



USO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO NO SETOR DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS¹

Débora Braga Gama²

Arthur Rafael Albuquerque Araújo³

Wandemberg B. Mesquita⁴

Suédina Maria de Lima Silva⁵

Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade⁵

Resumo

Neste trabalho, filmes planos de nanocompósitos polipropileno/bentonita organofílica para aplicação em embalagens flexíveis foram preparados pelo processo de intercalação por fusão em uma extrusora AX 16:20 Chill Roll da AX Plásticos. Uma bentonita, proveniente da Bentonit União Nordeste, modificada organicamente, foi incorporada à matriz polimérica em teor de 1% em massa, visando obter materiais com boas propriedades mecânicas. Como compatibilizante foi empregado o Polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) em teores de 15% e 34%, respectivamente. Os sistemas PP/argila organofílica foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e propriedades mecânicas. A morfologia e propriedades mecânicas dos filmes foram alteradas com a incorporação da argila organofílica.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Polipropileno; Argila organofílica; Filmes para embalagens flexíveis.

USE OF ORGANOCLAY INTO PREPARATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES FOR IMPLEMENTATION OF FLEXIBLE PACKAGING SECTOR

Abstract

In this study, films of polypropylene/organophilic bentonite nanocomposite for use in flexible packaging have been prepared by melt intercalation process in an extruder AX 16:20 Chill Roll of AX Plastics. A bentonite, from the Bentonit União Nordeste, organically modified, was incorporated to the polymer matrix in level of 1% wt to obtain materials with good mechanical properties. The compatibilizer used was polypropylene modified with maleic anhydride (PP-g-MA) at levels of 15% and 34% respectively. The systems PP/ organoclay were characterized by X-ray diffraction (XRD) and mechanical properties. The morphology and mechanical properties of films were changed with the incorporation of organoclay.

Key words: Nanocomposites; Polypropylene; Organoclay; Films for flexible packaging.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduanda, Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG.

³ Engenheiro de Materiais, Felinto Indústria e Comércio LTDA.

⁴ Gerente, Felinto Indústria e Comércio LTDA.

⁵ Doutora, Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG.



1 INTRODUÇÃO

A inserção de argilas organofílicas a nível nanométrico em matrizes poliméricas tem atraído o interesse da indústria e de pesquisadores, são os denominados nanocompósitos. Isto porque essa combinação polímero/argila a nível nanométrico vem possibilitando a obtenção de materiais mais leves, com melhores propriedades mecânicas, maior resistência térmica, maior estabilidade dimensional, boas propriedades ópticas, de retardância de chama e de barreira, o que possibilita sua aplicação nos mais variados seguimentos industriais, inclusive o de embalagens. Dentro do segmento de embalagens (rígidas, semirrígidas e flexíveis) os nanocompósitos conferem ainda um melhor acabamento superficial e melhores propriedades estáticas, características de grande importância para esta aplicação.^(1,2)

Na produção de embalagens flexíveis, em especial as empregadas na indústria alimentícia, alguns requisitos devem ser considerados tais como: permeabilidade a gases, a aromas e a vapor d'água; temperatura de processamento ou de acondicionamento do produto embalado; temperatura de estocagem e de uso do consumidor; custo do material e do processo de transformação; processabilidade do polímero; resistência química; estabilidade dimensional; propriedades óticas e requisitos da legislação e impacto ambiental.⁽³⁾

O PP, termoplástico poliolefínico é bastante empregado na obtenção de embalagens flexíveis por ser um material de baixo custo; baixa densidade e elevada resistência química.⁽⁴⁻⁶⁾ Contudo, este polímero apresenta algumas desvantagens como baixa tenacidade, baixa temperatura de serviço, baixa estabilidade térmica e baixas propriedades de barreira. Estas desvantagens podem ser superadas pela obtenção dos nanocompósitos PP/argila organofílica.^(7,8) Uma das dificuldades em se produzir nanocompósitos a partir do polipropileno reside na baixa polaridade apresentada por este polímero que torna difícil a esfoliação e a dispersão homogênea das camadas de silicato, a nível nanométrico.⁽⁹⁻¹²⁾ Isto se deve ao fato de que as camadas de silicato possuem grupos hidroxilas polares e são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Assim, a solução encontrada é o emprego de um agente compatibilizante, a exemplo do anidrido maléico, que fornecerá polaridade suficiente ao polipropileno possibilitando a melhor dispersão da argila.⁽¹³⁾

