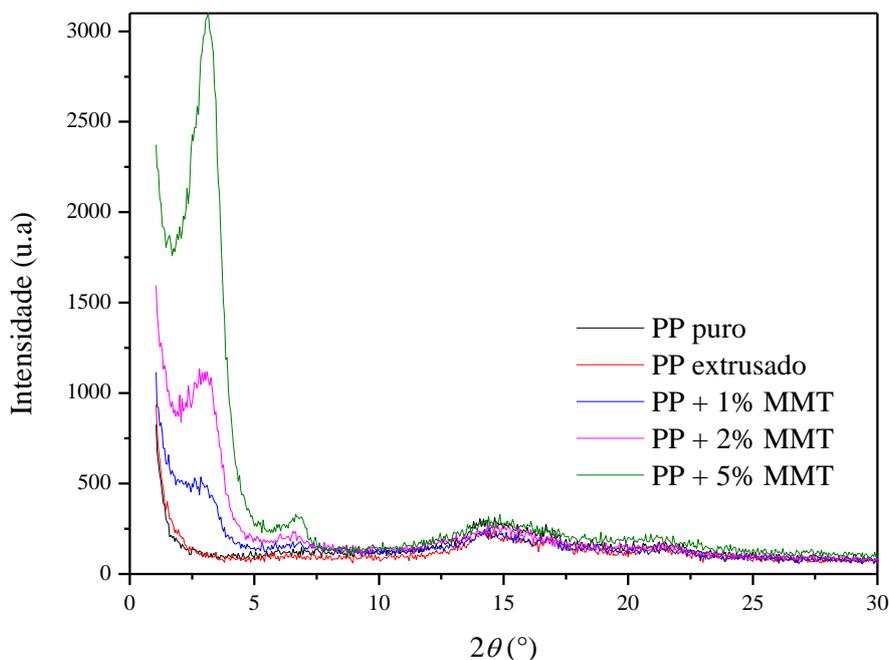
Para avaliar a dispersão das folhas de argila, como pode ser observado na Figura 29h, foram feitas análises de Difração de raios X das amostras dos corpos de prova do PP puro e de seus nanocompósitos (Figura 30). O nível de intercalação da argila (em pó) e dos nanocompósitos foi determinada pela medida do espaçamento interlamelar da argila ( $d_{001}$ ) a partir da posição  $2\theta$  pico de difração ( $001$ ) da argila usando a Lei de Bragg. De acordo com a literatura<sup>112, 125</sup>, a difração de raios X é uma técnica que utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando a sua estrutura cristalina e fração (percentual) cristalina.



**Figura 30. Difratomogramas de raios X para os corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos.**

Os resultados de DRX para as amostras do PP puro e dos nanocompósitos na forma de corpos de prova injetados detectaram as formas cristalinas do polipropileno em ângulos maiores ( $2\theta$  entre  $11^\circ$  e  $26^\circ$ ). A forma  $\beta$  ( $2\theta = 16^\circ$ ) é metaestável<sup>92</sup> e sob condições apropriadas de aquecimento, pode se converter para a forma  $\alpha$  (forma estável termodinamicamente). Os nanocompósitos de PP/MMT não apresentaram variações significativas na forma cristalina do PP, mesmo em função do aumento da concentração de carga na matriz. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura<sup>126</sup>, em que os autores utilizaram nanopartículas de carbono (CN) e polipropileno isotático (iPP), e relatam que o sistema apresentou picos em  $13,9^\circ$ ,  $16,7^\circ$ ,  $18,3^\circ$  e  $21,6^\circ$  que correspondem aos planos  $(110)$ ,  $(040)$ ,  $(130)$  e  $(111)$  de suas fases cristalinas  $\alpha$ . No presente estudo foram encontrados resultados semelhantes, porém não foi identificado o pico em  $21,6^\circ$ , somente em  $25,3^\circ$  que corresponde à fase  $\alpha$  cristalina.

Seguindo as mesmas condições de análise podem ser observados na Figura 31, os resultados da difração de raios X para as amostras dos filmes para o PP puro e os nanocompósitos. É possível observar que ocorrem variações nas intensidades dos picos em ângulos  $2\theta$ , na região abaixo de  $10^\circ$ .

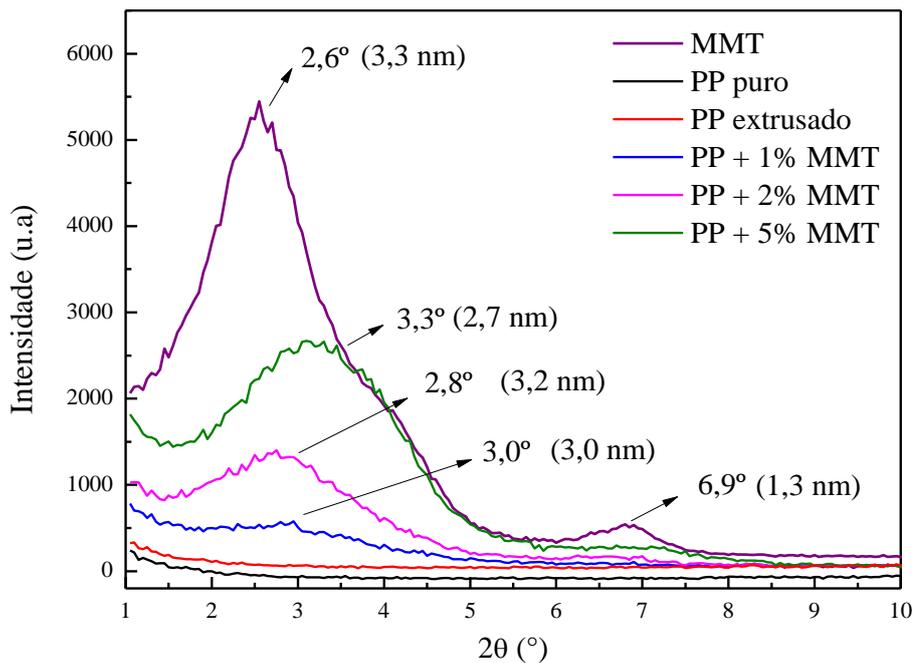


**Figura 31. Difratogramas de raios X para as amostras de filmes de PP e dos nanocompósitos.**

Os resultados dos difratogramas das Figuras 30 e Figura 31 foram feitas nas mesmas condições de análise variando somente o tipo de amostra, (utilizando corpos de prova em forma de barra e filmes dos nanocompósitos obtidos respectivamente). Podemos verificar que ocorre uma diferença na cristalinidade quando a análise é feita em corpos de prova e quando é feita em filmes. Pôde ser observado na Figura 30 que ocorrem variações nos picos da argila, porém a cristalinidade do polipropileno continua sem alterações. Isto se deve ao fato de que o processo para a obtenção dos corpos de prova é feito por extrusão, e neste sistema a temperatura diminui mais lentamente e faz com que as cadeias do polímero tenham “mais tempo” para se organizarem de uma forma mais ordenada tendo mais tempo de cristalizar. Na Figura 31 foi possível observar os picos da argila, em contrapartida, os picos do polipropileno não puderam ser visualizados, isto ocorre em função do tipo de processo utilizado para a obtenção das amostras de filme, que neste caso, ocorre de maneira que o material passa pela extrusora e quando ele sai da extrusora, cai direto nos rolos de tração que são frios, apresentando uma diminuição da temperatura de maneira muito mais rápida, não dando tempo suficiente para a organização das cadeias, desta forma, não conseguem se organizar devidamente e apresentam uma estrutura amorfa, não havendo a cristalização.

Fez-se uma ampliação da região de baixos ângulos dos corpos de prova, uma vez que este mesmo comportamento foi observado para as amostras de filmes nesta região, dos nanocompósitos em comparação à argila (Figura 32). Os difratogramas registrados para a argila indicam pelo menos duas frações de montmorilonita, o primeiro pico de difração em

ângulo  $2\theta$  na região de  $2,6^\circ$  que corresponde à distância interlamelar da argila Cloisite 15A em 3,3 nm do plano difratográfico  $001$ , esta distância é devido ao aumento da distância interplanar devido ao cátion de amônio presente. Este pico é considerado o de maior importância, pois através dele pode-se observar se houve a esfoliação parcial ou total da argila, ou ainda observar se não ocorreu a esfoliação. O segundo pico, em ângulo  $2\theta$  na região de  $6,9^\circ$  corresponde ao espaçamento basal de 1,3 nm do plano difratográfico  $002$ .



**Figura 32. Difratogramas de raios X dos corpos de prova injetados do PP puro, seus nanocompósitos e argila montmorilonita.**

Resultados semelhantes também foram encontrados na literatura<sup>121</sup>. Touati e co-autores avaliaram o PP isotático homopolímero PPH 4042, compatibilizante PP-g-MA e argila Cloisite 15A e observaram que maior o espaçamento basal da argila nos nanocompósitos em comparação à argila pura, indica claramente a possibilidade de obtenção de nanocamadas de silicatos intercalados e esfoliados dispersos na matriz de PP<sup>121</sup>.

A mudança para ângulos menores do pico de difração ( $d_{001}$ ) para valores menores de  $2\theta$ , sugere um aumento no espaçamento interlamelar ou expansão das galerias da nanoargila, que é referido como intercalação (difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da argila). O desaparecimento do pico de difração ( $d_{001}$ ) indica a esfoliação dos tactóides da argila e uma ampliação do pico é considerado como sendo um resultado parcial de esfoliação<sup>125</sup>. As distâncias interplanares da MMT estão apresentados na Tabela 4.

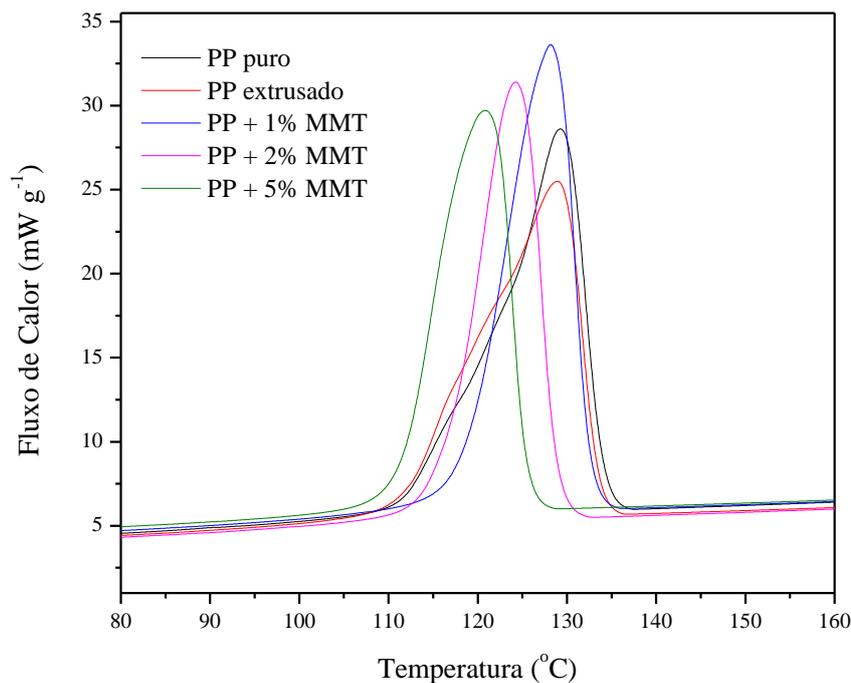
**Tabela 4. Resultados de difração de raios X dos picos característicos e espaçamento basal dos corpos de prova injetados de PP/PP/MMT e da argila Cloisite 15A.**

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <b>(1° pico)</b>	<b>2<math>\theta</math></b> <b>(2° pico)</b>	<b>d<sub>001</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>d<sub>002</sub></b> <b>(nm)</b>
Argila MMT C15A	2,6	6,9	3,3	1,3
PP puro	0	0	0	0
PP extrusado	0	0	0	0
PP + 1% MMT	3,0	14	3,0	0,6
PP + 2% MMT	2,8	14,1	3,2	0,6
PP + 5% MMT	3,3	14,1	2,7	0,6

Para as amostras do PP puro e PP extrusado não aparecem picos característicos na Figura 32, pois são detectáveis em ângulos maiores. As amostras dos nanocompósitos mostraram um pico deslocado para ângulos maiores quando comparado com a MMT pura, sugerindo que o espaçamento interlamelar tende a diminuir na matriz de PP, este fenômeno pode ser melhor observado para a amostra com 5% MMT. Estes resultados foram contraditórios aos da literatura que geralmente apresentam picos deslocados para ângulos menores do pico de difração, sugerindo um aumento no espaçamento interlamelar. Além disso, o pico em 6,9° sugere que uma pequena porcentagem da argila não foi modificada pelo sal de amônio quaternário ou perdeu o modificador durante o processamento, pois este pico corresponde ao da argila sódica<sup>92</sup>. Por outro lado, é interessante observar que o PP contendo 5% MMT, mostrou um aumento acentuado na intensidade do pico, e para as concentrações de 1 e 2% MMT o pico da argila quase desapareceu, esta diminuição na intensidade do pico pode estar relacionada com o menor teor de argila nestas amostras. Esse decaimento da intensidade do pico principal da argila pura em relação às amostras sugere uma desorganização das lamelas da argila presentes nas amostras de nanocompósitos<sup>127</sup>. Estudos anteriores da literatura mostraram que nanocompósitos tem uma morfologia intercalada/esfoliada, o que corresponde ao estado mais comum de mistura alcançado em materiais preparados pelo método de intercalação por fusão<sup>128</sup>. Por outro lado, a morfologia totalmente esfoliada geralmente só pode ser obtida quando os nanocompósitos forem obtidos por polimerização de intercalação *in situ*, por intercalação em solução de polímeros ou a partir de métodos de soluções contendo pré-polímeros.

## 5.2 Propriedades Térmicas

O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, bem como da configuração da cadeia polimérica. Durante a cristalização com o resfriamento as cadeias, que por sua vez são altamente aleatórias e geralmente encontram-se embaraçadas e entrelaçadas, precisam assumir uma configuração ordenada. Para que isso seja possível, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas em relação às outras<sup>129</sup>. O comportamento da cristalização/fusão das amostras de PP e dos seus nanocompósitos são apresentados na Figura 33 e na Figura 34 pelas curvas DSC do primeiro resfriamento e do segundo aquecimento, respectivamente. Na Figura 33, a posição e a inclinação destas curvas são uma indicação da faixa de temperatura de cristalização e da percentagem de cristalização.

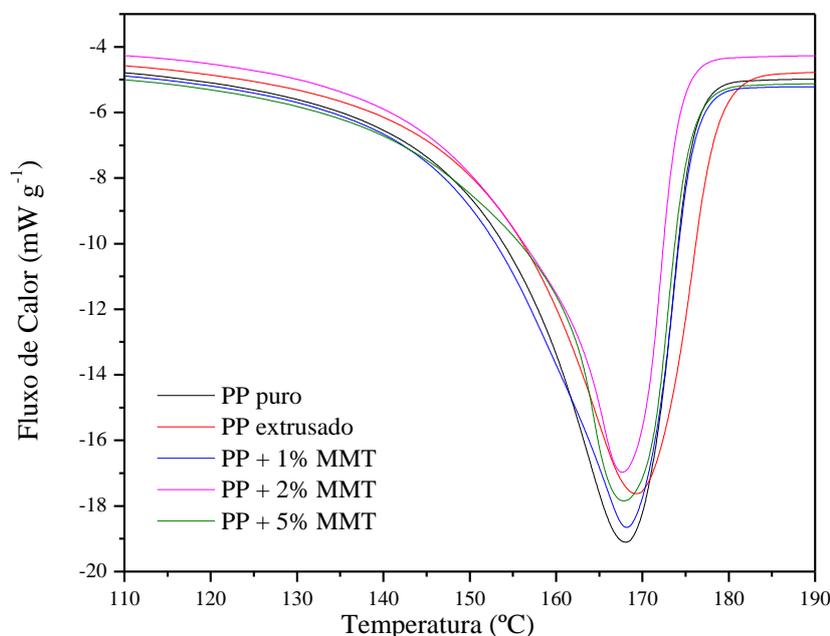


**Figura 33. Curvas DSC (1º. resfriamento) para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos.**

É possível visualizar a temperatura em que ocorre a cristalização da amostra, chamada de  $T_c$ , que pode ser indicada pelo ponto máximo da curva obtida pelo resfriamento, este ponto indica a temperatura onde ocorre a maior taxa de cristalização. Estas curvas são caracterizadas por um processo onde ocorre a liberação de calor, dito como processo exotérmico<sup>112</sup>. É possível observar que os nanocompósitos com 1% MMT apresentaram temperatura de

cristalização semelhante às amostras de PP puro e PP extrusado. Já os sistemas com 2 e 5% MMT evidenciaram uma diminuição na temperatura de cristalização. Este efeito pode estar relacionado com a quantidade de carga para estes dois sistemas, uma vez que a presença da argila em maiores concentrações dificulta a mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas, diminuindo a fração cristalina e conseqüentemente a temperatura de cristalização. Este fenômeno é controverso em nanocompósitos, uma vez que diversos autores relatam o efeito nucleante da argila quando adicionada a um polímero semicristalino<sup>5</sup>.

