USO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADAS PARA PREPARAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS FLEXÍVEIS

R. S. F. Brito; A. L. S. Andrade; K. R. M. Ferreira; C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva; D. L. A.C. S. Andrade

Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG
Departamento de Mineração e Geologia/UFCG
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP: 58109-970 Campina Grande – PB.
E-mail: dlacs.andrade@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Neste trabalho, duas argilas quimicamente modificadas com os surfactantes: brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (Fosfônio) foram empregadas como carga na preparação de filmes flexíveis de polipropileno. Os híbridos foram preparados pelo processo de intercalação por fusão. O efeito do tipo e do teor de argila organofílica na morfologia e propriedades mecânicas (fator de ruptura e resistência à perfuração) e de barreira (permeação de gordura) dos filmes foi investigado. De acordo com os resultados obtidos, a morfologia e as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes foram afetadas pelo tipo e teor de argila organofílica empregada. Melhores propriedades mecânicas foram apresentadas pelos sistemas contendo 1% em massa de argila organofílica.

Palavras-chave: Argilas organofílicas, filmes flexíveis, polipropileno.

INTRODUÇÃO

O emprego de argilas quimicamente modificadas (argilas organofílicas) como aditivo nanométrico em poliolefinas para obtenção de filmes poliméricos flexíveis tem atraído o interesse da indústria e visa principalmente a obtenção de produtos que apresentem sinergismo entre propriedades mecânicas e de barreira a gases, sem comprometimento da densidade e das propriedades ópticas ⁽¹⁻³⁾. Entretanto, devido à dificuldade em obter resultados significativos de melhoramentos nas propriedades, como resultado da fraca adesão interfacial polímero/argila e da dificuldade de dispersar (esfoliar) a argila na matriz polimérica, poucos são os trabalhos disponíveis na literatura voltados para o desenvolvimento desses materiais para aplicação em embalagens ⁽⁴⁻⁷⁾.

Na preparação desses sistemas híbridos a escolha adequada da argila modificada e o do teor a ser empregado são fatores fundamentais. Teores elevados

podem resultar na formação de tactóides, nesse caso, a carga atuará como concentrador de tensões levando a redução nas propriedades mecânicas. Por outro lado, teores muito baixos podem não ser suficientes para promover o melhoramento das propriedades que se deseja ^(8,9).

Visando contribuir na ampliação destes estudos e de novas tecnologias para indústria de embalagens, neste trabalho argilas quimicamente modificadas foram empregadas como cargas no desenvolvimento de filmes de poliméricos flexíveis. O efeito do tipo e do teor de argila na morfologia, propriedades mecânicas e de barreira dos filmes híbridos foi avaliado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Neste estudo foi empregada como carga a bentonita Argel 35 (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB, com capacidade de troca cátions (CTC) de 0,92 meq/g de argila, conforme determinado anteriormente (10). Esta argila foi purificada de acordo com procedimento descrito por Camargo et al. (1986) (11) para remoção de matéria orgânica e em seguida codificada de AP. Os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (PM de 364,45 g/mol) – Cetremide (C) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (PM de 507,65 g/mol) – Fosfônio (F), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente, foram empregados na modificação orgânica da argila purificada.

O polipropileno HP525M (índice de fluidez de 8,0 g/10min a 230°C/2,16 Kg - ASTM D1238), produzido pela Quattor e fornecido pela Felinto - Campina Grande/PB foi empregado na preparação dos filmes. Polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA), com 1% em massa de anidrido maléico, de nome comercial Polybond® 3200 (índice de fluidez de 115 g/10 min a 190°C/2,16 Kg e temperatura de fusão de 160 – 170°C) foi utilizado como compatibilizante.