Neste trabalho, filmes planos de nanocompósitos polipropileno/bentonita organofílica para aplicação em embalagens flexíveis foram preparados pelo processo de intercalação por fusão em uma extrusora AX 16:20 Chill Roll da AX Plásticos. As bentonitas, natural e organofilizada, foram incorporadas à matriz polimérica em teor de 1% em massa, visando obter materiais com boas propriedades mecânicas. Foram empregados dois teores de compatibilizante (PP-g-MA) 15% e 34%, respectivamente. Os sistemas PP/argila organofílica foram caracterizados por difração de raios - X (DRX) e propriedades mecânicas. A morfologia e propriedades mecânicas dos filmes foram alteradas com a incorporação da argila organofílica.



2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Polipropileno isotático (PP), índice de fluidez de 7,5 g/10min a 230°C/2,16 Kg e densidade de 0,905g/cm³ - ASTM D 1238-L, produzido pela Braskem/Brasil, na forma de pellets, sob o nome comercial de PP H401 e fornecido pela Felinto Indústria e Comércio LTDA foi empregado como matriz polimérica na preparação dos nanocompósitos.

Como compatibilizante foi utilizado o polipropileno modificado com anidrido maléico (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; densidade de 0,91 g/cm³ e T_m de 160-170 °C) fornecido Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda.

A carga empregada foi a argila sódica comercial Argel 35 com capacidade de troca de cátions (CTC) de 92 meq/100g, como determinado pelo método de Phelps e Harris Amer,⁽¹⁴⁾ fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB (tamanho médio de partículas ≤ 0,074 mm). Essa argila foi purificada de acordo com procedimento reportado previamente⁽¹⁵⁾ e em seguida modificada organicamente.

O sal quaternário de amônio empregado no processo de organofilização da argila foi o brometo de cetil trimetil amônio (C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻), de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação das argilas organofílicas

As bentonitas, natural e purificada, foram organofilizadas por uma reação de troca catiônica com o sal quaternário de amônio Cetremide. As dispersões aquosas na concentração de 1% foram aquecidas a aproximadamente 70 ± 5°C e então, uma quantidade de sal equivalente a 140% da capacidade total de troca catiônica da argila, foi adicionada às dispersões argila/água.⁽¹⁶⁾ As dispersões foram filtradas, lavadas com água destilada para remover o excesso dos íons brometo e secas em estufa com circulação de ar a aproximadamente 60 °C por 24 horas e então peneiradas em malha 200 para homogeneizar o tamanho de partículas. Os silicatos organofilizados foram codificados como ANO e APO.

2.2.2 Preparação dos filmes

Inicialmente, concentrados de PP-g-MA e argila organofílica foram preparados em um misturador interno (Rheomix 600) do reômetro de torque Haake, operando com rotores do tipo roller a 170°C e 60 rpm por 12 min. Em seguida os concentrados obtidos foram triturados em moinho de facas, secos em estufa à vácuo (80°C/24h) e posteriormente adicionados ao PP visando obter nanocompósitos com teores de 1% de argila, 15% e 34% de compatibilizante. As misturas foram processadas em extrusora Chill-Roll 16 de filme plano da AX Plásticos. As zonas de aquecimento foram estabelecidas num gradiente de 180°C a 190°C. A rosca trabalhou com um torque de 42 N/m e 90 rpm. A velocidade dos rolos a 230 rpm, com rolos de resfriamento (*chill-roll*) a aproximadamente 13°C. Filmes PP/PP-g-MA (PP/PGA) também foram obtidos para comparar com os híbridos.