Por outro lado, na Figura 34 é possível visualizar a mudança de fase do estado sólido para o estado fundido das amostras ( $T_m$ ), que pode ser indicada como uma temperatura que caracteriza o processo de fusão. Estas curvas são caracterizadas pela absorção de calor da amostra durante a possível mudança de fase e são ditas como processo endotérmico<sup>112</sup>. É possível observar que as amostras com diferentes concentrações de nanocarga não alteraram significativamente a temperatura de fusão em comparação com a matriz de polipropileno. O formato da curva de fusão determinado pelo ensaio de DSC permite que se tirem conclusões sobre a distribuição dos tamanhos de cristalitos<sup>130</sup>. Dessa forma, um pico de fusão largo denota uma variada distribuição de tamanhos de cristalitos. Um pico de fusão dentro de uma faixa estreita de temperaturas de fusão indica cristalitos grandes e bem formados.



**Figura 34. Curvas DSC (2º. aquecimento) para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e dos nanocompósitos.**

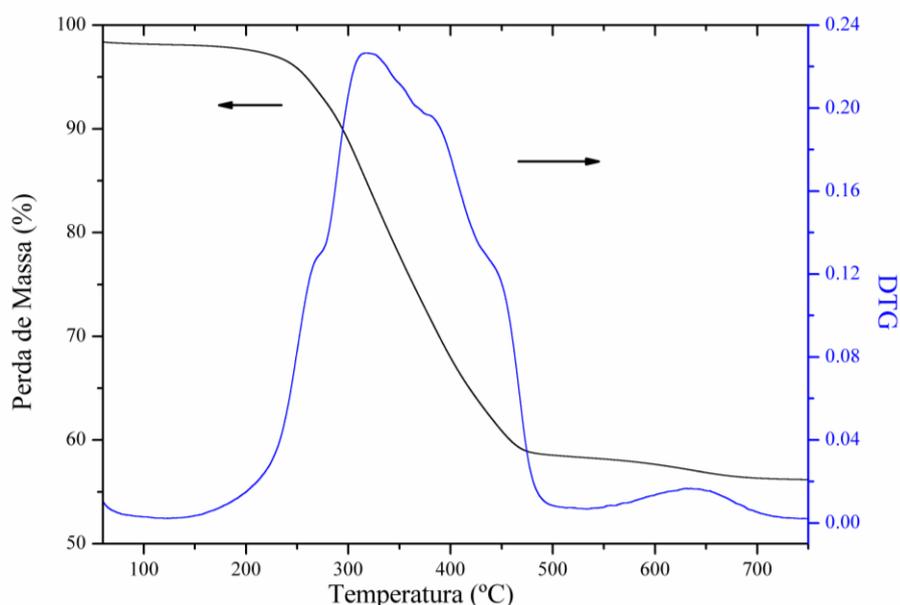
Na Tabela 5 pode ser observado o resumo das transições térmicas observadas e calculadas pela técnica de DSC. A temperatura de fusão ( $T_m$ ), cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) calculado para os nanocompósitos e para o PP puro a partir dos corpos de prova injetados. Observou-se que tais temperaturas não alteraram significativamente quando foi adicionada uma maior quantidade de MMT, em relação ao PP puro. Pode-se dizer que foi observada uma cristalinidade constante (cerca de 60%), dentro do erro experimental para todas as amostras. Com estes resultados pôde-se observar que a presença da MMT não alterou a cristalinidade do PP, resultados que já haviam sido confirmados pelas análises de Difração de raios X (Figura 30). A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) diminuiu à medida que aumentou a concentração de nanocarga na matriz de polipropileno. Nas amostras sem argila bem como na amostra contendo 1% MMT, apesar do seu conteúdo relativamente baixo, faz com que a cristalização do PP possa ocorrer em temperaturas mais altas<sup>131</sup>. A interface PP-argila desempenha um papel importante no comportamento da cristalização. Uma vez que a nanocarga esteja dispersa de uma forma homogênea na matriz de polipropileno, resulta em menores frações cristalinas. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PP manteve-se constante mesmo após a adição da nanocarga, mostrando que a estrutura cristalina do PP não se alterou.

**Tabela 5. Resultados de DSC para o PP puro e nanocompósitos.**

<b>Amostras</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
PP puro	169	129	62
PP + 1% MMT	168	128	59
PP + 2% MMT	168	124	59
PP + 5% MMT	168	121	62

Foram realizadas termogravimetrias (TG) com o intuito de investigar o comportamento de degradação das amostras dos corpos de prova injetados do PP puro e seus nanocompósitos, durante o aquecimento sob atmosfera inerte. A literatura<sup>121</sup> relata que a adição de nanopartículas à matriz de um polímero pode inibir ou impedir a decomposição dos produtos dentro dos nanocompósitos, pois quanto maior a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da nanoargila maior será a sua razão de aspecto, aumentando assim a estabilidade térmica do material. A Figura 35 apresenta a curva termogravimétrica para a argila Cloisite 15A utilizada neste estudo. Esta análise mostrou duas etapas de degradação, a primeira etapa de degradação foi observada em temperaturas acima de 150°C, onde é liberada

a água residual da argila. E a segunda etapa de degradação foi observada em temperaturas até 500°C, que é referente a substâncias orgânicas (modificadores orgânicos) da argila, que neste caso são os sais de amônio quaternário. Em temperaturas em torno de 650°C foi observado uma etapa de degradação que pode estar relacionada à decomposição dos óxidos e/ou carbonatos referentes à decomposição final desta argila.

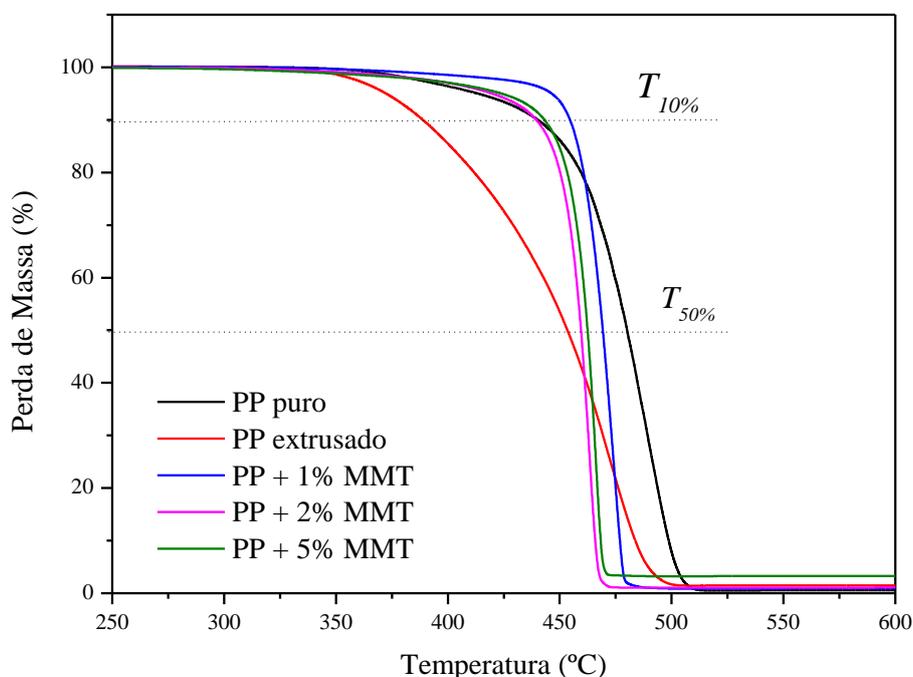


**Figura 35. Curvas TG/DTG para a argila MMT Cloisite 15A.**

As curvas TG/DTG para as amostras de nanocompósitos de PP/MMT bem como para o PP puro a partir dos corpos de prova injetados podem ser observados na Figura 36, na qual o percentual de perda de massa é medido em função do aumento da temperatura. A degradação do PP envolve reações de quebra da cadeia principal, formando assim, cadeias menores e apresentando radicais em suas extremidades, transferência intramolecular do radical formando radicais internos e em seguida cisão  $\beta$  formando produtos voláteis e resíduos de polímero<sup>93</sup>. As curvas termogravimétricas demonstraram que a incorporação da argila na matriz de PP aumentou a sua estabilidade térmica. Todos os nanocompósitos de PP aumentaram a temperatura de decomposição inicial ( $T_{10\%}$ ) da argila, comparado ao PP puro, porque a MMT forma uma barreira de proteção quando migra para a superfície, o que evita a liberação de gás a partir da decomposição, aumentando a estabilidade térmica do material<sup>121</sup>.

É possível observar que o PP extrusado apresenta comportamento diferente em relação às outras amostras, ou seja, a degradação ocorre antes dos outros sistemas, isto provavelmente se deve ao fato de que, quando o PP puro foi novamente extrusado, houve a quebra das

cadeias poliméricas, moléculas menores são mais voláteis e isto refletiu na sua menor resistência térmica. Ficou evidente que a temperatura de degradação das amostras aumentou com a incorporação de nanocarga, isso pode indicar que a MMT impede a difusão dos compostos voláteis para fora da amostra.



**Figura 36.** Curvas TG para as amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e seus nanocompósitos.

Resultados semelhantes foram observados por Mohanty e Nayak<sup>132</sup>, que investigaram o comportamento do PS com as cargas Na<sup>+</sup>-MMT e Cloisite 20A e afirmam que este aumento na temperatura de degradação é provavelmente devido à dispersão homogênea dos nanotactóides de silicato na matriz do polímero. O confinamento dos segmentos do polímero dentro das galerias da argila também tende a retardar o movimento dos segmentos das cadeias da matriz resultando em um aumento da estabilidade térmica.

Pode-se dizer que o PP puro degrada totalmente enquanto os resíduos das amostras contendo nanopartículas de MMT estão diretamente relacionadas com a quantidade de nanopartículas de MMT adicionada ao polímero. A perda de massa em 50% ( $T_{50\%}$ , Tabela 6) ocorreu para todas as amostras na mesma temperatura aproximadamente (462°C), exceto para o PP puro. Pode-se dizer que todos os nanocompósitos e também o PP puro tem quase a mesma temperatura de decomposição final ( $T_{50\%}$ ). No entanto, os nanocompósitos apresentaram perda acentuada (360 – 450°C) devido à degradação do sal de amônio, e à presença de camadas aglomeradas na morfologia final<sup>96</sup>. O polipropileno puro apresenta uma

faixa de degradação que ocorre próximo à temperatura de 370°C, a massa residual é 1,1% ao final da análise, mostrando que, mesmo na ausência de oxigênio, as cadeias do polímero são transformadas em compostos voláteis. Em temperaturas acima de 520°C, é possível observar apenas uma fração inorgânica. Na Figura 36, esses sistemas mostraram uma pequena alteração no resíduo inorgânico final (porcentagem de argila real no sistema), mas estas alterações não influenciaram na estabilidade térmica do sistema. Zhao *et al.*<sup>133</sup>, estudaram nanocompósitos PE/argila e concluíram que a argila organofílica tem duas funções na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila. A primeira é o efeito de barreira exercido pela argila, a qual pode melhorar a estabilidade térmica, a segunda função é o efeito catalítico da argila que pode provocar a degradação da matriz polimérica, diminuindo a estabilidade térmica.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de TG para a quantificação da quantidade real de material inorgânico, ou seja a quantidade de argila pura presente nas amostras estudadas. Estes resultados revelaram que a presença da MMT (carga), teve algum efeito sobre a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Foi possível observar que todos os nanocompósitos mostraram uma maior estabilidade térmica inicial ( $T_{10\%}$ ) comparado ao PP puro, assim como a  $T_{50\%}$ , apresentando uma maior velocidade de decomposição. Fu e coautores<sup>23</sup> sugeriram também que as propriedades de barreira das nanocargas são responsáveis pelo aprimoramento da estabilidade térmica dos nanocompósitos.

**Tabela 6. Resultados dos dados de termogravimetria do PP e nanocompósitos de PP com até 5% MMT.**

<b>Amostras</b>	<b><math>T_{10\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{50\%}</math>(°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PP puro	439	480	0,7
PP extrusado	389	454	1,1
PP + 1% MMT	454	469	1,1
PP + 2% MMT	440	459	1,5
PP + 5% MMT	443	463	3,2

Com base na quantidade de resíduos inorgânicos (argila pura) encontrados a 520°C, é possível observar que houve uma pequena perda da porcentagem originalmente adicionada da MMT, tanto nas amostras de PP puro como em cada nanocompósito, o que é considerado comum durante as etapas de mistura e extrusão. Os nanocompósitos de polipropileno aumentaram a sua temperatura de decomposição inicial ( $T_{10\%}$ ) quando comparado ao PP puro, uma vez que a MMT poderia ter migrado para a superfície, formando uma barreira de proteção e bloqueando a liberação de gases durante a sua decomposição, como consequência, há um aumento na temperatura de decomposição dos nanocompósitos de PP<sup>134</sup>. Com o

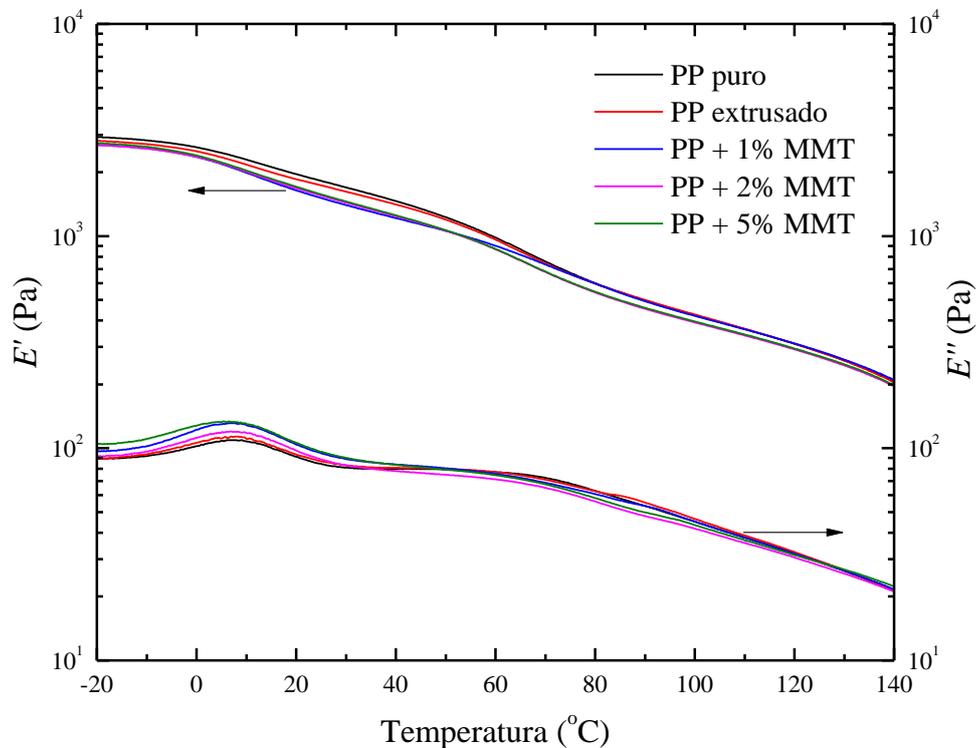
aumento da concentração de carga, de 1 a 5% MMT, pode ser observado um aumento no teor de resíduo dos nanocompósitos. O deslocamento da temperatura de início de degradação dos nanocompósitos de PP/MMT acontece provavelmente em função de adsorção físico-química dos produtos de degradação à superfície dos silicatos e pelo efeito labirinto das lamelas de silicato dispersas no nanocompósito. Quando estes efeitos são combinados, ocorre um retardo na volatilização dos produtos originados pela degradação térmica do PP<sup>93</sup>.

### 5.3 Propriedades Viscoelásticas

Para verificar as características viscoelásticas dos materiais desenvolvidos neste trabalho, experimentos de análise dinâmico-mecânica (DMA) foram realizados. Esta técnica tem sido amplamente utilizada na caracterização de polímeros com o objetivo de relacionar as propriedades macroscópicas do material, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares<sup>135</sup>. Uma das utilizações mais comuns desta técnica é na determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), chamadas de transições termodinâmicas de pseudo-segunda ordem, que apresenta a grande vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica<sup>112, 135</sup>. A relaxação que ocorre na região de transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação  $\alpha$  para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem segmentos da cadeia polimérica principal<sup>135</sup>.

O PP puro apresentou aspectos característicos nas análises de DMA (Figura 37): um pico de relaxação de transição vítrea em torno de 8°C (relaxação  $\beta$ ) e um ombro em temperaturas altas associadas com os movimentos das cadeias amorfas na fase cristalina em torno de 80°C (relaxação  $\alpha$ )<sup>124</sup>. A relaxação  $\beta$  representa a transição vítrea e o pico  $\gamma$  é atribuída geralmente, à relaxação de poucos segmentos de cadeias na região amorfa<sup>136</sup>. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) do material está relacionado com a energia armazenada no sistema, enquanto que o módulo de perda ( $E''$ ) descreve a energia dissipada durante o processo. O  $\tan\delta$  ou também chamado como o fator de perda, é obtido através da razão  $E''/E'$ . Além disto, a contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento<sup>135</sup>. A Figura 37 apresenta a

dependência do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) para o PP puro e nanocompósitos na região de -20 a 140°C.