Métodos

Preparação das Argilas Organofílicas

A bentonita após etapa de purificação (remoção da matéria orgânica) foi modificada por uma reação de troca iônica com o brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) e a mistura dos sais brometo de cetil trimetil amônio e brometo de tributil

hexadecil fosfônio (Fosfônio). A modificação consistiu em aquecer (70 ± 5 °C) dispersões aquosas de 1% de argila e em seguida adicionar quantidades equivalentes a 140% do sal Cetremide (C) e 98-2 % da mistura de ambos os sais Cetremide e Fosfônio (CF). As quantidades foram determinadas com base na capacidade total de troca catiônica da argila e de acordo com resultados anteriormente obtidos pelo grupo de pesquisa de nanocompósitos poliméricos - NanoPol (UFCG). As dispersões foram mantidas sob agitação mecânica por 30 minutos a 3000 rpm. Terminado o tempo total de agitação o aquecimento foi interrompido e o sistema deixado em repouso por 24h/Tamb. Em seguida, as argilas organofílicas foram filtradas e lavadas com água destilada. Por fim, as argilas foram secas (60°C ± 5/48 h), desagregadas e passadas em peneira ABNT nº 200. Ao final deste tratamento os silicatos obtidos foram codificados como APOC e APOCF.

Preparação dos Filmes Híbridos

Concentrados do compatibilizante PP-g-MA 3200 e argila organofílica na proporção de 3:1, foram preparados em um misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de torque System 90 da Haake-Blücher, operando com rotores do tipo roller, a uma temperatura de 170°C e 60 rpm por 12 minutos. Os concentrados obtidos foram resfriados a temperatura ambiente, triturados e secos em estufa à vácuo (80°C/24h). Em seguida, o material foi diluído no PP em extrusora dupla rosca contra rotativa do reômetro de torque Haake, em quantidades que resultaram em híbridos com teores de 1 e 3% em massa de argila organofílica e 15% em massa de PP-g-MA. O perfil de temperatura utilizado foi de 200 °C na 1ª zona e 230 °C nas demais zonas, com velocidade das roscas de 60 rpm. As amostras extrusadas foram trituradas e alimentadas em extrusora Chill-Roll 16 da AX Plásticos, visando obter filmes planos flexíveis, operando com zonas de aquecimento estabelecidas num gradiente de 180 a 200°C, torque de 44 N/m e 70 rpm.

Os filmes de PP puro e da matriz polimérica (PP/PP-g-MA) foram codificados de F e F/3200, respectivamente. Os concentrados e os híbridos na forma de filmes contendo 1 e 3% de argila organofílica foram codificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Codificação das misturas e dos filmes de acordo com o tipo e teor de argila empregada.

Tipo	Amostra	Código
Concentrado	PP-g-MA 3200/APOC	3200/APOC
	PP-g-MA 3200/APOCF	3200/APOCF
Filme	PP/PP-g-MA 3200 APOC 1%	F/3200/APOC1
	PP/PP-g-MA 3200 APOC 3%	F/3200/APOC3
	PP/PP-g-MA 3200 APOCF 1%	F/3200/APOCF1
	PP/PP-g-MA 3200 APOCF 3%	F/3200/APOCF3

As medidas de raios X (DRX) foram realizadas em equipamento Shimadzu XDR-7000 a 40kV e 30mA, com comprimento de onda λ CuK α = 1,5418 Å, em um intervalo de 2θ entre 2,0 e 12,0° e velocidade de varredura de 2°/min. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550, operando com voltagem de 15 kV. Os ensaios de resistência à tração (ASTM D 882) e resistência à perfuração (ASTM F1306) dos filmes foram conduzidos à temperatura de 23°C em máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de 50mm/min. No ensaio de tração, o fator de ruptura (expresso em N/mm), relação entre a força máxima de tração por unidade de largura inicial do corpo de prova, parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes cuja seção transversal não é homogênea, a exemplo dos materiais multicamadas, ou cuja espessura não pode ser determinada com a precisão necessária (12), foi determinado empregando filmes com 100 mm de comprimento e 10 mm de largura. O teste para determinação da taxa de permeação de gordura foi realizado em estufa com circulação forçada de ar até a temperatura de 60 ± 1°C (ASTM F 119). Os corpos de prova de 60 x 60 mm foram mantidos a 23°C e 50% de umidade relativa por um período mínimo de 40 horas antes da realização do teste e foi utilizado como simulante óleo vegetal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os padrões de raios X das argilas, purificada (AP) e organofílicas (APOC e APOCF), e dos concentrados. compatibilizante/argila organofílica (3200/APOC e 3200/APOCF). É possível observar que as argilas APOC e APOCF apresentaram um aumento na distância interplanar basal (d₀₀₁) para valores em torno de 1,8 nm quando comparados a argila purificada (1,3 nm),