2.2.3 Caracterização dos Filmes

- *Difração de Raios-X (DRX)* - Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) As análises foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40kV e 30mA e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 10,0 graus a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.
- *Propriedades Mecânicas dos Filmes* - Os ensaios de resistência à tração (ASTM D 882) e resistência à perfuração (ASTM F1306) foram realizados a temperatura de 23°C em máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de 50 mm/min empregando filmes com espessura na faixa de $60\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$. Para os ensaios de tração foram obtidos corpos de prova com 25 cm de comprimento e 5 cm de largura e para os ensaios de perfuração utilizaram-se corpos de prova com diâmetro de 12 cm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Filmes – Influência do Tipo de Argila

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas das argilas natural e purificada organofilizadas, ANO e APO, e dos filmes dos híbridos contendo 1% de argila organofílica (ANO e APO) compatibilizados com 15% de PP-g-MA. Ambas as argilas, ANO e APO, apresentaram um pico de difração a aproximadamente $4,67^\circ$ correspondente a um espaçamento basal (d_{001}) de 1,89 nm. Para os filmes PP/PGA/ANO e PP/PGA/APO não se observa claramente picos referente ao d_{001} das argilas (1,89 nm) sugerindo uma desorganização das lamelas das argilas presentes nas amostras e indicando a provável obtenção de estruturas intercaladas tendendo a esfoliadas.⁽¹⁷⁾ Resultado semelhante foi obtido por Morelli e Ruvolo Filho⁽⁶⁾ em estudo empregando 1,5% e 2,5% de argila organofílica na preparação de nanocompósitos de PP compatibilizados com PP-g-MA.

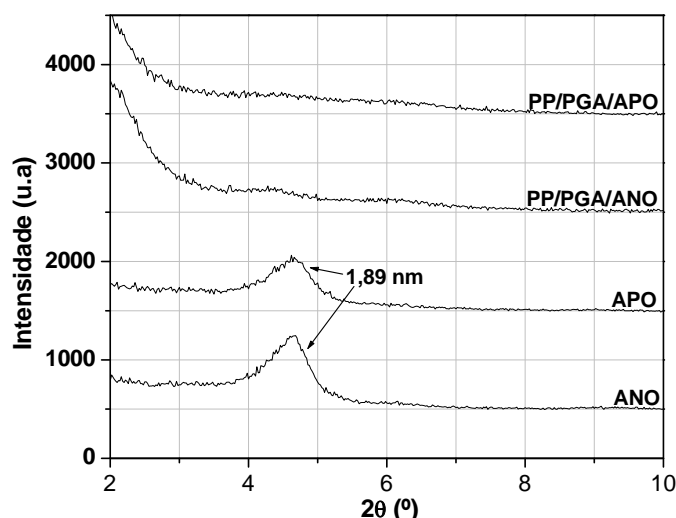


Figura 1 – Difratogramas das argilas organofílicas (ANO e APO) e dos filmes dos híbridos contendo 1% de argila organofílica compatibilizados com 15% de PP-g-MA.

3.1.2 Propriedades mecânicas dos filmes - resistência à tração

A Figura 2 apresenta os valores de resistência à tração do filme PP/PP-g-MA (PP/PGA) e dos filmes híbridos contendo argila natural e purificada organofilizadas, PP/PGA/ANO e PP/PGA/APO, respectivamente. Todas as amostras foram preparadas empregando um teor de 15% de compatibilizante. Para os híbridos foi empregada a quantidade de 1% em massa de argila organofílica. Podemos observar que a incorporação de apenas 1% em massa das argilas organofílicas, ANO e APO, à matriz PP/PGA, resultou em aumentos na resistência à tração de 35% e 46%, respectivamente, ^(1,17,18,20) sugerindo que o emprego de argila organofílica pode resultar na preparação de filmes poliméricos com melhores propriedades mecânicas e competitivos para o mercado de embalagens.