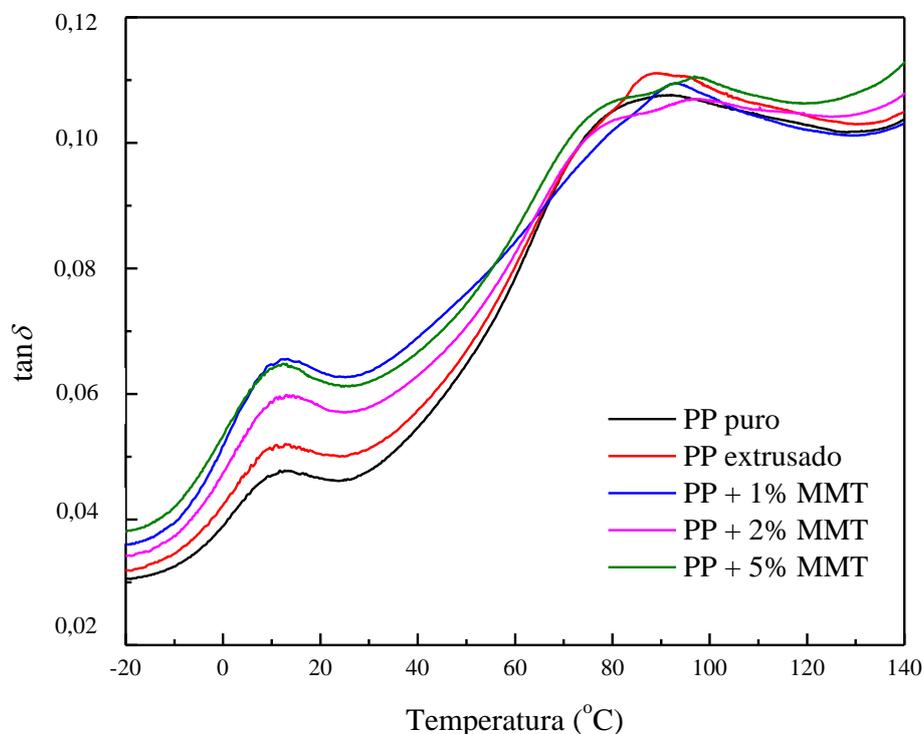


**Figura 37.** Módulo de armazenamento ( $E'$ ) e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para os corpos de prova injetados de PP e nanocompósitos.

De acordo com estudos anteriores<sup>93, 134</sup> onde nanocompósitos de PP/MMT/compatibilizantes foram avaliados, os nanocompósitos mostram um forte aumento no módulo de armazenamento, quando comparado ao PP puro, indicando que a incorporação da argila na matriz de PP promove um bom efeito de reforço. No entanto, um efeito oposto foi observado neste estudo, provavelmente devido à pobre interação entre a argila e a matriz de polipropileno. É possível observar que a adição de argila na matriz de PP não contribuiu para mudanças significativas no  $E'$  e  $E''$  (Figura 37). Além disso, a presença de cargas causou uma pequena redução no módulo de armazenamento, foi observado que todos os nanocompósitos reduziram o módulo de armazenamento em comparação ao PP puro, indicando que as cargas não agiram como um material de reforço. Neste caso, o decréscimo no módulo em função da concentração de MMT pode ser observado com o aumento da temperatura para todos os nanocompósitos e para o PP, devido ao aumento na mobilidade das cadeias poliméricas.

Por outro lado, o módulo de perda dos nanocompósitos ( $E''$ ) mostrou um aumento em seus valores a medida que aumenta a concentração de cargas, quando comparado ao PP puro,

indicando que a energia não armazenada é mais facilmente dissipada na presença de cargas de argila. Esta dissipação de energia é favorecida pelo aumento da energia interna (aumento da temperatura) que ocorre a partir do deslizamento entre as partículas da argila e as moléculas de polipropileno. Este comportamento pode ser relacionado às curvas de  $\tan\delta$  para os mesmos sistemas, mostradas na Figura 38, onde duas transições importantes foram observadas. A primeira, em torno de  $13^{\circ}\text{C}$  pode ser associada à transição  $\beta$ , e está relacionada à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polipropileno. A  $T_g$  é a temperatura a partir da qual as cadeias amorfas a longas e curtas distâncias adquirem mobilidade<sup>135</sup>. A segunda é denominada transição  $\alpha$ , que foi observada em temperaturas na região de  $86^{\circ}\text{C}$ , pode estar relacionada com as relaxações nas cadeias amorfas intracristalinas do PP, ou também associadas a defeitos presentes na fase cristalina<sup>137</sup>. As curvas de  $\tan\delta$  dos nanocompósitos contendo 1% e 5% MMT apresentaram valores mais elevados que o PP puro, indicando uma interação fraca polímero-argila. Assim, pode ser observado que a dispersão das cargas na matriz de PP induziu pequenas mudanças no comportamento mecânico e dinâmico-mecânico, provavelmente devido a modificações na mobilidade da cadeia, principalmente na fase amorfa.



**Figura 38.** Curvas de  $\tan\delta$  em função da temperatura para as amostras dos corpos de prova injetados de PP e nanocompósitos.

Touati e colaboradores<sup>121</sup> afirmam que quanto maior for o *plateau* a baixas frequências, melhor será a esfoliação. Sugerem também que a redução geral no módulo de armazenamento ( $E'$ ) indica maior mobilidade das cadeias, que já está sendo atribuída a degradação da cadeia, predominantemente através da cisão  $\beta$ . No entanto, alguns autores sugeriram outro efeito adicional que leva ao aumento do *plateau* a baixas frequências, que é o aumento das interações carga-carga nos nanocompósitos devido a natureza cada vez mais polar da matriz. Foi observado neste trabalho que a  $T_g$  permaneceu inalterada, e apenas uma pequena variação no *plateau* foi observada (a altas temperaturas, que corresponde a baixas frequências), o que sugere que uma fraca interação entre as fases pode estar ocorrendo, devido a interação do polímero-argila, que resulta em maior energia consumida na mobilidade das cadeias e provavelmente de uma resistência ao impacto maior<sup>138</sup>.

#### 5.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser influenciadas por fatores como as condições de preparação das amostras e de ensaio, a massa molecular, o grau de cristalinidade e a interação de interface polímero-argila. A argila geralmente atua como carga reforçante na matriz e a interação entre a carga e a matriz do nanocompósito está centrada nas características da interface entre elas. A principal função da interface é permitir uma transferência eficaz de tensão da matriz para o reforço. E a afinidade química entre a carga e a matriz permite que as tensões mecânicas sofridas pelo nanocompósito sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, o que, conseqüentemente promove melhores propriedades mecânicas ao material<sup>139</sup>.

A Figura 39 apresenta os resultados do módulo elástico, resistência à tração e a deformação na ruptura para as amostras do Polipropileno e nanocompósitos de PP/MMT com até 5% MMT a partir dos corpos de prova injetados. Pôde ser observado a partir dos resultados das propriedades mecânicas sob tração, que à medida que aumentou a concentração de argila na matriz de PP, o módulo elástico apresentou uma pequena tendência de diminuição. Foi observado também um pequeno aumento na amostra de PP extrusado em relação à matriz pura, este comportamento pode estar relacionado ao resultado observado para as análises de TG, onde houve a quebra da cadeia polimérica em função da extrusão e cadeias menores, possuem melhor capacidade de cristalizar, o que pode deixar o material um pouco mais rígido, elevando o módulo. Porém a mesma intensidade no aumento do módulo não é

observado para as amostras de 2% e 5% MMT, uma vez que este fenômeno é influenciado pelo nível de dispersão da argila e sua interação com a matriz. Considerando o PP puro, os nanocompósitos mostraram apenas uma flutuação na resistência à tração. Além disso, a deformação na ruptura apresentou um ligeiro aumento, principalmente para o sistema contendo 5% MMT. Esta maior deformação sugere um aumento na resistência devido à dispersão das camadas de argila na matriz. Este comportamento pode estar associado à tenacidade atribuído às camadas de silicato que contribui para a formação ou fases parcialmente imobilizadas de polímeros<sup>134</sup>.

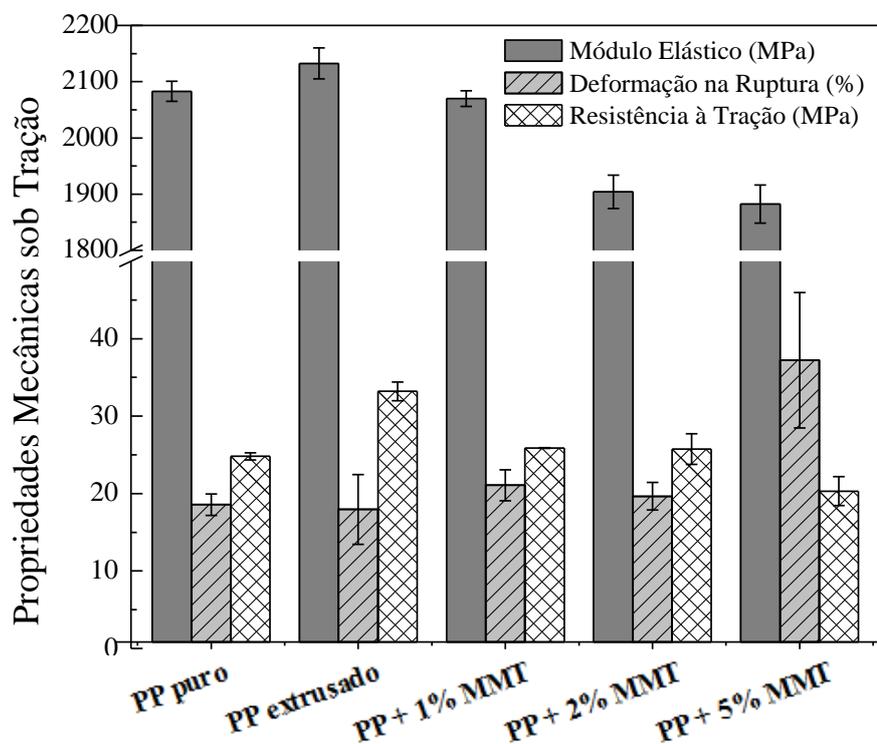


Figura 39. Propriedades mecânicas sob tração para as amostras dos corpos de prova injetados do PP puro e nanocompósitos de PP/MMT.

Na literatura são encontrados diferentes comportamentos em relação ao módulo em sistemas PP/argila organofílica/compatibilizante<sup>2</sup>. Os autores verificaram que os resultados para o módulo de elasticidade para os sistemas de PP/argila, PP/PP-g-AA/argila e PP/PP-g-MA/argila com 1% e 3% em massa de nanocarga, apresentou-se próximo ao PP puro para todos os sistemas. Isto significa que a rigidez do PP não foi alterada com o teor de argila, nem com a organofiliação e nem com o tipo de compatibilizante. Em outros trabalhos<sup>50, 140</sup>, os autores observaram um aumento maior nos módulos (~15%) em relação à matriz de PP pura, utilizando processos de mistura mais eficientes (extrusoras com dupla-rosca modulares), uma maior concentração de compatibilizantes e um teor de argila mais elevado entre 5 e 15% em

massa. Os autores atribuíram o aumento significativo no módulo como sendo uma maior interação do polímero com a superfície da argila, pela maior intercalação do polímero entre as camadas da argila. Choi e colaboradores<sup>141</sup> avaliaram algumas propriedades em nanocompósitos de polímero/argila como materiais de embalagem para a indústria alimentar, a matriz utilizada foi o PP e a argila Cloisite 20A. Estes autores observaram que a característica mais importante nos nanocompósitos é o aumento nas propriedades mecânicas, onde a resistência à tração do PP puro foi de 30,0 MPa, quando o nível de MMT aumentou de 5 a 10% em massa, foi observado um aumento na resistência a tração. Concluem que isto pode estar relacionado com o fato de que houve a intercalação das camadas de MMT na matriz de PP.

A Tabela 7 apresenta os dados das propriedades mecânicas sob tração, como o módulo elástico, resistência à tração e a deformação na ruptura, para as amostras de PP puro e seus nanocompósitos preparados com teores crescentes de nanocarga. Os valores representam a média dos resultados obtidos com seu respectivo desvio padrão conforme o número de corpos de prova previstos na norma utilizada.

**Tabela 7. Resultados das propriedades mecânicas sob tração obtidas para amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e seus nanocompósitos.**

<b>Amostras</b>	<b>Módulo de Elasticidade, <math>E</math> (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração, <math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b>Deformação na Ruptura, <math>\varepsilon</math> (%)</b>
PP puro	2083 $\pm$ 18	24,8 $\pm$ 0,5	19 $\pm$ 1
PP extrusado	2132 $\pm$ 28	33,2 $\pm$ 1,2	18 $\pm$ 4
PP + 1% MMT	2070 $\pm$ 14	25,9 $\pm$ 0,1	21 $\pm$ 2
PP + 2% MMT	1904 $\pm$ 30	25,8 $\pm$ 2,0	20 $\pm$ 2
PP + 5% MMT	1882 $\pm$ 34	20,3 $\pm$ 1,9	37 $\pm$ 9

Observa-se que a MMT não altera de forma significativa os valores do módulo elástico e a resistência à tração quando comparados ao PP puro, considerando os erros experimentais. Isto pode estar relacionado com o tipo de argila utilizada no processo e o fato desta não sofrer nenhum tipo de tratamento, pois foi utilizada sem tratamento prévio. A Cloisite 15A é uma argila que apresenta uma maior quantidade de sal de amônio<sup>92</sup>, que é responsável pela diminuição da capacidade de reforço da carga e por apresentar menor estabilidade mecânica. A menor eficiência de reforço observada para teores maiores de argila pode ser atribuída à interação partícula-partícula da argila, favorecendo o seu re-empilhamento ao invés da dispersão<sup>142</sup>. É possível observar um aumento na deformação na

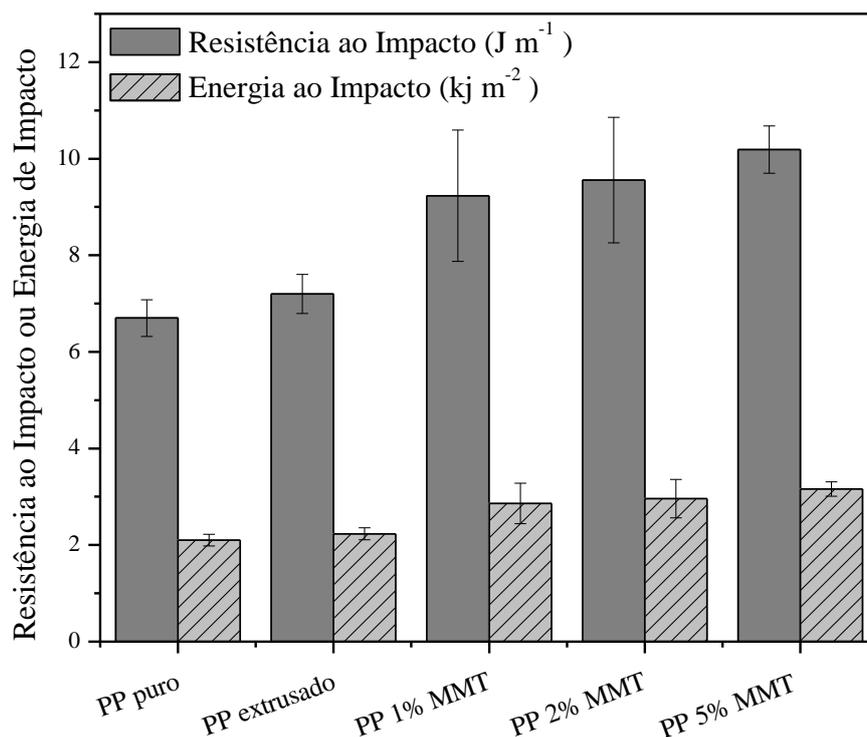
ruptura com o aumento da concentração de argila na matriz, este efeito é mais pronunciado quando se tem a presença de 5% MMT na matriz de polipropileno.

Em relação à literatura<sup>124</sup>, quando a nanopartícula está bem distribuída na matriz, uma parte da tensão que a matriz recebe pode ser facilmente transferida para a nanopartícula, a qual conduz a um enrijecimento do sistema e desta forma o nanocompósito pode responder de forma mais rígida. Por sua vez, os agregados de nanopartículas atuam como defeitos na matriz, que são chamados de concentradores de tensão, deteriorando a interface PP/argila e reduzindo as propriedades mecânicas.

Oliveira e colaboradores<sup>142</sup> estudaram sistemas contendo PA6/MMT Claytone 40 e observaram que a adição de teores superiores a 2,5% de argila à PA6 resultou em grande redução da deformação, indicando perda de tenacidade. Já os nanocompósitos com 2,5% de MMT apresentam valores próximos ao da matriz, sugerindo que tal quantidade de argila é muito pequena para influenciar o comportamento da PA6. A tensão para teores de até 5,0% de MMT aumentaram. Isso pode indicar um aumento da rigidez do nanocompósito em função da intercalação/esfoliação das lamelas.

E para avaliar a tenacidade apresentada por estes materiais, o que pôde ser observado através dos resultados de deformação na ruptura, foram realizadas as análises de impacto para as amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e seus nanocompósitos com teores crescentes de nanocarga, e os seus resultados estão apresentados na Figura 40, onde podem ser visualizadas as variações da resistência ao impacto e da energia ao impacto e seus valores apresentam-se listados na Tabela 8. A resistência ao impacto é a habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais e esta resistência pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação<sup>112</sup>. São baseados na transformação de parte da energia potencial armazenada pelo pêndulo no repouso, em energia absorvida pela ruptura do corpo de prova, durante o movimento pendular do martelo<sup>143</sup>. Nos resultados dos ensaios de impacto, a resistência ao impacto pode ser expressa em termos de energia absorvida no impacto, dividida pela área do corpo de prova posterior ao entalhe.

Os resultados dos testes para estes sistemas mostraram que a adição de MMT aumentou a resistência ao impacto a 23°C, bem como a energia ao impacto dos nanocompósitos comparativamente ao PP puro. Isto é devido ao efeito de reforço das cargas em nanoescala dentro da rede da matriz, devido a intercalação das cadeias poliméricas através das galerias da nanoargila<sup>132</sup>. Resultado esperado, desta forma fazendo com que o impacto seja melhor absorvido pelo material, sendo assim necessário uma maior quantidade de energia para romper a amostra.