sugerindo a intercalação (de forma não quantitativa) dos cátions orgânicos entre os espaços interlamelares das argilas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas (13,14). Para os híbridos 3200/APOC (Figura 1a) e 3200/APOCF (Figura 1b) praticamente não se observa a presença de picos em torno de 1,8 nm (2θ = 4,8°) correspondente possivelmente a reflexão basal (001) das argilas APOC e APOCF, respectivamente. Esse decaimento da intensidade do pico principal das argilas em presença do compatibilizante sugere uma desorganização/esfoliação das lamelas da argila e a consequente penetração das cadeias poliméricas entre as camadas desta. Além disso, sugere que a polaridade dos componentes (compatibilizante/argila organofílica) favoreceu a afinidade entre ambos, independente do tipo de argila empregada. Comportamento semelhante foi observado por HEDAYATI & AREFAZAR (2009)⁽¹⁵⁾.

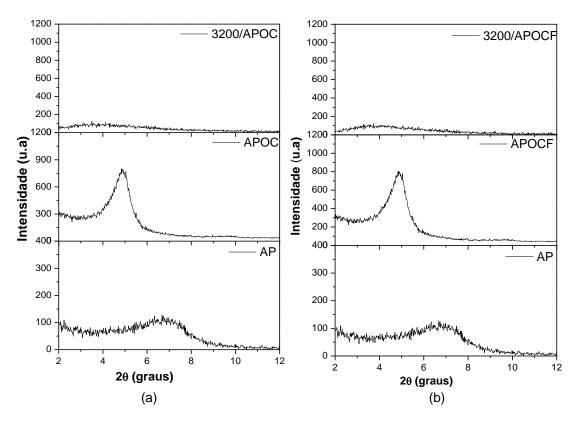


Figura 1 – Difratogramas das argilas modificadas com o Cetremide (a) e a mistura cetremide/fosfônio (b) e seus respectivos concentrados.

Podemos observar o surgimento de picos em torno de 1,7 nm, valor próximo ao d₀₀₁ apresentado pelas argilas APO e APOCF (1,8 nm), após a diluição dos seus respectivos concentrados (3200/APOC1, 3200/APOC3, 3200/APOCF1 e 3200/APOCF3) na matriz polimérica (F), independente do teor de argila empregado

(Figura 2). Acredita-se que este comportamento esteja associado à decomposição do sal orgânico utilizado na temperatura de processamento empregada (200°C), levando a um colapso da estrutura da argila^(10,16). Hedayati & Arefazar (2009)⁽¹⁵⁾ obtiveram resultado semelhante após a diluição do masterbath de PP-g-MA/argila organofílica comercial (Cloisite 15A). Outra explicação é que as condições de processamento não tenham sido adequadas para promover uma adequada dispersão e esfoliação da argila. Nam et al (2001) (17) e Garcia-López (2003) (18) ressaltam a importância das condições de processamento na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Condições inadequadas de processamento (tempos, temperaturas, cisalhamento, tipo de rosca) podem fazem com que as cargas não sejam adequadamente dispersas e que microcompósitos convencionais ou estruturas mistas sejam obtidas, o que parece ter ocorrido neste nos sistemas investigados. Observa-se também que para os sistemas contendo maior teor de argila (3200/APOC3 e 3200/APOCF3) esse pico correspondente ao possível colapso da estrutura foi mais intenso, evidenciando uma possível reaglomeração das partículas de argila.

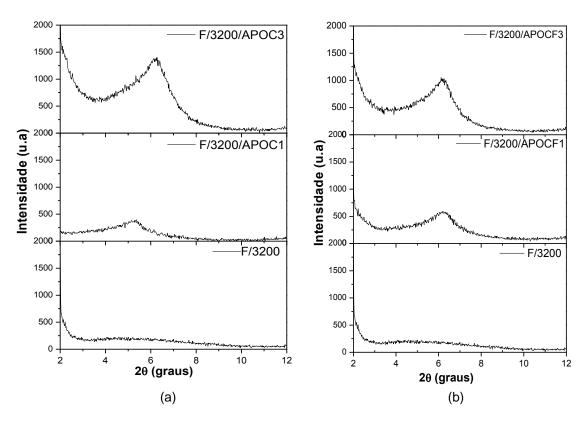


Figura 2 – Difratogramas dos filmes: da matriz (F/3200) e dos híbridos contendo (1 e 3% em massa) das argilas modificadas com o sal Cetremide (a) e fosfônio (b), respectivamente.