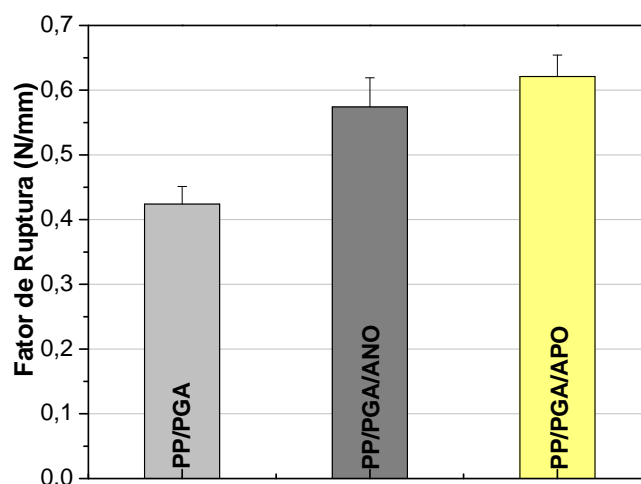


Figura 2 - Fator de ruptura do filme PP/PP-g-AM (PP/PGA) e dos filmes dos híbridos compatibilizados contendo 1% de argila organofílica ANO (PP/PGA/ANO) e APO (PP/PGA/APO), respectivamente.

3.1.3 Propriedades mecânicas dos filmes - resistência à perfuração

Os dados de resistência à perfuração do filme PP/PP-g-MA (PP/PGA) e dos filmes híbridos contendo 1% em massa de argila organofílica natural (PP/PGA/ANO) e purificada (PP/PGA/APO) estão apresentados na Figura 3. De acordo com os resultados, a incorporação de 1% em massa das argilas organofílicas ANO e APO à matriz PP/PGA, contribuiu para aumentos significativos na resistência a perfuração dos filmes corroborando com os resultados de resistência a tração (Figura 2). ^(17,18,20) Visto que a determinação da resistência à perfuração é fundamental para filmes aplicados em embalagens de alimentos ⁽³⁾, é coerente supor mais uma vez que as argilas organofílicas podem ser aditivos promissores na preparação de filmes a base de PP compatibilizados com PP-g-MA.

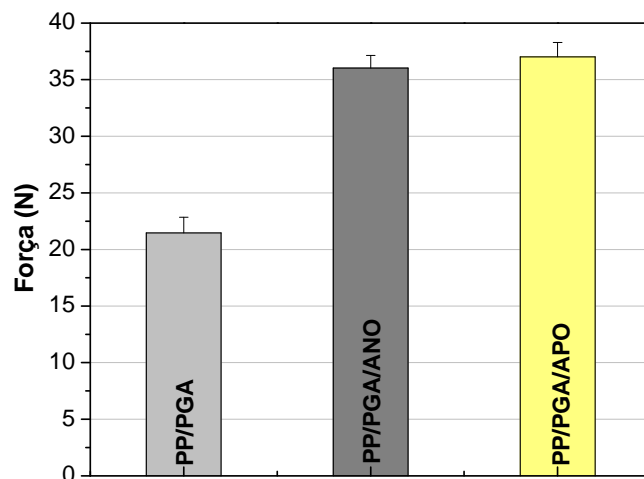


Figura 3 – Resistência à perfuração do filme PP/PP-g-AM (PP/PGA) e dos filmes dos híbridos compatibilizados contendo 1% de argila organofílica ANO (PP/PGA/ANO) e APO (PP/PGA/APO), respectivamente.