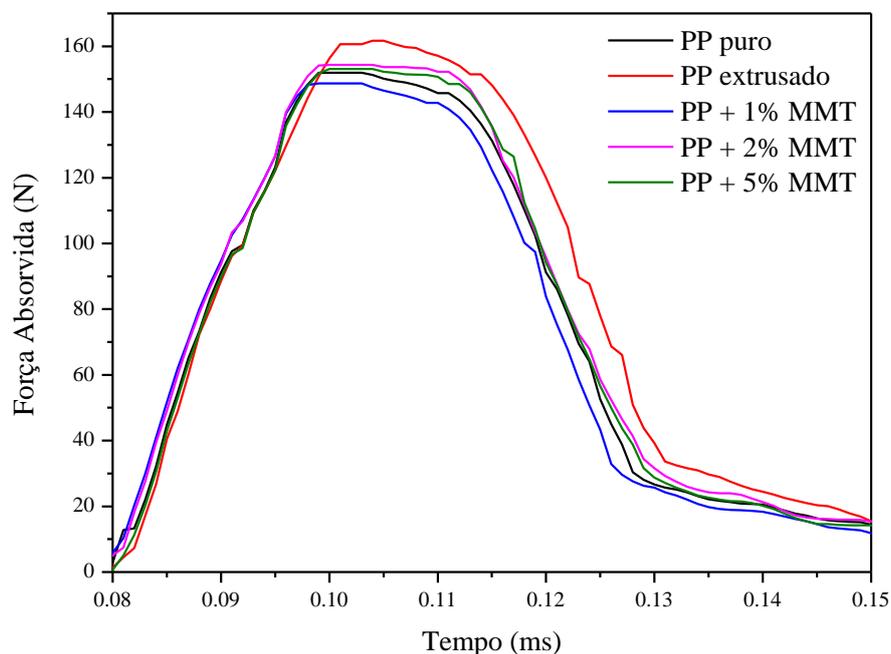
**Figura 40. Resultados das análises de impacto para os corpos de prova injetados do PP puro e seus nanocompósitos.**

Para os sistemas contendo 1% MMT e 2% MMT pode-se observar que os dois parâmetros avaliados apresentaram um aumento nos seus valores, sendo este efeito mais pronunciado quando se tem um maior conteúdo de nanocarga no sistema, para as amostras com 5% MMT. Pode-se dizer que a adição de MMT na matriz de PP proporcionou um melhor desempenho ao material formado quando o mesmo foi submetido aos testes de impacto. Neste sentido, um aumento crescente foi observado nos resultados de resistência ao impacto e também na energia de impacto, como pode ser verificada na Tabela 8, pode-se dizer que os valores de impacto são maiores à medida que aumenta a quantidade de carga, pois haverá um número maior de camadas deslizadas.

**Tabela 8. Resultados das propriedades de impacto para os corpos de prova injetados do PP puro e seus nanocompósitos.**

<b>Amostras</b>	<b>Resistência ao Impacto (<math>J m^{-1}</math>)</b>	<b>Energia de Impacto (<math>kJ m^{-2}</math>)</b>
PP puro	$6,7 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,1$
PP extrusado	$7,2 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,1$
PP + 1% MMT	$9,2 \pm 1,4$	$2,9 \pm 0,4$
PP + 2% MMT	$9,6 \pm 1,3$	$3,0 \pm 0,4$
PP + 5% MMT	$10,2 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,1$

O aumento na resistência ao impacto foi principalmente relacionado com a presença de aglomerados de argila na matriz de PP. Esses aglomerados podem levar a ocorrência de mecanismos adicionais de absorção de energia durante a fratura do material, resultando em uma maior resistência ao impacto. A resistência ao impacto dos polímeros está relacionada com os mecanismos de dissipação de energia<sup>93</sup>, pois quanto maior a distribuição de massa molar, melhores serão os resultados para as propriedades mecânicas do material. A Figura 41 apresenta as curvas da variação da força em função do tempo para os sistemas preparados quando submetidos aos testes de impacto.



**Figura 41. Força absorvida durante ensaio de impacto em função do tempo para as amostras dos corpos de prova do PP puro e seus nanocompósitos.**

Assim sendo, uma vez que todas as amostras apresentaram níveis de dispersão da argila na matriz semelhantes, a razão entre a força e a área da seção transversal de ruptura

caracteriza a tensão sofrida pelo material, e essa variação em função do tempo está apresentada na Figura 41. Foi observado que não houve variação significativa no mecanismo de iniciação de trinca demonstrado pelo início similar nas curvas obtidas para as amostras dos corpos de prova injetados de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT. O que pode também pôde ser confirmado com as imagens feitas a partir da análise de MET (Figura 27), a fraca interação matriz/reforço pode ser o fator que determinou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Levando em consideração os resultados que foram obtidos a partir das diferentes análises utilizadas para caracterizar as diferentes amostras de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT em diferentes concentrações de nanocarga, foi observado que, pela termogravimetria da argila, ocorreu a perda de massa de moléculas da argila (orgânicas) que migraram para o polímero. Observando os resultados de DRX, a perda de massa ocorrida durante o processamento reduziu a distância interplanar da argila no nanocompósito. Em função disto, as moléculas orgânicas que migraram para o polímero promoveram a redução do módulo elástico, atuando como plastificantes nos nanocompósitos, e este efeito de plastificação também reduziu o módulo de armazenamento ( $E'$ ) para os nanocompósitos e aumentou a resistência ao impacto.

Segundo a literatura, o aumento do módulo dos nanocompósitos é atribuído à alta rigidez e elevada razão de aspecto da montmorilonita e pela capacidade de reforçar em mais de uma direção<sup>86</sup>. Porém, a intensidade deste aumento é influenciada pelo nível de dispersão da argila e sua interação com a matriz, além do alinhamento das lamelas da argila<sup>86, 93</sup>. De acordo com estudos anteriores<sup>144</sup>, que avaliaram os sistemas de PP/PP-g-MA e PP/MMT, a nanocarga utilizada foi a Cloisite 20A e Viscogel B4, para os compósitos produzidos com teores de nanocarga, iguais a 4 e 7% foram observadas reduções na resistência ao impacto Izod do compósito. Isto pode estar relacionado primeiramente a presença da nanocarga em baixos teores e a sua redução, quando foram utilizados teores maiores (4 e 7%), pode estar relacionado ao fato da nanocarga agir como concentrador de tensão, permitindo a iniciação e propagação de falhas, diminuindo, conseqüentemente a resistência ao impacto. Também foi observado que com a presença de PP-g-MA a resistência ao impacto aumentou 20% quando comparado ao PP puro.

Também são encontrados trabalhos na literatura que diferem dos resultados encontrados no presente estudo para os resultados obtidos para o ensaio de Impacto Izod a 23°C, estes autores avaliaram PP/Na<sup>+</sup>-MMT em concentrações de 0 a 7% em massa de carga, e também PP/PP-g-MA e PP/PP-g-DEM, onde os valores obtidos para os ensaios de impacto

foram praticamente constantes, não podendo observar nenhum incremento desta propriedade na presença de nanocarga, e afirmam que o módulo elástico e a resistência ao impacto são muito influenciados pelo conteúdo do agente de acoplamento e pela qualidade da argila<sup>16, 50</sup>.

## 5.5 Permeabilidade

Com relação às propriedades de barreira, a redução da permeabilidade em relação à matriz polimérica pura tem sido atribuída ao elevado fator de forma das camadas de argilo-mineral, as quais aumentam o caminho livre percorrido por um determinado penetrante no material, e aumentam a restrição imposta pela baixa mobilidade das cadeias poliméricas entre os espaços lamelares do argilo-mineral<sup>127</sup>.

Foram realizadas as análises de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água para os filmes obtidos dos nanocompósitos de PP/MMT bem como para o PP puro, na tentativa de verificar se a argila atua como uma propriedade de barreira quando adicionada à matriz do polipropileno, e os resultados estão listados na Tabela 9. A queda na permeabilidade ao oxigênio desses materiais comparados ao PP puro indicaram que as nanopartículas da argila dificultaram a permeação do oxigênio através da matriz de polipropileno, indicando que as lamelas de argila criaram obstáculos para passagem do gás, o que pôde ser observado através das micrografias de MET (Figura 27a e 27e) em função do aumento da concentração de MMT na matriz polimérica. É possível observar que à medida que aumenta o número de nanopartículas de argila na matriz do polímero, a propriedade de barreira dos nanocompósitos é consideravelmente melhorada, resultado semelhante também observado por Hashemifard e colaboradores<sup>55</sup>. Em outras palavras, esse efeito ocorre em função do aumento do caminho de difusão em ziguezague tortuoso, e este depende da largura, do comprimento e da fração volumétrica das lamelas da argila<sup>145</sup>. Além disso, essa propriedade também depende da concentração, do tipo de modificação que a superfície da MMT sofre, dependendo ainda do comportamento da interface polímero/argila<sup>9, 91, 146</sup>. Pois quanto mais tortuoso o caminho, mais tempo leva para as moléculas de gás passarem através do material, resultando em uma redução na permeabilidade macroscopicamente observada. Quanto maior a área interfacial carga-matriz, mais tortuoso será o caminho, e maior será o aumento nas propriedades de barreira<sup>126</sup>. Em termos de permeabilidade ao vapor de água, os resultados permaneceram quase constantes, considerando os erros experimentais, provavelmente devido a sua maior polaridade. Esses resultados podem gerar uma dúvida, do porque existe essa diferença nos

testes de permeação ao vapor de água? Um estudo já realizado<sup>40</sup> considera uma possível resposta baseada na diferença de polaridade e tamanho (volume molar) entre as moléculas e a consequente interação da água com a superfície hidrofílica das lamelas da argila organofílica. Em geral, a melhora nas propriedades de barreira pela incorporação de carga na matriz do polipropileno pode ser explicada considerando as folhas de argila como obstáculos impermeáveis no caminho da difusão das moléculas. Em outras palavras, acredita-se que os tactóides de argila aumentam as propriedades de barreira, criando um labirinto, um caminho tortuoso que retarda o progresso das moléculas de gás, como já mencionado anteriormente<sup>5, 147, 148</sup>. O processo de permeação de vapores através do espaço intermolecular pode acontecer em três etapas: (a) sorção e solubilização do permeante na superfície do material, (b) difusão do permeante através do material pela ação do gradiente de concentração, e (c) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material<sup>149</sup>.

Recentemente alguns autores<sup>141</sup> prepararam nanocompósitos de polímero/argila para aplicação no setor alimentício e avaliaram as propriedades de barreira destes materiais, afirmando que a presença das camadas da MMT causa uma diminuição na permeabilidade do oxigênio. As camadas de MMT são impermeáveis ao oxigênio proporcionando desta forma, maior resistência de barreira. Em seu estudo, observaram que a permeabilidade ao oxigênio diminuiu com o aumento do nível de carga de MMT. E que esta mudança na permeabilidade ao oxigênio foi controlada pelo nível de concentração de MMT e a estrutura de dispersão na matriz.

O principal mecanismo para o fluxo de gases através do filme, na ausência de cavidades ou rachaduras, é a difusão molecular, o qual compreende a abertura de espaço vazio entre os segmentos das cadeias dos polímeros, em função das oscilações dos segmentos, seguido do deslocamento do permeante dentro do espaço vazio<sup>110</sup>.

Em embalagem de alimentos, as embalagens devem impedir ou retardar uma ou todas as etapas envolvidas para aumentar a vida útil dos alimentos e aumentar a segurança dos alimentos para os consumidores. Neste sentido, as cargas nanométricas podem atuar como uma barreira física que retarda a passagem do oxigênio através da matriz polimérica, como já mencionado anteriormente. O atraso na velocidade da difusão permite a sustentação das propriedades organolépticas do alimento, aumentando assim a sua vida útil<sup>4, 149, 150</sup>.

**Tabela 9. Permeabilidades ao oxigênio e ao vapor d'água para as amostras dos filmes obtidos a partir do PP puro e seus nanocompósitos.**

Amostras	Permeabilidade ao O <sub>2</sub> (mm cm <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	Permeabilidade ao vapor de água (μm g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )
PP puro	89,9 ± 5,1	320 ± 28
PP + 1% MMT	88,2 ± 7,0	301 ± 20
PP + 2% MMT	85,3 ± 3,0	339 ± 8
PP + 5% MMT	81,8 ± 3,8	320 ± 14

Um fator de grande importância que pode influenciar nas propriedades dos nanocompósitos é a pureza da MMT utilizada<sup>92</sup>. Quando encontrados em concentrações muito elevadas, alguns destes componentes podem agir como impurezas, modificando a cor do produto, agir como concentradores de tensões e assim prejudicar nas propriedades mecânicas, dificultando a esfoliação da argila na matriz polimérica<sup>92</sup>, além destes elementos agirem como catalisadores na degradação do nanocompósito, diminuindo a sua estabilidade térmica. Alguns dos componentes mais comuns encontrados na estrutura da MMT utilizada neste trabalho são: silício, alumínio, ferro, magnésio, cloro e o sódio.

Para verificar se houve a migração da nanocarga para o suco de laranja, foi feita uma solução simulante (solução ácida, com  $pH = 2$ ) de acordo com as normas<sup>115</sup>, e deixada em contato com a embalagem dos filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT por 10 dias. Em seguida a solução foi analisada por Espectrometria de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), na tentativa de “rastrear” os principais componentes da argila utilizada para a obtenção dos nanocompósitos. Os resultados indicaram que mesmo no decorrer dos 10 dias de armazenamento, os valores obtidos para os elementos foram abaixo do limite de detecção, sendo que, para o silício o valor é de  $LD_{Si} = 23,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , alumínio tem valor de  $LD_{Al} = 2,30 \mu\text{g L}^{-1}$ , ferro é de  $LD_{Fe} = 0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ , para o magnésio o Limite de Detecção é de  $LD_{Mg} = 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ , e para o sódio,  $LD_{Na} = 0,60 \mu\text{g L}^{-1}$ . Lembrando que o limite de detecção pode ser definido como a concentração mais baixa de um analito que pode ser distinguida com confiança razoável do branco operacional (uma amostra que contém o analito em concentração zero)<sup>151</sup>. Os testes foram feitos em triplicata e os resultados indicaram que para todas as amostras analisadas, não foram detectados nenhum dos elementos que estão presentes na argila utilizada neste estudo, pois valores obtidos foram abaixo do limite de detecção. Isto indica que, mesmo com concentrações de até 5% MMT adicionada ao

polipropileno puro para obter os filmes das embalagens e deixadas em contato com uma solução consideravelmente ácida, não foi constatada a migração da nanocarga através do material. Com base nestes resultados fica evidenciado que os filmes de PP/MMT, podem ser promissores para a indústria de embalagens de alimentos.

## **5.6 Qualidade do suco de laranja armazenado nas embalagens dos filmes de PP puro e seus nanocompósitos**

As amostras de suco de laranja, armazenadas nas embalagens dos filmes de nanocompósitos de PP/MMT e também de PP puro foram submetidas a análises físico-químicas em seus variados tempos de estocagem, armazenadas sob refrigeração e ao abrigo da luz. As amostras foram investigadas por alguns parâmetros como: densidade a 20°C, sólidos solúveis em °Brix, acidez titulável, *pH*, ácido ascórbico (AA) e açúcares. Os resultados das análises do suco de laranja recém-extraído, e amostras armazenadas no decorrer de 1, 2, 3, 4 e 10 dias estão listados na Tabela 10. As amostras do suco de laranja mostraram densidade média a 20°C de 1,031 g mL<sup>-1</sup>. Não houve mudanças significativas nos valores de densidade medidos no decorrer dos 10 dias. O resultado das análises para os sólidos solúveis do suco de laranja foi de 7,3°Brix, e este parâmetro permaneceu estável independente do tempo de estocagem ou do tipo de embalagem utilizada. Segundo a legislação<sup>101</sup>, o valor estabelecido para o suco de laranja é de 10,5 °Brix. Silva e colaboradores<sup>152</sup>, encontraram valores de SST de 8,8 °Brix em suco recém extraído de laranja Pêra, maiores que os encontrados no presente estudo.