Na Figura 3 estão apresentadas as micrografias dos filmes contendo 1 e 3% das argilas organofílicas APO (F/3200/APOC1 e F/3200/APOC3) e APOCF (F/3200/APOCF1 e F/3200/APOCF3) ampliadas 1000x. No filme com menor teor de carga da argila APOC (F/3200/APOC1 – Figura 3a) praticamente não se observa a presença das partículas de argila. Entretanto, para o filme com teor de carga de 3% (F/3200/APOC3 - Figura 3b) observa-se nitidamente a presença de diversas partículas ao longo da matriz, de tamanhos variados e bem distribuídos. Percebe-se também a presença de protuberâncias (em destaque) com característica morfológica distinta da carga, correspondente provavelmente a ponto de gel da matriz polimérica, que pode ser confirmado através de análise de EDS. Os filmes contendo a argila APOCF (F/3200/APOCF1 e F/3200/APOCF3) apresentaram comportamento semelhante (Figura 3c e 3d), porém com mais intensidade, ou seja, é possível observar ao longo dos filmes a presença de uma maior quantidade de partículas da carga especialmente para os filmes contendo 3% de argila (F/3200/APOCF3).

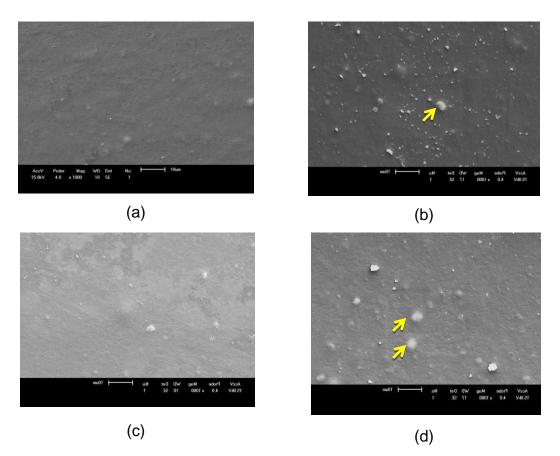


Figura 3 - Imagens de MEV dos filmes F/3200/APOC1 (a), F/3200/APOC3 (b), F/3200/APOCF1 (c) e F/3200/APOCF3 (d).

A adição do compatibilizante (3200) ao PP puro (F) para formação do filme da matriz polimérica (F/3200) resultou na redução do fator de ruptura. Por outro lado, observa-se que a adição de 1% e de 3% de argila organofílica APOC à matriz polimérica estudada (F/3200) resultou em um aumento no fator de ruptura do filme de PP/PP-g-MA correspondente a 30% e 3%, respectivamente (Figura 4a). Para a matriz contendo 1 e 3% da argila APOCF os aumentos foram de 12,2 e 20% respectivamente (Figura 4b). Ou seja, o fator de ruptura apresentado pelos híbridos em todos os casos foi superior, havendo uma tendência aos maiores valores para o caso onde os híbridos foram preparados com 1% de argila APOC (F/3200/APOC1).

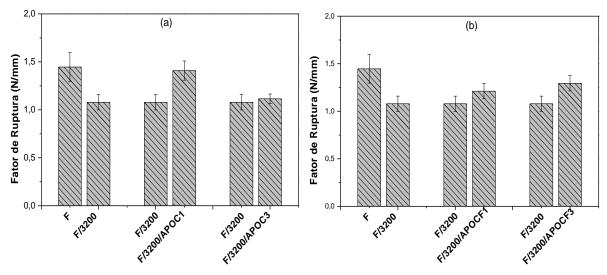


Figura 4 – Fator de ruptura dos filmes do PP puro, da matriz polimérica e dos híbridos contendo 1 e 3% das argilas organofílicas APOC (a) e APOCF (b).