3.2 Caracterização dos Filmes – Influência do Teor de Compatibilizante

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas da argila purificada organofilizada (APO) e dos filmes dos híbridos compatibilizados (15% e 34% de PP-g-MA) contendo 1% em massa de argila APO estão apresentados na figura 4. Podemos verificar para ambos os filmes, PP/PGA-15/APO e PP/PGA-34/APO, a ausência do pico de difração característico da argila APO em 2θ em torno de $4,67^\circ$, independente do teor de compatibilizante empregado. Segundo Oliveira, Oliveira e Leite⁽¹⁹⁾ esse resultado pode ser atribuído à perda da ordem estrutural da argila⁽⁶⁾ como também ao grau de diluição da nanocarga empregada (1% de argila APO), que dificultaria a detecção do pico da argila através de difração de raios-X convencional (WAXS).

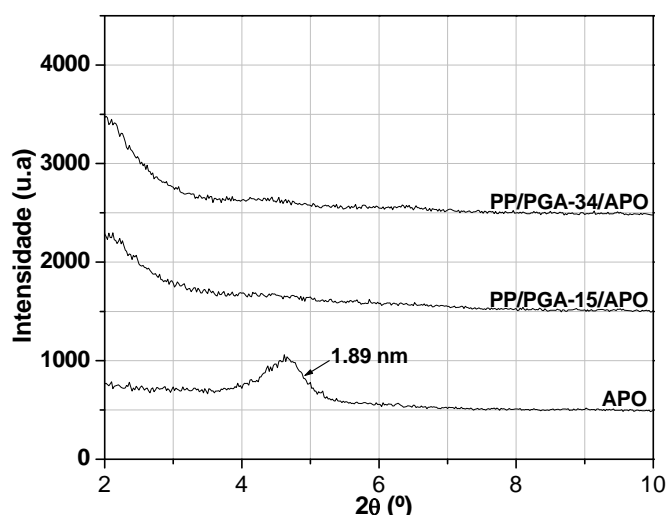


Figura 4 – Difratogramas da argila organofílica APO e dos filmes dos híbridos compatibilizados (15 e 34% de PP-g-MA) contendo 1% de argila APO.

3.2.2 Propriedades mecânicas dos filmes - resistência à tração

Os dados de resistência à tração dos filmes (Figura 5) mostram que a incorporação de apenas 1% em massa de argila purificada organofílica (APO) às matrizes PP/PGA-15 (15% em massa de PP-g-MA) e PP/PGA-34 (34% em massa de PP-g-MA), resultou em aumentos na resistência à tração de aproximadamente 46 e 10%, respectivamente. O melhoramento nas propriedades mecânicas se deve provavelmente a presença do PP-g-MA que promove a melhor dispersão da carga a nível nanométrico resultando em fortes interações carga/matriz.⁽²¹⁾

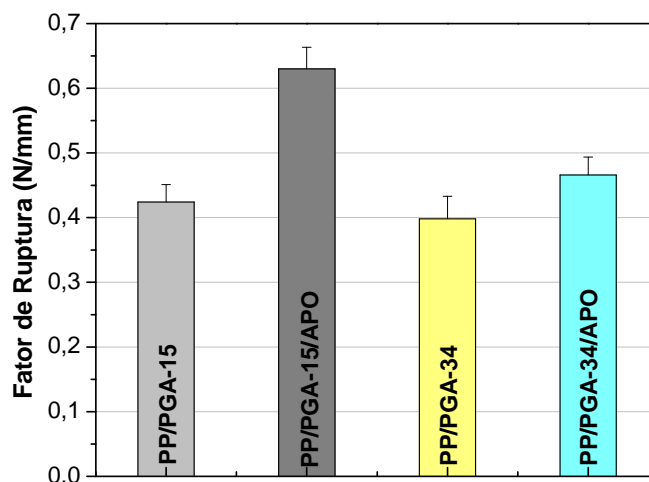


Figura 5 – Resistência à Tração dos filmes de PP compatibilizados (15 e 34% de PP-g-MA) com e sem argila.