**Tabela 10. Características físico-químicas do suco de laranja estocado durante 10 dias em embalagens de PP e em seus nanocompósitos.**

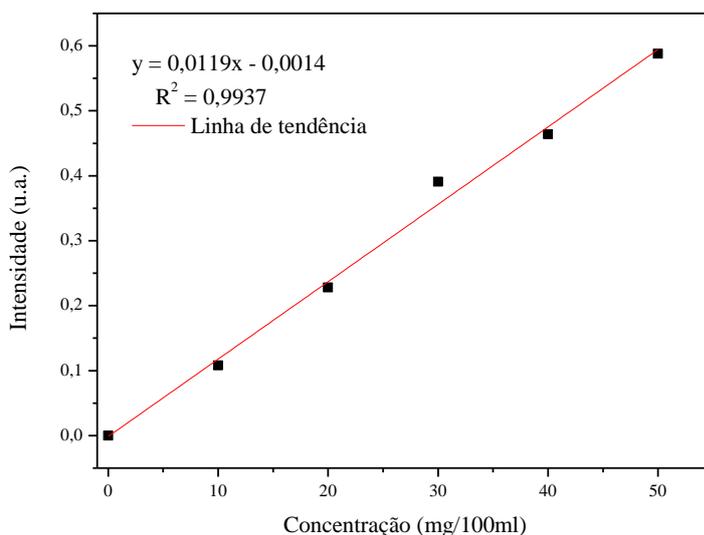
Amostras	Tempo de Armazenamento (dias)	ATT (% ácido cítrico)	pH	AA (mg/%)	Açúcares Redutores (g glicose/100g)	Açúcares Totais (%)	Açúcares Não Redutores (g sacarose/100g)
Suco Fresco	<b>0</b>	0,82 ± 0,06 <sup>a</sup>	3,79 ± 0,01 <sup>a</sup>	53,31 ± 0,36 <sup>a</sup>	2,62 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,09 ± 0,06 <sup>a</sup>	2,34 ± 0,04 <sup>a</sup>
PP puro	<b>1</b>	0,81 ± 0,06 <sup>a</sup>	3,65 ± 0,01 <sup>b</sup>	57,60 ± 2,50 <sup>b</sup>	2,76 ± 0,00 <sup>b</sup>	5,27 ± 0,07 <sup>b</sup>	2,39 ± 0,06 <sup>a</sup>
PP + 1% MMT		0,79 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,56 ± 0,16 <sup>b</sup>	52,01 ± 0,77 <sup>c</sup>	2,77 ± 0,02 <sup>b</sup>	5,42 ± 0,00 <sup>c</sup>	2,51 ± 0,02 <sup>b</sup>
PP + 2% MMT		0,78 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,61 ± 0,00 <sup>b</sup>	52,09 ± 0,18 <sup>c</sup>	2,76 ± 0,00 <sup>b</sup>	5,32 ± 0,14 <sup>b</sup>	2,43 ± 0,13 <sup>a,b</sup>
PP + 5% MMT		0,74 ± 0,00 <sup>b</sup>	3,62 ± 0,11 <sup>b</sup>	51,29 ± 0,24 <sup>c</sup>	2,73 ± 0,00 <sup>c</sup>	5,27 ± 0,07 <sup>b</sup>	2,41 ± 0,06 <sup>a,b</sup>
PP puro	<b>2</b>	0,91 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,46 ± 0,01 <sup>c</sup>	57,30 ± 1,25 <sup>b</sup>	2,66 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,78 ± 0,06 <sup>d</sup>	2,02 ± 0,06 <sup>c</sup>
PP + 1% MMT		0,91 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,36 ± 0,04 <sup>d</sup>	51,92 ± 0,65 <sup>c</sup>	2,64 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,96 ± 0,06 <sup>a</sup>	2,20 ± 0,06 <sup>d</sup>
PP + 2% MMT		0,85 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,21 ± 0,01 <sup>d</sup>	53,90 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,59 ± 0,06 <sup>a</sup>	5,00 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,29 ± 0,06 <sup>a,d</sup>
PP + 5% MMT		0,84 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,16 ± 0,03 <sup>e</sup>	56,21 ± 1,01 <sup>b</sup>	2,39 ± 0,03 <sup>d</sup>	4,96 ± 0,06 <sup>a</sup>	2,44 ± 0,09 <sup>a,b</sup>
PP puro	<b>3</b>	0,84 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,63 ± 0,00 <sup>b</sup>	52,64 ± 2,61 <sup>c</sup>	2,49 ± 0,02 <sup>e</sup>	5,14 ± 0,07 <sup>a</sup>	2,52 ± 0,08 <sup>b</sup>
PP + 1% MMT		0,89 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,63 ± 0,01 <sup>b</sup>	59,28 ± 0,36 <sup>d</sup>	2,51 ± 0,02 <sup>e</sup>	5,19 ± 0,14 <sup>a,b</sup>	2,55 ± 0,12 <sup>b</sup>
PP + 2% MMT		0,84 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,62 ± 0,01 <sup>b</sup>	54,03 ± 1,13 <sup>a</sup>	2,50 ± 0,00 <sup>e</sup>	5,19 ± 0,00 <sup>a,b</sup>	2,55 ± 0,00 <sup>b</sup>
PP + 5% MMT		0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,63 ± 0,00 <sup>b</sup>	60,50 ± 7,43 <sup>d</sup>	2,51 ± 0,02 <sup>e</sup>	5,09 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,45 ± 0,02 <sup>a,b</sup>
PP puro	<b>4</b>	0,87 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,69 ± 0,02 <sup>f</sup>	56,88 ± 9,33 <sup>b</sup>	2,71 ± 0,02 <sup>c</sup>	5,14 ± 0,07 <sup>a</sup>	2,31 ± 0,05 <sup>a</sup>
PP + 1% MMT		0,89 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,69 ± 0,01 <sup>f</sup>	56,76 ± 8,79 <sup>b</sup>	2,61 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,29 ± 0,14 <sup>b</sup>	2,55 ± 0,12 <sup>b</sup>
PP + 2% MMT		0,89 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,72 ± 0,03 <sup>f</sup>	57,43 ± 10,22 <sup>b</sup>	2,55 ± 0,00 <sup>a</sup>	5,00 ± 0,13 <sup>a</sup>	2,33 ± 0,12 <sup>a,d</sup>
PP + 5% MMT		0,88 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,72 ± 0,01 <sup>f</sup>	60,75 ± 10,04 <sup>d</sup>	2,59 ± 0,00 <sup>a</sup>	5,61 ± 0,00 <sup>e</sup>	2,87 ± 0,00 <sup>e</sup>
PP puro	<b>10</b>	0,89 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,72 ± 0,01 <sup>f</sup>	54,57 ± 4,99 <sup>a</sup>	2,58 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,09 ± 0,00 <sup>a</sup>	2,38 ± 0,02 <sup>a</sup>
PP + 1% MMT		0,91 ± 0,01 <sup>c</sup>	3,72 ± 0,00 <sup>f</sup>	57,51 ± 3,33 <sup>b</sup>	2,59 ± 0,03 <sup>a</sup>	5,50 ± 0,16 <sup>c</sup>	2,76 ± 0,18 <sup>e</sup>
PP + 2% MMT		0,92 ± 0,02 <sup>c</sup>	3,73 ± 0,01 <sup>f</sup>	57,85 ± 2,14 <sup>b</sup>	2,58 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,50 ± 0,16 <sup>c</sup>	2,77 ± 0,16 <sup>e</sup>
PP + 5% MMT		0,91 ± 0,00 <sup>c</sup>	3,73 ± 0,00 <sup>f</sup>	57,55 ± 4,46 <sup>b</sup>	2,56 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,45 ± 0,08 <sup>c</sup>	2,74 ± 0,06 <sup>e</sup>

As médias seguidas pela mesma letra dentro de uma mesma coluna não diferiram significativamente ( $P < 0,05$ ).

O valor °Brix indica o grau de maturação da fruta no momento da preparação do suco, desta forma, o menor valor encontrado pode estar associado ao uso de frutos não apropriados durante a extração do suco, ou frutos colhidos em diferentes épocas<sup>153</sup>. Em geral, os valores de acidez titulável e *pH* não foram alterados, independente do tipo de embalagem testada no experimento. O *pH* reduziu no segundo dia de armazenamento quando comparado com o suco puro, e nos últimos dias de estocagem foi observada novamente uma elevação. Kaanane e colaboradores<sup>154</sup> observaram que a acidez titulável não muda durante o armazenamento do suco de laranja, pelo fato de haver um sistema tampão no suco. Os ácidos orgânicos totais no suco de laranja são formados pela adição de ácidos cítricos e málicos, encontrados em uma proporção de aproximadamente 95:5. Estes dois ácidos, principalmente como sais, formam um tampão com características ácidas para a elevada quantidade de ácidos livres que se ligam aos sais. Este sistema tampão também explica a menor variação nos valores de *pH*. Os valores encontrados para o ácido ascórbico estão de acordo com as normas<sup>101</sup>, que estabelecem um valor mínimo de 25,0 mg 100g<sup>-1</sup>, e a média encontrada para todas as amostras de suco analisadas ficou em torno de 55,8 mg 100g<sup>-1</sup>. Estes valores permaneceram constantes levando em consideração os erros experimentais e independentes do tempo de armazenamento do produto ou da embalagem de filme, sugerindo que os filmes de nanocompósitos de PP/MMT estavam apropriados, levando em consideração que o teor de ácido ascórbico é muito facilmente degradado na presença de oxigênio e luz afetando a qualidade do alimento, neste caso, as embalagens dos nanocompósitos obtidos foram apropriadas protegendo o alimento e mantendo a qualidade por mais tempo. Valores superiores foram encontrados na literatura<sup>52</sup> em filmes de LDPE/P105/nanopartículas Ag e ZnO, o conteúdo de ácido ascórbico foi de 84 mg/100g o qual diminuía com o tempo de armazenamento a 4°C. A Figura 42 apresenta a curva de calibração da solução de ácido ascórbico (AA) seguindo as normas da AOAC<sup>115</sup>, obtido por medidas fotolorimétricas do suco. A validação do método mostrou boa linearidade, cujo coeficiente de correlação foi de  $R^2 = 0,9937$ . De acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)<sup>155</sup> o valor mínimo aceitável é 0,99.

Outros autores<sup>152</sup> avaliaram o suco extraído de laranjas acondicionadas em embalagens de PE, estocadas em temperatura ambiente a 23°C por 24 horas e sob refrigeração a 4°C por sete dias e verificaram que o teor de AA foi mantido estável durante os sete dias. Resultados semelhantes aos observados neste estudo. Também foram encontrados na literatura resultados contrários ao presente estudo por Zerdin e coautores<sup>118</sup>, que analisaram a degradação da vitamina C em suco de laranja natural que foi reembalado em bolsas feitas de EVOH.

Observaram uma grande diminuição na concentração de ácido ascórbico que foi evidente a partir do dia zero ao dia 3 a 25°C, ou dia 7 a 4°C. Observaram que existe uma rápida degradação da vitamina C na fase inicial de armazenamento seguido de uma perda gradual. O ácido ascórbico é geralmente degradado pelo processo oxidativo, que é estimulado na presença da luz, oxigênio, calor, peróxidos e enzimas<sup>156</sup>.



**Figura 42. Curva padrão para calibração da solução padrão de ácido ascórbico demonstrando a linearidade do método.**

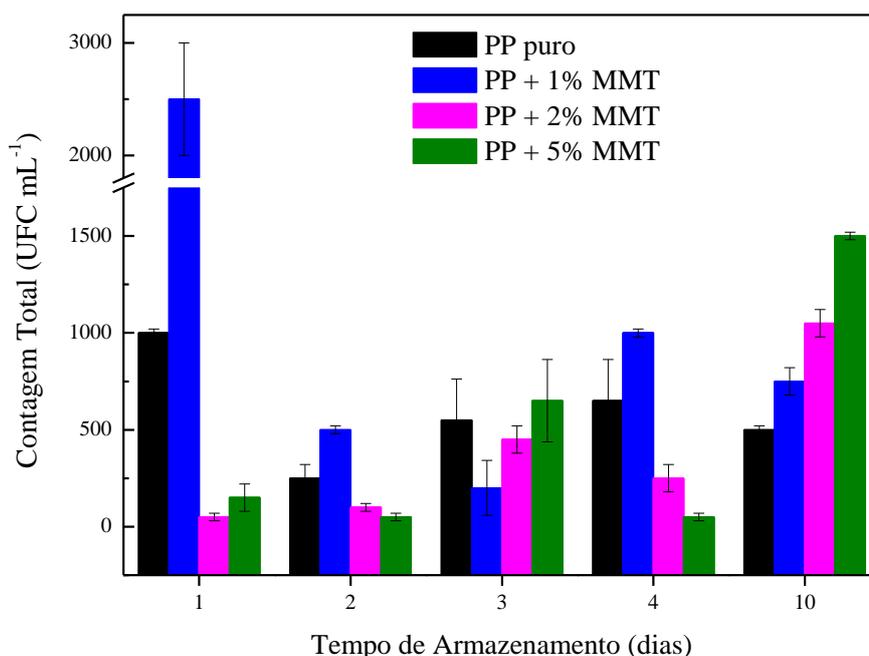
Outros estudos relatam que a redução total do ácido ascórbico nos sucos tem sido associada com as propriedades de não-barreira das embalagens contra o oxigênio<sup>157</sup> e a extensão do tempo de armazenamento<sup>158</sup>.

Como pode ser visualizado na Tabela 10, não foram observadas diferenças significativas nos níveis de açúcares redutores, não-redutores e açúcares totais nas amostras nos diferentes dias de armazenamento. Os valores médios dos açúcares redutores variaram de 2,50 a 2,77 g 100g<sup>-1</sup> nas amostras de suco em contato com os filmes de PP/MMT. Alguns dos níveis observados de açúcares redutores apresentam-se maiores que os açúcares não-redutores, este fato pode ser explicado porque a frutose (açúcar redutor) é o açúcar predominante na laranja, enquanto que a sacarose está presente em pequenas quantidades<sup>159</sup>. O valor máximo para açúcares totais em laranja natural estabelecido pela legislação é de 13,0 g/100g. É possível observar que nenhuma das amostras analisadas apresentou um conteúdo de açúcares totais acima da quantidade estipulada. Também pode ser observado que não ocorreu nenhuma alteração significativa entre as amostras acondicionadas em diferentes embalagens,

as quais contém diferentes concentrações de partículas de argila. Os níveis médios de açúcares totais variaram de 4,78 a 5,61%.

É importante salientar que todas as amostras foram conservadas em geladeira, sob refrigeração de 4 °C ( $\pm 1$  °C) e retiradas somente no momento das análises.

Os resultados das análises microbiológicas indicaram a ausência de coliformes totais e fecais para todas as amostras analisadas. Estes resultados estão de acordo com a Legislação Brasileira<sup>160</sup>, que estabelece um valor máximo de 10 NMP mL<sup>-1</sup> para coliformes fecais em 25 mL de amostra de suco de fruta. A ausência de coliformes pode estar relacionada ao fato de que a produção do suco de laranja e o armazenamento foi desenvolvido sob boas práticas de fabricação. A contagem inicial (dia zero) para o suco de laranja fresco foi de 10<sup>3</sup> UFC mL<sup>-1</sup>. Os resultados da contagem total das amostras do suco de laranja armazenado durante 10 dias sob refrigeração podem ser observados na Figura 43.

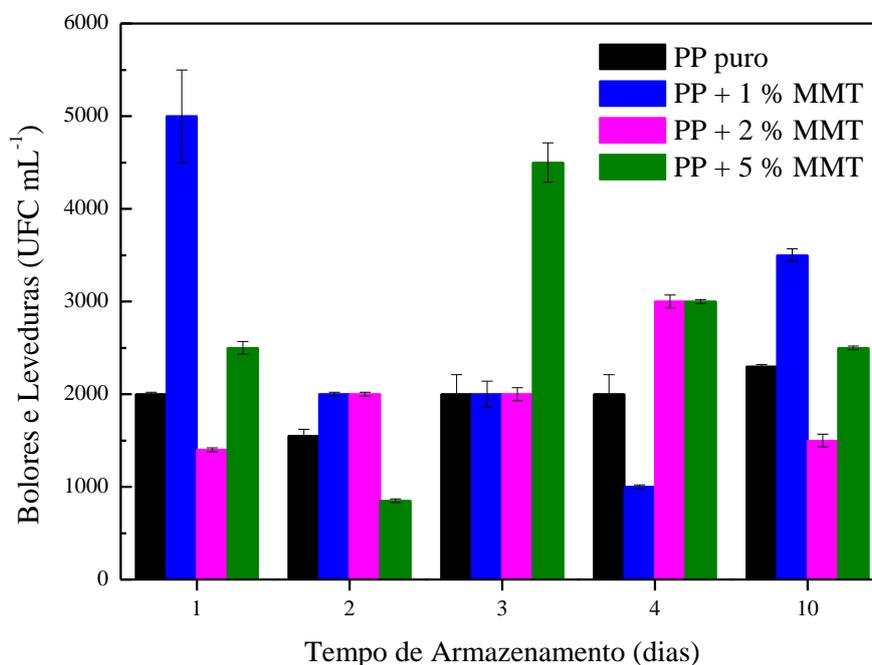


**Figura 43.** Contagem total para o suco de laranja armazenado em embalagens de PP puro e com diferentes concentrações de MMT durante 10 dias de armazenamento sob refrigeração.

Foi possível visualizar que para os dois tipos de embalagem (2 e 5% MMT) houve uma redução na contagem total das bactérias durante as primeiras 24 horas de armazenamento. Para a amostra do PP puro também foi possível observar uma redução na contagem total no decorrer das primeiras horas de estocagem, sendo que no terceiro e no quarto dia foi observado um pequeno aumento. O mesmo resultado pode ser observado para o sistema contendo 1% MMT, porém este apresentou um pequeno aumento na contagem nos

últimos dias de armazenamento. Velázquez-Estrada e colaboradores<sup>160</sup> avaliaram o suco natural da laranja Valência comparado ao suco pasteurizado. As análises microbiológicas foram realizadas duas horas depois do tratamento e toda semana, para um total de sete semanas de armazenamento a 4°C, e relatam que a média dos valores da contagem bacteriana para o suco natural foi de 4,75 log UFC mL<sup>-1</sup>. Já para Silva e coautores<sup>152</sup> o suco de laranja recém-extraído apresentou contagem inicial de 3,14 log UFC mL<sup>-1</sup>. Em relação aos dados observados, é possível afirmar que a redução inicial na contagem microbiana observada nas amostras de suco, pode estar associada ao estresse celular devido à exposição a baixas temperaturas. Já o aumento observado a partir de 48 horas de armazenamento pode estar atribuído a replicação dos microrganismos selecionados e adaptados a baixas temperaturas.