De acordo com a Figura 5, de uma forma geral a adição de argila aos filmes da matriz compatibilizada (F/3200) resultou em aumentos significativos da resistência a perfuração dos filmes. Especialmente para os filmes dos híbridos de F/3200 contendo 1% das argilas organofílicas (F3200/APOC1 e F3200/APOCF1). O aumento das propriedades de resistência à perfuração, em comparação ao filme do polímero não carregado, pode está associado com as fortes interações polímero-argila que permitem a efetiva transferência das tensões da matriz para a carga, corroborando com os resultados do fator de ruptura (Figura 4) e encontrados na literatura (20).

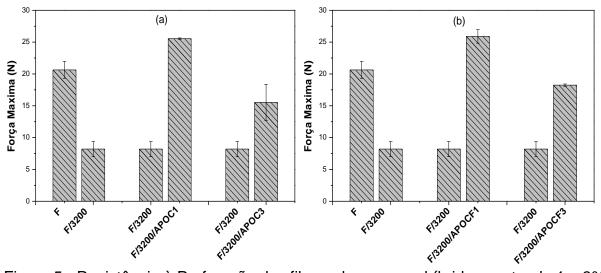


Figura 5 - Resistência à Perfuração dos filmes dos puros e híbridos contendo 1 e 3% das argilas organofílicas APOC (a) e APOCF (b).

Segundo a literatura ⁽¹⁹⁾, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser melhoradas quando partículas de argila estão bem dispersas na matriz polimérica e quando uma boa afinidade entre as fases é atingida. Obviamente, quando a interação polímero-argila é melhorada, as tensões são muito mais efetivamente transferidas da matriz polimérica para a carga inorgânica e, portanto, um aumento maior nas propriedades mecânicas é esperado. Assim, a interação polímero-argila parece ser o fator determinante nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com 1% de argila, uma vez que o híbrido F/3200/APOC1 sugere um nível de dispersão da argila no polímero um pouco maior que o apresentado pelo híbrido F/3200/APOC3, conforme observado por MEV (Figuras 3a e 3b). Além disso, é possível que o menor teor de argila resulte em uma maior orientação das camadas de argila e das cadeias poliméricas o que pode resultar em um maior efeito reforçante ⁽²⁰⁾.

Podemos observar que tanto a incorporação do compatibilizante quanto das argilas, de uma maneira geral, elevou o tempo de falha dos filmes, sendo mais significativo para o filme contendo 3% da argila APOC (F/3200/APOC3). Esses resultados sugerem que a argila possa ter atuado como barreira a passagem do óleo simulante (vegetal) impedindo a passagem deste. Esses resultados são de grande importância visto podem aumentar o *Shelf life* (tempo de vida em prateleira) dos produtos alimentícios.

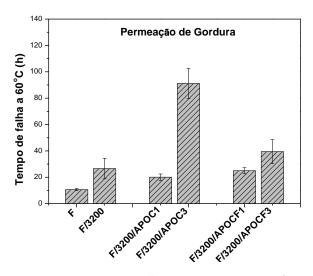


Figura 6 – Permeação de gordura dos filmes

CONCLUSÕES

Embora a incorporação das argilas APOC e APOCF à matriz polimérica estudada (F/3200) não ter resultado na formação de nanocompósitos, conforme dados de difratometria, aumentos nas propriedades mecânicas foram obtidos para ambos os sistemas sendo mais significativos para os sistemas contendo 1% em massa das argilas organofílicas (F/3200/APOC1 e F/3200/APOCF1) em função da boa dispersão da carga na matriz polimérica, observada por MEV. Para os sistemas com 3% de argila (F/3200/APOCF3 e F/3200/APOCF3), de uma maneira geral, esse aumento foi menos significativo uma vez que a presença de maior teor de carga possivelmente atuou como pontos concentradores de tensão levando a redução das propriedades mecânicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pela concessão da bolsa e financiamento do projeto, respectivamente; À Felinto pela doação do polipropileno e realização de alguns ensaios de caracterização; Ao Laboratório Certbio pela realização dos ensaios de DRX. À Bentonit União Nordeste S/A pela doação da bentonita in natura; À Chemtura Indústria Química do Brasil pelo fornecimento do compatibilizante;