Foi possível observar que a contagem total foi estabilizada e aumentada em algumas amostras. Os resultados desta análise são consistentes com os resultados relatados por alguns autores<sup>52, 161</sup> que afirmam que a contagem microbiana pode diminuir durante as primeiras horas de armazenamento sob refrigeração. Foi possível visualizar através da Figura 44 uma pequena variação na contagem de bolores e leveduras independente do tipo de embalagem de filmes utilizada.



**Figura 44.** Contagem de bolores e leveduras para o suco de laranja armazenado em embalagens de filmes de PP puro e com diferentes concentrações de MMT durante 10 dias de estocagem sob refrigeração (4°C).

A contagem inicial do suco fresco para bolores e leveduras (dia zero) foi de  $7,2 \times 10^3$  UFC mL<sup>-1</sup>, todas as amostras ficaram estocadas por 10 dias a 4°C. Para os outros dias de

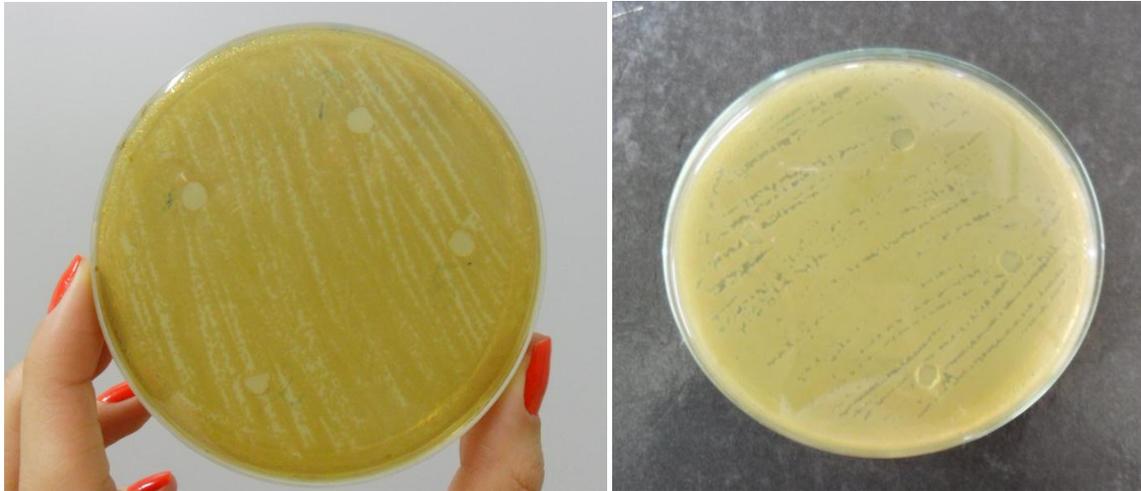
armazenamento, os valores variaram entre 3,0 e 3,7 log UFC mL<sup>-1</sup>, resultados promissores indicando que os filmes de nanocompósitos poderiam ser materiais eficientes na utilização de embalagens de suco. A maior aglomeração das nanopartículas observadas nos filmes com o aumento da concentração da MMT (Figuras 27a e 27c) não influenciou a qualidade microbiológica do suco de laranja. A literatura diz que os bolores e leveduras são melhores adaptadas no suco de laranja sob refrigeração do que as bactérias<sup>161, 162</sup>. Além disso, leveduras são reconhecidas como o grupo mais significativo de microrganismos associados com a deterioração do suco de frutas<sup>163, 164</sup>. Em adição, o suco de laranja armazenado a 4°C em filmes de nanocompósitos de LDPE contendo nanopartículas de Ag e ZnO mostraram estabilidade microbiana até 28 dias, mas leveduras, bolores e bactérias apresentam diferentes níveis de susceptibilidade antimicrobiana às nanopartículas<sup>52</sup>. Relatam que a população microbiana aumentou com o tempo de armazenamento superior a 56 dias em diferentes embalagens testadas, indicando o efeito limitado do longo tempo de armazenamento na preservação do suco de laranja natural.

A superfície áspera observada nos filmes dos nanocompósitos de PP/MMT (Figura 29c, 29e, e 29g), poderia ajudar na adesão das células microbianas, pois a presença de irregularidades da superfície polimérica promove a adesão bacteriana e a deposição do biofilme enquanto a superfície mais suave não favorece a adesão<sup>165</sup>. No entanto, nenhum microrganismo aderido foi observado pelas análises de MEV dos filmes após 10 dias de armazenamento. De acordo com estes resultados, a incorporação em teores crescentes de nanopartículas de argila ao PP puro mostraram filmes com alguns aglomerados, e mesmo em função disto, as propriedades do suco de laranja não foram alteradas, permanecendo de acordo com as legislações vigentes, isto indica que a adição da MMT à matriz de polipropileno atuou melhorando as propriedades de barreira destas embalagens mantendo a qualidade do alimento após o tempo de armazenamento estipulado no presente estudo.

A capacidade dos filmes de PP puro e filmes de seus nanocompósitos para inibir o crescimento de bactérias e fungos foi investigada pelo método de zona de inibição, método de disco de filmes. Os resultados estão apresentados na Figura 45.

Como mostrado nas fotografias da Figura 45, a atividade antimicrobiana determinada pelo crescimento de zonas de inibição, não ocorreu nas amostras de filmes testados. Os testes em todas as amostras de filmes foram repetidos utilizando seis bactérias patogênicas diferentes, entre elas as Gram-positivas: *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* e as Gram-negativas: *Escherichia coli*, *Salmonella Enteritidis* e *Pseudomonas aeruginosa*. Os resultados de todos os microrganismos testados com os filmes não foram

apresentados no trabalho, uma vez que, as amostras não apresentaram diferenças significativas com os diferentes tipos de bactérias testados, mostrando que os filmes não apresentaram halos de inibição.



**Figura 45. Fotografias dos resultados dos testes antimicrobianos para as amostras de filmes de PP puro e nanocompósitos de PP/MMT com diâmetro de 6 mm para avaliação das zonas de inibição após incubação.**

Se o filme apresentasse alguma atividade antimicrobiana, seria possível observar um halo de inibição sobre o crescimento da bactéria, ou seja, a bactéria iria crescer em toda a placa, porém ao redor do filme não haveria crescimento. Este resultado não foi observado no presente estudo. Estudos recentes<sup>166</sup> relatam que minerais de argila natural não mostraram efeito antibacteriano, mas poderiam adsorver e matar bactérias quando materiais com atividade antimicrobiana fossem intercalados.

Vários minerais com uma estrutura em camadas têm sido utilizados como portadores antimicrobianos há anos. As formas  $Ag^+$  da zeólita, MMT e outras argilas têm sido relatadas como efetivos materiais antimicrobianos<sup>167, 168</sup>. Recentemente, alguns pesquisadores também avaliaram a atividade antimicrobiana dos filmes produzidos em seu estudo<sup>166</sup>, testando alguns dos microrganismos que foram utilizados neste trabalho, e observaram que o filme de PDMS não mostrou uma zona clara de inibição microbiana para a *E.coli* e *S. aureus*, refletindo em nenhuma atividade antibacteriana para estes materiais. Estes resultados estão de acordo com os observados no presente estudo. Os filmes de PDMS/OMMT mostraram zonas de inibição contra os dois microrganismos testados. Rhim e colaboradores<sup>169</sup> descobriram que filmes de nanocompósitos a base de quitosana misturadas com algumas MMT modificadas organicamente, como a Cloisite 30B exibiram atividade antimicrobiana contra duas bactérias Gram-positivas testadas, a *S. aureus* e *L. monocytogenes* mas, não apresentou atividade contra

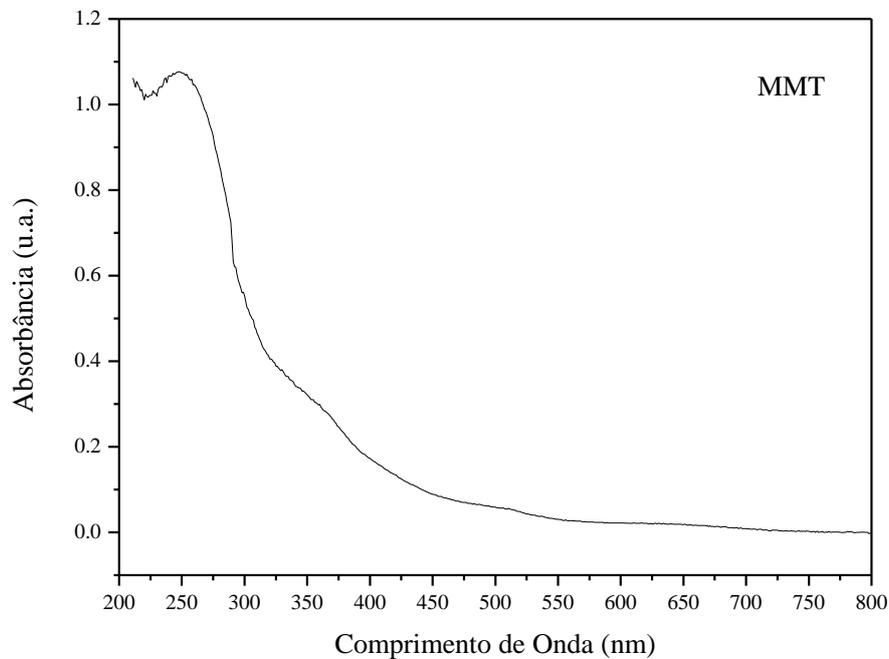
as bactérias Gram-negativas testadas, a *S. typhimurium* e a *E. coli*. Afirmaram que a atividade antimicrobiana dos filmes pode ser atribuído ao sal de amônio quaternário na camada de silicato da Cloisite 30B modificada organicamente, que rompe a membrana das células bacterianas e provoca a lise celular. Recentemente, Sothornvit *et al.*<sup>170</sup> observaram resultados semelhantes aos de Rhim e colaboradores<sup>169</sup>, mas quando utilizaram Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 20A, os filmes não apresentaram atividade antimicrobiana. Por este motivo, a eficiência das atividades antimicrobianas observadas para as nanoargilas são consistentes com a atividade biocida dos surfactantes catiônicos utilizados para a modificação das argilas<sup>171</sup>, e este pode ser o motivo pelo qual a MMT utilizada para preparação dos filmes de nanocompósitos neste trabalho, não apresentam nenhuma atividade antimicrobiana, pois a argila foi utilizada sem adição de surfactantes. Nigmatullin e colaboradores<sup>171</sup> afirmam também em seu estudo que, a nanoargila Cloisite 15A libera menos biocida que a Cloisite 20A, apesar de estarem mais carregados com surfactante. No entanto a Cloisite 15A é mais potente contra as bactérias.

## 5.7 Propriedades Óticas dos filmes

As propriedades óticas dos filmes produzidos a partir do PP puro e de seus nanocompósitos com a incorporação de concentrações de carga em níveis crescentes até 5% MMT foram avaliadas quanto as suas propriedades de barreira à luz, através da análise de espectroscopia na região do ultravioleta. Na Figura 46 está representado o espectro de absorção de UV-Vis para a MMT Cloisite 15A utilizada neste estudo. O espectro mostra a banda característica da argila 15A, onde é possível observar que a fração máxima de energia absorvida ocorre em torno de 275 nm, e à medida que aumenta o comprimento de onda a energia de absorção da argila diminui podendo ser observada próxima até 380 nm, após este comprimento não é mais observada absorção. As estruturas básicas de SiO<sub>4</sub> nas unidades das camadas tetraédricas de silicato na estrutura da argila não absorvem luz na faixa de 200-800 nm, exceto quando a transição metal-íon é trocada nas intercamadas ou quando estão presentes na estrutura dos silicatos<sup>172</sup>. A MMT utilizada neste estudo contém íons Fe<sup>+2</sup> substituídos na camada octaédrica, e estes íons metálicos explicam a forte absorção na região do UV nesta argila.

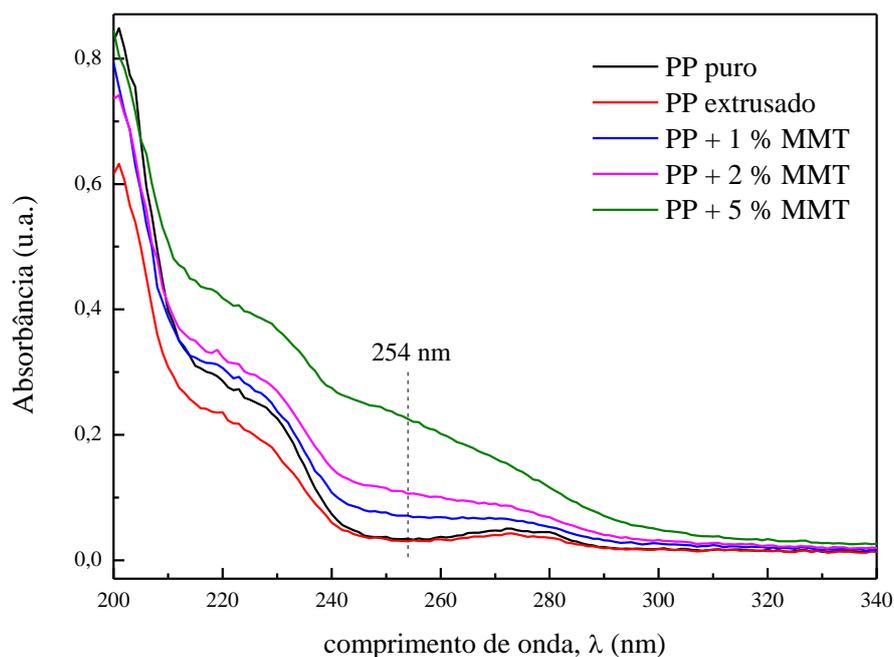
A necessidade de proteção à luz UV não se restringe apenas a polímeros, mas também aos produtos que são acondicionados em embalagens plásticas transparentes, uma vez que a maioria dos produtos industrializados que ficam dispostos em prateleiras de supermercados

está exposta a algum tipo de luz e, conseqüentemente, desta maneira sujeita a sofrer foto-oxidação. No caso do suco de frutas, a incidência de luz é uma das causas de oxidação da vitamina C, pois acelera a reação do ácido ascórbico causando a perda de cor e a alteração de outras propriedades organolépticas<sup>94</sup>.



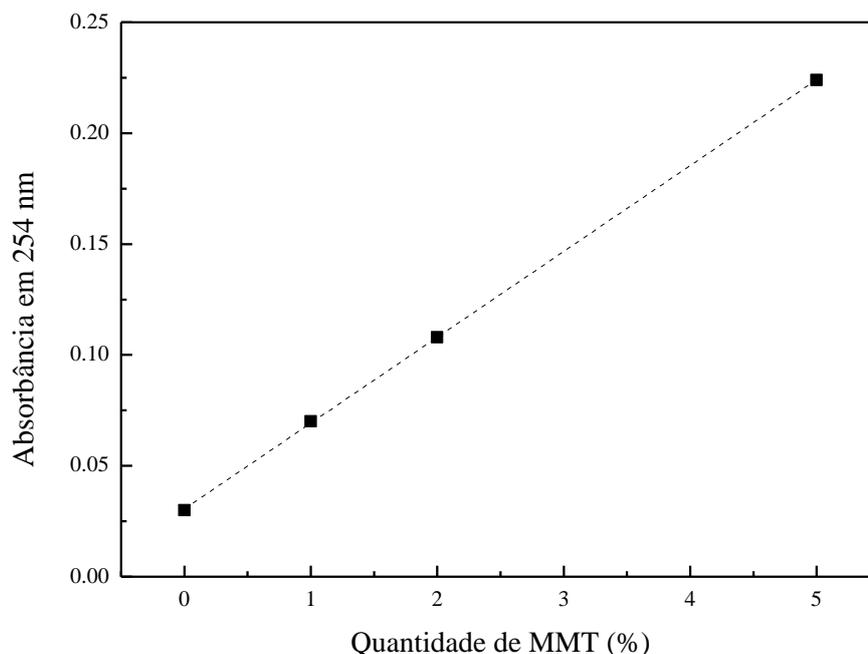
**Figura 46. Espectro absorvância UV-Vis para a MMT utilizada na preparação dos nanocompósitos.**

Em vista disto, a incorporação de cargas na matriz de polipropileno pode atuar como barreira à passagem de luz, protegendo de alguma forma o produto acondicionado nestas embalagens de filmes. Na Figura 47 são apresentadas as intensidades de absorção de luz para os filmes de PP puro e para as diferentes concentrações de nanocompósitos obtidos por intercalação por fusão no intervalo de 200 a 340 nm.



**Figura 47. Espectros de absorvância UV-Vis para os filmes de PP puro e nanocompósitos.**

Pode-se observar no espectro de absorvância que a partir do limite de corte UV (comprimento de onda em que a absorvância aumenta repentinamente para valores altos em 200 nm<sup>173</sup>) ocorreu um deslocamento em direção a comprimentos de onda maiores e a formação de uma cauda de absorção para os espectros das amostras de filmes testados. O deslocamento é maior na região de comprimento de onda entre 215 a 245 nm. É possível observar também que a partir do comprimento de onda de 280 nm, as respostas dos materiais irradiados apresentaram comportamento semelhante, exceto para o sistema contendo 5% MMT, o qual apresentou comportamento semelhante ao da argila pura (Figura 46), provavelmente em função desta encontrar-se em maior concentração nesta amostra. As amostras de PP puro e PP extrusado apresentaram picos mais acentuados, quando se têm uma maior concentração de MMT no sistema são observadas curvas com caudas de absorção menores, isto pode ser característico da MMT que absorve mais energia no mesmo comprimento de onda. De acordo com estes resultados é possível afirmar que a montmorilonita atua como efeito de barreira à passagem de luz nestes sistemas. Os filmes ficaram mais transparentes no PP extrusado depois do processamento, isto ocorre provavelmente porque os absorvedores UV degradam durante o processo. É possível observar também que quanto maior a concentração de MMT no sistema, maior é a absorvância na região de 254 nm, este resultado é apresentado na Figura 48.



**Figura 48. Resultado referente ao espectro de absorvância para a MMT em ordem crescente de incorporação de carga na matriz de PP.**

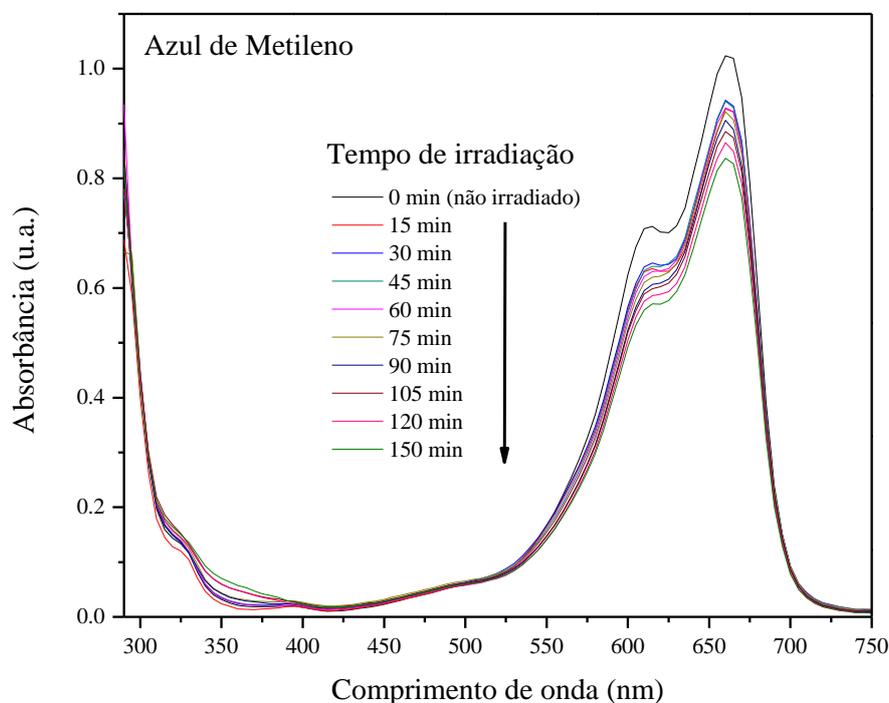
Desta maneira, observa-se que o comportamento dos filmes indica que a influência da radiação sobre as suas propriedades óticas é maior nos baixos comprimentos de onda, principalmente na região da radiação ultravioleta (190 nm a 280 nm), e que o ganho nas propriedades de barreira à luz é maior na região de comprimento de onda de 235 nm. Sendo que este comportamento é mais acentuado para as amostras de 2% e 5% MMT. Na literatura, Coltro e Borghetti<sup>95</sup> afirmam em seu estudo que as embalagens de HDPE apresentam propriedades de barreira à luz ultravioleta e luz visível, uma vez que eles são feitos de um material que é semicristalino e por isso, translúcido. Ainda no mesmo estudo, mostram que embalagens de PET para produtos capilares também apresentam propriedades de barreira à luz, e que estas embalagens contém um absorvedor de luz em sua fórmula, pois apresentam uma significativa redução na percentagem de transmitância em níveis de comprimentos de onda entre 300 e 400 nm, uma característica que não ocorre nas amostras de PET puro.

A degradação da solução de azul de metileno foi utilizada como sonda para verificação da eficiência de barreira causada pela adição de MMT à matriz de polipropileno. A concentração do azul de metileno foi monitorada em função do tempo de irradiação UV por 2 h e 50 min e alíquotas foram sendo retiradas em intervalos de 15 min de exposição e então analisadas no espectrofotômetro. Foram realizados dois tipos de testes, um deles foi o ensaio da solução de azul de metileno (sem a embalagem) que foi colocada diretamente no suporte de quartzo e irradiada, e para verificar a eficiência das embalagens em relação às propriedades

de barreira à passagem de luz em função do aumento do número de nanopartículas na matriz de PP, a solução foi colocada dentro das diferentes embalagens de nanocompósitos, e esta embalagem contendo a solução foi colocada no suporte e irradiada. Os resultados do ensaio para a solução de azul de metileno (sem a embalagem) estão mostrados na Figura 49.

Pode-se observar que nos primeiros minutos de irradiação ocorreu uma significativa diferença na degradação. O azul de metileno apresentou pico máximo de absorção em 659,9 nm, e no decorrer do tempo da análise é possível observar picos menores. Também é possível observar outras bandas para comprimentos de onda menores, em torno de 290 nm indicando o progresso da reação.

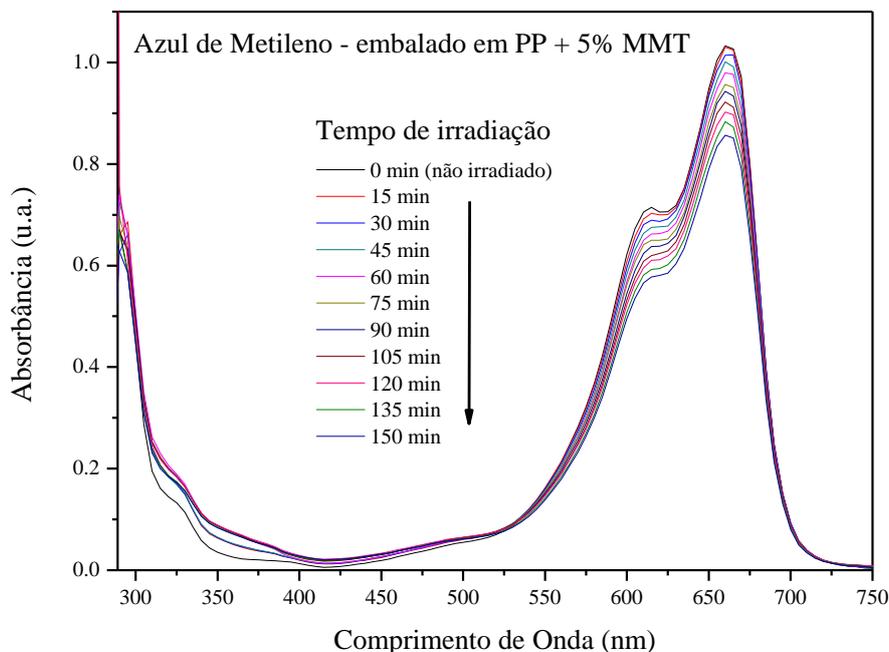
É importante lembrar que a solução de azul de metileno foi utilizada como teste para realização dos ensaios de fotólise, uma vez que, também são observados picos de absorção do azul de metileno em comprimentos de onda menores (290 nm). De acordo com a Figura 47, podemos ver que os espectros de absorbância para as embalagens dos nanocompósitos de PP/MMT apresentaram absorção no comprimento de onda maior em 254 nm à medida que aumentava a concentração de carga no sistema, isso indica que as embalagens oferecem uma pequena proteção nesta região.



**Figura 49.** Espectros de absorbância UV-Vis da solução de azul de metileno (sem a embalagem) irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio após diferentes tempos de exposição.

Na literatura<sup>174</sup> podem ser encontrados trabalhos que avaliaram a estabilidade de bebida de fruta cítrica quanto à incidência de luz UV, armazenados em embalagem PET, onde observaram um pico de absorbância na faixa de comprimento de onda de 240 nm, característico do ácido ascórbico<sup>175</sup>. Em uma análise de vitamina C, no entanto, a necessidade de aumentar a estabilidade do ácido ascórbico recém extraído da matriz de alimento está relacionada ao meio extrator e às condições de manipulação como luz e temperatura que afetam significativamente a recuperação do ácido ascórbico<sup>175</sup>. E é em vista deste comprimento de onda da absorção do ácido ascórbico em sucos de laranja é que pode-se dizer que estas embalagens podem oferecer alguma proteção contra à passagem de luz.

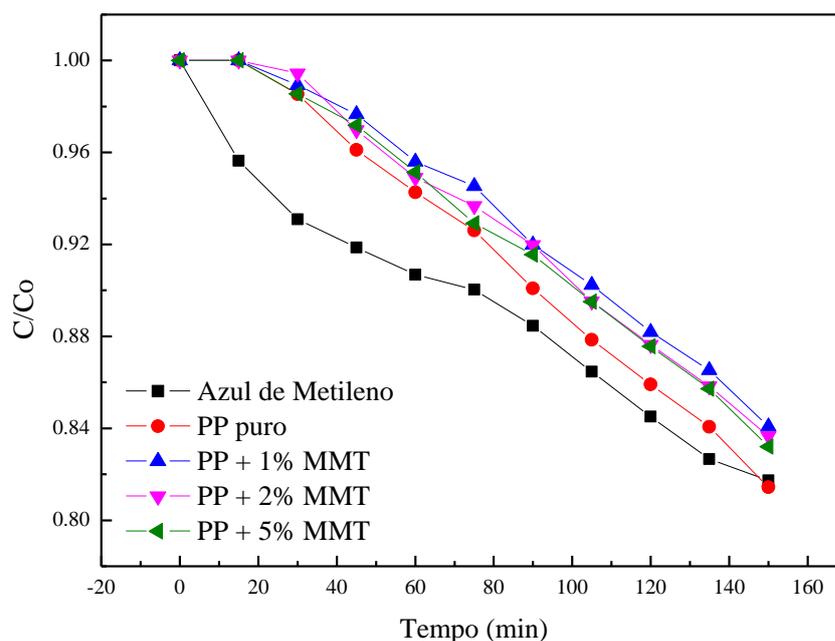
A Figura 50 apresenta o espectro de absorção da descoloração do corante mantido dentro da embalagem de PP com a concentração máxima de carga de 5% MMT. Pode-se observar que, já nos primeiros minutos de análise a degradação do corante ocorre com uma menor intensidade quando comparado ao corante irradiado sem embalagem (Figura 49), isso que dizer que, a embalagem de nanocompósitos protegeu a solução. Pode-se dizer que a argila atuou, de certo modo, como um agente de barreira à passagem de luz. A carga aplicada no sistema atuou de alguma forma impedindo a passagem de irradiação. No decorrer do tempo de análise, o gráfico mostra uma relação linear com o tempo de irradiação. Após a incidência da radiação UV houve uma tendência de decréscimo dos valores de absorbância nos comprimentos de onda.



**Figura 50. Espectros de absorbância UV-Vis da solução de azul de metileno embaladas em filmes (25  $\mu$ m) do nanocompósito PP + 5% MMT e irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio após diferentes tempos de exposição.**

Estas afirmações podem ser confirmadas observando a Figura 51, onde  $C$  e  $C_0$  foram as concentrações de azul de metileno no tempo 0 e no tempo  $t$ , respectivamente. Barick e colaboradores<sup>176</sup> observaram a fotodegradação do azul de metileno sob irradiação UV em amostras puras e dopadas com ZnO, e afirmaram que a degradação do azul de metileno foi quase insignificante em amostras sem a presença de catalisadores, enquanto que a concentração do corante diminuiu rapidamente com o tempo de exposição em amostras com a presença de ZnO, resultados semelhantes também foram observados na literatura recente<sup>177</sup>, na qual os autores observaram que a degradação do corante ocorre mais significativamente na presença de catalisadores.

É possível observar que o azul de metileno apresentou uma degradação mais acelerada quando comparado com as amostras do corante que ficaram dentro das embalagens. Quando se observa a amostra de PP puro, pode-se dizer que já existe uma diferença no grau de degradação no decorrer do tempo de exposição à irradiação, desta forma, observou-se que com a presença da embalagem pura, já é possível visualizar diferença na taxa de descoloração.



**Figura 51. Concentração relativa ( $C/C_0$ ) do Azul de Metileno, puro e embalado nos filmes de PP e seus nanocompósitos, após diferentes tempos de irradiação.**

As embalagens de nanocompósitos apresentaram barreira à passagem de luz maior do que a embalagem pura, mesmo esta diferença sendo pequena. Entretanto quando se observa esta diferença em relação à solução pura, é uma diferença mais significativa. Estes resultados levam a conclusão de que a argila presente no sistema mostrou efeito positivo quanto às propriedades de barreira, tanto a gases, quanto à luz.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita foram caracterizados através das suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas avaliando a aplicação destes materiais como embalagem de um alimento modelo. A morfologia dos nanocompósitos apresentou uma gama de estruturas, sendo observadas estruturas esfoliadas e alguns aglomerados. Estas estruturas induziram pequenas modificações no processo de recristalização do polipropileno, mas não modificaram outras propriedades térmicas, como temperatura de fusão e grau de cristalinidade. Adicionalmente, um aumento na estabilidade térmica foi observado para todos os nanocompósitos, devido à influência da MMT na difusão dos produtos gasosos formados durante a decomposição. As características viscoelásticas dos sistemas também refletiram estas morfologias, apresentando modificações na componente viscosa do sistema. E este fato foi comprovado pelos experimentos de impacto que mostraram um aumento significativo na energia dispersada (ou consumida) pelo material durante a falha. Outra característica importante foi o aumento da propriedade de barreira dos filmes produzidos com os nanocompósitos, o que pode viabilizar a utilização deste material em embalagens. Este fato, novamente, está intimamente relacionado com a morfologia obtida, principalmente às frações de argila esfoliadas na matriz do polímero. Além disto, estas nanocargas não migraram para as soluções em contato com os filmes de nanocompósitos e nem afetaram a qualidade do alimento modelo (suco de laranja) após armazenamento. E finalmente, a argila atuou como um absorvedor UV, melhorando a capacidade do material em filtrar radiações danosas aos produtos embalados. Assim, os filmes de nanocompósitos obtidos apresentaram resultados promissores, indicando que os materiais de PP/MMT preparados neste trabalho podem ser utilizados como embalagem para possível aplicação no setor alimentício.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chaudhry, Q.; Castle, L.; *Trends Food Sci. Tech.* **2011**, 22, 595.
2. Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A.; Melo, T. J. A.; *Polímeros* **2007**, 17, 219.
3. Silvestre, C.; Duraccio, D.; Cimmino, S.; *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1766.
4. Pereira, D.; Losada, P. P.; Angulo, I.; Greaves, W.; Cruz, J. M.; *Polym. Comp.* **2009**, 30, 436.
5. Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
6. Zaarei, D.; Sarabi, A.; Sharif, F.; Kassiriha, S.; *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, 5, 241.
7. Chun, B. C.; Cho, T. K.; Chong, M. H.; Chung, Y.-C.; Chen, J.; Martin, D.; Cieslinski, R. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 712.
8. Huang, J.-W.; *J. Polym. Sci. Part B.* **2008**, 46, 564.
9. Mittal, V.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 1350.
10. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Ito, E. N.; *Polímeros* **2007**, 17, 104.
11. Saminathan, K.; Selvakumar, P.; Bhatnagar, N.; *Polym. Test.* **2008**, 27, 296.
12. Rahmansyah, N.; Lo, C.-T.; Syu, C.-M.; Lee, C.-L.; *Polym. Int.* **2011**, 60, 1380.
13. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
14. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, 49, 3187.
15. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; *Quím. Nova* **2004**, 27, 798.
16. García-Lopez, D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M.; *Europ. Polym. J.* **2003**, 39, 945.
17. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E.; *J. Comp. Mater.* **2006**, 40, 1511.
18. Ton-That, M. T.; Perrin-Sarazin, F.; Cole, K. C.; Bureau, M. N.; Denault, J.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1212.
19. Pernas, A. I. A.; *Estudio de las propiedades barrera de filmes basados en polipropileno y copolímero de etileno y alcohol vinílico. Tese de Doutorado, Universidad A Coruña, 2006.*
20. Figueiredo, E. S.; *Disponível em: www.orbys.com.br Acessado em: Janeiro de 2012.*
21. Kelly, P.; Akelah, A.; Qutubuddin, S.; Moet, A.; *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 2274.
22. Lan, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2216.
23. Fu, X.; Qutubuddin, S.; *Polymer* **2001**, 42, 807.
24. Brody, A. L.; Bugusu, B.; Han, J. H.; Sand, C. K.; McHugh, T. H.; *J. Food Sci.* **2008**, 73, 107.
25. Zhu, L.; Xanthos, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1891.
26. Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E.; *Polymer* **2004**, 45, 487.
27. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B.; *Polymer* **2005**, 46, 3462.
28. Picard, E.; Gérard, J. F.; Espuche, E.; *J. Mem. Sci.* **2008**, 313, 284.
29. Araújo, B.; Negri, F.; *Transformados de plástico. Relatório: Brasília, 2009.*
30. Gorni, A. A.; *Plástico Industrial* **2006**, 98, 50.
31. Plástico; Industrial. *Os plásticos como alternativa a materiais sujeitos a restrições; Aranda: São Paulo, 2010.*
32. ABIPLAST.; *Associação Brasileira das Indústrias de Plásticos. Disponível em: www.abiplast.org.br Acessado em Março de 2012.*
33. Gonçalves, A. A.; Passos, G. M.; Biedrzycki, A.; *Estudos Tecnológicos*, **2008**, 4, 271.
34. Soares, E. P.; Nunes, E. C.; Saiki, M.; Wiebeck, H.; *Polímeros* **2002**, 12, 206.
35. Datamark. *Brazil Pack Trends 2005. Disponível em: www.datamark.com.br Acessado em: Dezembro de 2011.*