REFERÊNCIAS

- 1. CHAUDHRY, Q.; SCOTTER, M.; BLACKBURN, J.; ROSS, B.; BOXALL, A.; CASTLE, L.; AITKEN, R.; WALTKINS, R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Addit. Contam.: Part A, v. 25, p. 241 -258, 2008.
- 2. MOORE, G. Nanotecnologia em Embalagens. Ed. Blucher, São Paulo, 2010.
- 3. BRADLEY, E.L.; CASTLE, L.; CHAUDHRY, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. Trends Food Sci. Tech. (2011), doi: 10.1016/j.tifs.2011.01.002.
- 4. GUERRINI, L.M.; PAULIN, P.I.F.; BRETAS, R.E.S.; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a Morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 1, p. 38-45, 2004.
- 5. MORELLI, F.C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. Polímeros, v.20, p. 121- 125, 2010.
- 6. MANIKANTAN, M.R.; VARADHARAJU, N., Preparation and properties of polypropylene-based nanocomposite films for food packaging. Packaging Technology and Science, 24: n/a. doi: 10.1002/pts.925, 2011.
- 7. ARAÚJO, A.R.A.; MESQUITA; W.B.; CANEDO, E.L.; RAPOSO, C.M.O; ANDRADE, D.L.A.C.S. CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 22, n. 3, p. 238-244, 2012.
- 8. TIDJANI, A., WALD, O., POHL, M., HENTSCHEL, M.P., SCHARTEL, B., Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in ai". Polymer Degradation and Stability, v. 82, p. 133-140, 2003.
- TAVARES, A.A.; SILVA, D.F.A.; GAMA, D.B.; ANDRADE, D.L.A.C.S.; SILVA, S.M.L. Filmes de polipropileno/argila organofílica. Efeito do teor de argila na morfologia e resistência mecânica. In: 67° CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, Rio de Janeiro, RJ, 2012. Anais... São Paulo, ABC, 2012, p. 3080-3088. Ref. 21409.
- 10.LEITE, I.F.; SOARES, A.P.S.; CARVALHO, L.H.; MALTA, O.M.L.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Characterization of pristine and purified organobentonites J. Thermal. Anal. Calorim., v.100, n.2, p. 563-569, 2010.
- 11. CAMARGO, O.A.; MARIZ, A.C.; JORGE, J.A. Métodos de análises química, mineralógica e física de solos. JMAS, p.44-47, 1996.
- 12. SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: Centro de Tecnologia de embalagem (CETEA)/Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 2002. p.267.

- 13. VAIA, R.A.; RACHEL, K.T.; GIANNELIS, E.P. Interlayer and molecular environment of alkylammonium layered silicates, Chemistry of Materials, v. 6, p. 1017-1022, 1994.
- 14. PATEL, H.A.; SOMANI, R.S.; BAJAJ, H.C.; JASRA, R V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. Applied Clay Science, v. 35, p. 194-200, 2007.
- 15. HEDAYATI, A.; AREFAZAR, A. Multi-scale analysis of polypropylene based organoclay containing composites, Part 1: Morphology. Polymer Testing. n.28 p.128–138, 2009.
- 16.LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. . Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita. Matéria (UFRJ), Revista Matéria, v. 11, n. 4, p. 260-266, 2006.
- 17. NAM, P.H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. Polymer, v. 42, p.9633–9640, 2001.
- 18. GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. Polypropyleneclay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. European Polymer Journal, v. 39, p. 945-950, 2003.
- 19. FERREIRA, K.R.M.; LEITE, I.F.; SIQUEIRA, A.S.; RAPOSO, C.M.O.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. Uso de argila organofílica na compatibilização de Misturas PP/EPDM. Polímeros vol. 21, p. 421-428, 2011
- 20. PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, p. 136-140, 2006.

USE OF CHEMICALLY MODIFIED CLAY FOR PREPARATION OF FLEXIBLE POLYMERIC FILMS

ABSTRACT

In this work two chemically modified clays with surfactants: cetyl trimethyl ammonium bromide (Cetremide) and hexadecyl tributyl phosphonium bromide (Phosphonium) were used as filler for the preparation of flexible polypropylene films. The hybrids were prepared by the melt intercalation process. The effect of the type and organoclay content on the morphology and mechanical properties (breaking factor and maximum strength) and barrier (fat permeation) of the films was investigated. According to results, the morphology and the mechanical and barrier properties of the films were affected by the type and content of organoclay used. Improved mechanical properties were presented for systems containing 1 wt% of organoclay.

Key-words: Organoclays, flexible films, polypropylene