36. Crippa, A.; *Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2006.*
37. Freire, M. T. d. A.; Bottoli, C. B. G.; Fabris, S.; Reyes, F. G. R.; *Quím. Nova* **2008**, 31, 1522.
38. Karian, H. G.; *Handbook of polypropylene and polypropylene nanocomposites; Marcel Dekker: New York, 2003.*
39. Silva, R. F.; *Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2010.*
40. Morelli, F. C.; *Nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e permeação de gás. Dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2009.*
41. Köhler, L.; Scaglione, S.; Flori, D.; Riga, J.; Caudano, R.; *Nucl. Instrum. Meth. B* **2001**, 185, 267.
42. Prachum, Y.; Adam Strauss, R. H.; Kiatkamjornwong, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 1066.
43. Lee, J.-W.; Son, S.-M.; Hong, S.-I.; *J. Food Eng.* **2008**, 86, 484.
44. Lee, S.; Sarmadi, M.; Denes, F.; Shohet, J.; *Plasmas Polym.* **1997**, 2, 177.
45. Krey, P. F.; *Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de PP/poli (tereftalato de etileno). Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2002.*
46. Chadwick, J. C.; Van der Burgt, F.; Rastogi, S.; Busico, V.; Cifullo, R.; Tallarico, G.; Heere, J. J. R.; *Macromolecules* **2004**, 37, 9722.
47. Tedesco, A.; *Propriedades de blendas ternárias de polipropileno. Tese de Doutorado, UFRGS, 2007.*
48. Callister, W. D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction; John Wiley & Sons: USA, 1997.*
49. Trombini, R. C.; *Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama. Tese de Doutorado, UFSCAR, 2004.*
50. Liu, X.; Wu, Q.; *Polymer* **2001**, 42, 10013.
51. Lepot, N.; Van Bael, M. K.; Van den Rul, H.; D'Haen, J.; Peeters, R.; Franco, D.; Mullens, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 1616.
52. Emamifar, A.; Kadivar, M.; Shahedi, M.; Soleimanian-Zad, S.; *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* **2010**, 11, 742.
53. Ferreira, C. I.; *Nanocompósitos PP/grafite: Obtenção e propriedades. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007.*
54. Paiva, L. B. d.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V.; *Cerâmica* **2008**, 54, 213.
55. Hashemifard, S. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; *Chem. Eng. J.* **2011**, 170, 316.
56. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Guimarães, T. R.; *Polímeros* **2006**, 16, 136.
57. Mendes, S. M. S.; *Preparação de argilas para nanocompósitos de polímero/silicato em camadas. Dissertação de Mestrado, UAV, 2009.*
58. Rohlmann, C. O.; Horst, M. F.; Quinzani, L. M.; Failla, M. D.; *Europ. Polym. J.* **2008**, 44, 2749.
59. Kim, Y.; White, J. L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 1657.
60. Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.; Oliveira, R. V. B.; *Mat Sci. Eng. C* **2009**, 29, 602.
61. Gehlen, A.; *Avaliação da influência do tipo de argila MMT incorporada em blenda EVA/PVC através do processamento em extrusora dupla-rosca. Dissertação de Mestrado, UCS, 2010.*
62. Min, K. D.; Kim, M. Y.; Choi, K.-Y.; Lee, J. H.; Lee, S.-G.; *Polym. Bull.* **2006**, 57, 101.

63. Garcia, E. E. C.; *Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens. CETEA*. **2003**, 15, 1.
64. Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R.; *Polymer* **2001**, 42, 9513.
65. Powell, C. E.; Beall, G. W.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2006**, 10, 73.
66. Callister Jr, W. D.; *Materials Science and Engineering: An Introduction; Wiley: New York*, **2007**.
67. Zare-Shahabadi, A.; Shokuhfar, A.; Ebrahimi-Nejad, S.; Arjmand, M.; Termeh, M.; *Polym. Test.* **2011**, 30, 408.
68. Tidjani, A.; Wald, O.; Pohl, M.-M.; Hentschel, M. P.; Schartel, B.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 82, 133.
69. Bao, S. P.; Tjong, S. C.; *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, 485, 508.
70. Cui, L.; Paul, D. R.; *Polymer* **2007**, 48, 1632.
71. Chang, J.-H.; An, Y. U.; Cho, D.; Giannelis, E. P.; *Polymer* **2003**, 44, 3715.
72. Tran, N. H.; Dennis, G. R.; Milev, A. S.; Kannangara, G. S. K.; Williams, P.; Wilson, M. A.; Lamb, R. N.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 297, 541.
73. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D.; *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 902.
74. Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V.; *Nanocomposites Science and Technology; Wiley: USA*, **2003**.
75. Yoon, K.-b.; Sung, H.-d.; Hwang, Y.-y.; Kyun Noh, S.; Lee, D.-h.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, 38, 1.
76. Yeh, J.-T.; Xu, P.; Tsai, F.-C.; *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 6590.
77. Jintao, Y.; Hong, F.; Zhiyang, B.; Bogeng, L.; *Acta Polym. Sin* **2007**, 1, 70.
78. Ariffin, A.; Mansor, A. S.; Jikan, S. S.; Mohd. Ishak, Z. A.; *J Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 3901.
79. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
80. Stretz, H. A.; Paul, D. R.; Li, R.; Keskkula, H.; Cassidy, P. E.; *Polymer* **2005**, 46, 2621.
81. Wang, S.; Hu, Y.; Zhongkai, Q.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W.; *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2675.
82. Shen, Z.; Simon, G. P.; Cheng, Y.-B.; *Europ. Polym. J.* **2003**, 39, 1917.
83. Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R.; *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75.
84. Herrera-Alonso, J. M.; Sedláková, Z.; Marand, E.; *J. Membrane Sci.* **2010**, 363, 48.
85. Fedullo, N.; Sorlier, E.; Sclavons, M.; Bailly, C.; Lefebvre, J.-M.; Devaux, J.; *Prog. Org. Coat.* **2007**, 58, 87.
86. Fornes, T. D.; Paul, D. R.; *Polymer* **2003**, 44, 4993.
87. Liu, S.-P.; *Polym. Comp.* **2011**, 32, 1389.
88. Choudalakis, G.; Gotsis, A. D.; *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 967.
89. Dumont, M.-J.; Reyna-Valencia, A.; Emond, J.-P.; Bousmina, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 618.
90. Liu, J.; Kozaki, T.; Horiuchi, Y.; Sato, S.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, 23, 89.
91. Morales, A. R.; Cruz, C. V. M.; Peres, L.; Ito, E. N.; *Polímeros* **2010**, 20, 39.
92. Santos, K. S.; *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas. Dissertação de Mestrado, UFRGS*, **2007**.
93. Dal Castel, C.; *Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita. Dissertação de Mestrado, UFRGS*, **2008**.
94. Coltro, L.; Buratin, A. E. P.; *Polímeros* **2004**, 14, 206.
95. Coltro, L.; J.; B.; *Polímeros* **2007**, 17, 56.

96. Lewin, M.; Pearce, E. M.; Levon, K.; Mey-Marom, A.; Zammarano, M.; Wilkie, C. A.; Jang, B. N.; *Polym. Advan. Technol.* **2006**, 17, 226.
97. Furlan, L. G.; Ferreira, C. I.; Dal Castel, C.; Santos, K. S.; Mello, A. C. E.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S.; *Mat. Sci. Eng. A* **2011**, 528, 6715.
98. Rousseaux, D. D. J.; Sallem-Idrissi, N.; Baudouin, A.-C.; Devaux, J.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; Sclavons, M.; *Polymer* **2011**, 52, 443.
99. Freire, M. T. A.; Reyes, F. G. R.; Kuznesof, P. M.; Vettorazzi, G.; *Polímeros* **1998**, 42.
100. Lemos, A. B.; Sarantópoulos, C. I. G. L.; Ito, D.; *CETEA/ITAL* **2008**, 372.
101. BRASIL.; Agência Nacional de Vigilância Sanitária: Resolução RDC nº 51 de 26 de Novembro de 2010. Disponível em: [www.brasilsus.com.br](http://www.brasilsus.com.br) **Acessado em Janeiro de 2012**.
102. BRASIL.; Agência Nacional de Vigilância Sanitária: Resolução RDC nº 105 de 19 de Maio de 1999. Disponível em: [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br) **Acessado em Janeiro de 2012**.
103. Pereira de Abreu, D. A.; Paseiro Losada, P.; Angulo, I.; Cruz, J. M.; *Euro. Polym. J.* **2007**, 43, 2229.
104. Cushen, M.; Kerry, J.; Morris, M.; Cruz-Romero, M.; Cummins, E.; *Trends Food Sci. Tech.* **2012**, 24, 30.
105. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. D.; *Trends Food Sci. Tech.* **2008**, 19, 634.
106. Azeredo, H. M. C. d.; *Food Res. Int.* **2009**, 42, 1240.
107. Bradley, E. L.; Castle, L.; Chaudhry, Q.; *Trends Food Sci. Tech.* **2011**, 22, 604.
108. Arora, A.; Padua, G. W.; *J. Food Sci.* **2010**, 75, 1.
109. Galić, K.; Ščetar, M.; Kurek, M.; *Trends Food Sci. Tech.* **2011**, 22, 127.
110. Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F.; *Semina* **2010**, 31, 137.
111. *Handbook of analytical methods for materials. Materials Evaluation and Engineering: Plymouth* **2001**.
112. Canevarolo Jr, S. V.; *Técnicas de caracterização de polímeros; Artliber: São Paulo*, **2007**.
113. Amash, A.; Zugenmaier, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 1143.
114. Menard, K. P.; *Dynamic Mechanical Analysis; CRC Press: New York*, **1999**.
115. AOAC. Association of Official Analytical Chemists. *Official methods of analysis. Disponível em: www.aoac.org* **Acessado em Janeiro de 2011**.
116. Cecchi, H. M.; *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos; Unicamp: São Paulo*. **2003**.
117. Ferrarezi, A. C.; Santos, K. O.; Monteiro, M.; *Rev. Nutr.* **2010**, 23, 667.
118. Zerdin, K.; Rooney, M. L.; Vermuë, J.; *Food Chem.* **2003**, 82, 387.
119. APHA. American Public Health Association; *Compendium of methods for the microbiological examination of foods.* **1992**, 3, 1219.
120. Motta, A. S.; Brandelli, A.; *J. Appl. Microbiol.* **2002**, 92, 63.
121. Touati, N.; Kaci, M.; Bruzard, S.; Grohens, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 1064.
122. Dong, Y.; Bhattacharyya, D.; *Composites Part A* **2008**, 39, 1177.
123. Benetti, E. M.; Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; Consalvi, M.; Fantinel, F.; *Polymer* **2005**, 46, 8275.
124. Kotek, J.; Kelnar, I.; Studenovský, M.; Baldrian, J.; *Polymer* **2005**, 46, 4876.
125. Ataefard, M.; Moradian, S.; *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2320.
126. Vassiliou, A.; Bikiaris, D.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Stavrev, S. Y.; Docoslis, A.; *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 933.
127. Morelli, F. C.; Ruvolo Filho, A.; *Polímeros* **2010**, 20, 121.
128. Gutiérrez, G.; Fayolle, F.; Régner, G.; Medina, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1708.

129. Callister Jr, W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais; LTC S.A.: Rio de Janeiro, 2002.*
130. Knappe, S.; Sauseng, B.; *Plástico Industrial* **2010**, 140, 96.
131. Perrin-Sarazin, F.; Ton-That, M. T.; Bureau, M. N.; Denault, J.; *Polymer* **2005**, 46, 11624.
132. Mohanty, S.; Nayak, S. K.; *J. Thermoplast. Comp. Mat.* **2007**, 20, 175.
133. Zhao, Z.; Tang, T.; Qin, Y.; Huang, B.; *Langmuir* **2003**, 19, 7157.
134. Santos, K. S.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S.; *Composites Part A* **2009**, 40, 1199.
135. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 255.
136. Tjong, S. C.; Shen, J. S.; Li, R. K. Y.; *Polymer* **1996**, 37, 2309.
137. Lim, J. W.; Hassan, A.; Rahmat, A. R.; Wahit, M. U.; *Polym. Int.* **2006**, 55, 204.
138. Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R.; Mauler, R. S.; *Comp. Sci. Technol.* **2008**, 68, 2193.
139. Gonella, L. B.; *Nanocompósitos de poliamida 6 com Montmorilonitas e xisto. Tese de Doutorado, UFRGS. 2007.*
140. Svoboda, P.; Zeng, C.; Wang, H.; Lee, L. J.; Tomasko, D. L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 1562.
141. Choi, R.-N.; Cheigh, C.-I.; Lee, S.-Y.; Chung, M.-S.; *J. Food Sci.* **2011**, 76, 62.
142. Oliveira, M. F. L.; Oliveira, M. G.; Leite, M. C. A. M.; *Polímeros* **2011**, 21, 78.
143. Correa, C. A.; Yamakawa, R. S.; Hage Jr, E.; *Polímeros* **1999**, 76.
144. Waschburger, M. R.; *Compósito de polipropileno com nanocarga. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2006.*
145. Brulé, B.; Flat, J.-J.; *Macromol. Symp.* **2006**, 233, 210.
146. Osman, M. A.; Mittal, V.; Suter, U. W.; *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 68.
147. Ali Dadfar, S. M.; Alemzadeh, I.; Reza Dadfar, S. M.; Vosoughi, M.; *Mater. Design* **2011**, 32, 1806.
148. Jacquelot, E.; Espuche, E.; Gérard, J. F.; Duchet, J.; Mazabraud, P.; *J. Polym. Sci. Part B* **2006**, 44, 431.
149. Kester, J. J.; Fennema, O.; *Food Technol.* **1986**, 40, 47.
150. Duncan, T. V.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2011**, 363, 1.
151. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M.; *Vogel, Análise Química Quantitativa; LTC, 2002*, 6 ed.
152. Silva, P. T.; Fialho, E.; Miguel, M. A. L.; Lopes, M. L. M.; Valente-Mesquita, V. L.; *B. CEPPA* **2007**, 25, 235.
153. RUSCHEL, C. K.; CARVALHO, H. H.; SOUZA, R. B. d.; TONDO, E. C.; *Ciênc. Technol. Aliment.* **2001**, 21, 94.
154. Kaanane, A.; Kane, D.; Labuza, T. P.; *J. Food Sci.* **1988**, 53, 1470.
155. *Ministry of Health, Brazil (2001). RDC nº 12 de 02 de Janeiro de 2001. Disponível em: www.anvisa.org.br Acessado em: Agosto de 2011.*
156. Plaza, L.; Sánchez-Moreno, C.; Elez-Martínez, P.; de Ancos, B.; Martín-Belloso, O.; Cano, M.; *Europ. Food Res. Technol.* **2006**, 223, 487.
157. Kimball, D. A.; *Van Nontrand Reinhold. New York, 1991*, 473.
158. Martín-Diana, A. B.; Rico, D.; Barat, J. M.; Barry-Ryan, C.; *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* **2009**, 10, 590.
159. Branco, I. G.; Gasparetto, A. C.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2003**, 23, 166.
160. Velázquez-Estrada, R. M.; Hernández-Herrero, M. M.; Guamis-López, B.; Roig-Sagués, A. X.; *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.* **2012**, 13, 100.
161. Sadler, G. D.; Parish, M. E.; Wicker, L.; *J. Food Sci.* **1992**, 57, 1187.
162. Tournas, V. H.; Heeres, J.; Burgess, L.; *Food Microbiol.* **2006**, 23, 684.

163. Wareing, P.; Davemport, R. R.; *Chemistry and Technology of soft drinks and fruit juices*; Blackwell: Oxford, **2005**.
164. Oliveira, J. C.; Setti-Perdigão, P.; Siqueira, K. A. G.; Santos, A. C.; Miguel, M. A. L.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2006**, 26, 241.
165. Katsikogianni, M.; Missirlis, Y. F.; *Europ. Cells Mater.* **2004**, 8, 37.
166. Meng, N.; Zhou, N.-L.; Zhang, S.-Q.; Shen, J.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, 42, 667.
167. Zhou, Y.; Xia, M.; Ye, Y.; Hu, C.; *Appl. Clay Sci.* **2004**, 27, 215.
168. Wang, J.; Li, J.; Ren, L.; Zhao, A.; Li, P.; Leng, Y.; Sun, H.; Huang, N.; *Surf. Coat. Tech.* **2007**, 201, 6893.
169. Rhim, J.-W.; Hong, S.-I.; Park, H.-M.; Ng, P. K. W.; *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 5814.
170. Sothornvit, R.; Rhim, J.-W.; Hong, S.-I.; *J. Food Eng.* **2009**, 91, 468.
171. Nigmatullin, R.; Gao, F.; Konovalova, V.; *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5728.
172. Rao, G. R.; Mishra, B. G.; *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 89, 110.
173. Moura, E. A. B.; *Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante. Tese de Doutorado, IPEN, 2006.*
174. Danieli, F.; Stülpe, S.; *B. CEPPA* **2011**, 29, 63.
175. Rosa, J. S.; Godoy, R. L. O.; Oiano Neto, J.; Campos, R. S.; Matta, V. M.; Freire, C. A.; Silva, A. S.; Souza, R. S.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2007**, 27, 837.
176. Barick, K. C.; Singh, S.; Aslam, M.; Bahadur, D.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, 134, 195.
177. Anu Prathap, M. U.; Kaur, B.; Srivastava, R.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2012**, 370, 144.