3.3.3 Propriedades mecânicas dos filmes - resistência à perfuração

Na Figura 6 são apresentados os dados de resistência à perfuração dos filmes de PP/PGA contendo 15% e 34% em massa de PP-g-MA e dos filmes híbridos contendo argila organofílica APO. Os resultados corroboram com os anteriormente obtidos (Figura 5) e mostram mais uma vez que a incorporação de apenas 1% em massa da argila APO às matrizes PP/PGA-15 e PP/PGA-34 resultou em aumentos na resistência à perfuração de 11 e 7%, respectivamente. Estudos anteriores mostraram que em geral o estado de desordem dos silicatos em camadas é favorecido quando maiores teores de PP-g-AM são empregados resultando em melhores propriedades mecânicas.⁽²⁰⁾

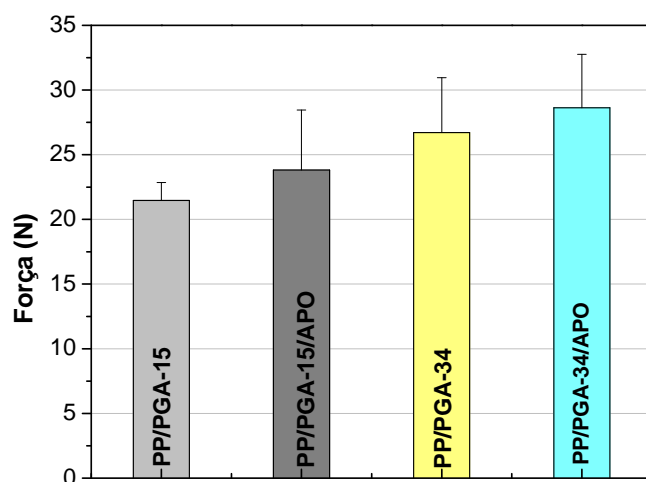


Figura 6 – Resistência à perfuração dos filmes de PP compatibilizados (15 e 34% de PP-g-MA) com e sem argila.

Tabela 1. Dados de Resistência à Perfuração dos Filmes

Amostra	F(N/mm)
PP/PGA -15	21,47
PP/PGA-15/APO	26,7
PP/PGA-34	23,81
PP/PGA- 34/APO	28,62

5 CONCLUSÃO

A incorporação de pequenas quantidades (1% em massa) de argilas organofílicas ao polipropileno (PP) compatibilizado com PP modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) resultou possivelmente na obtenção de estruturas mais desordenadas e no melhoramento das propriedades mecânicas dos filmes. De acordo com os estes resultados, há uma indicação de que filmes de nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila organofílica podem ser obtidos e são promissores para utilização futura no mercado de embalagens.

Agradecimentos

À Bentonit União Nordeste (BUN) pela doação da argila; Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda. pelo PP-g-MA; à Felinto pelo Polipropileno e colaboração nos ensaios realizados na empresa.

REFERÊNCIAS

- 1 UTRACKI, L. A. Clay –containing Polymeric Nanocomposites. Rapra Technology Limited, Uk, 2004.
- 2 MANZI-NSHUTI, C.; WILKIE, A. C. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n.1, p. 1803-1812, 2007.
- 3 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.
- 4 MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia São Paulo: Edgard Blücher. 1991.
- 5 MOURA, E. W. ; GRAMOLELLI JÚNIOR, F. Incorporação de biocida em polipropileno. *Revista Engenho, Jundiaí, São Paulo*, v.1; 2009.
- 6 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.
- 7 BENETTI, E. M.; CAUSIN, V.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; FERRARA, G.; FERRARO, A.; CONSALVI M.; FANTINEL, F. Morphological and structural characterization of polypropylene based Nanocomposites. *Polymer*, v.46, n.19, p. 8275–8285, 2005.
- 8 MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocompósitos. *Polymer*, v.46, p.10237–10245. 2005.
- 9 LEBARON, P. C, WANG, Z, PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocompósitos: an overview. *Applied Clay Science*; 15, p.11-29, 1999.
- 10 KOH, S.; DIXON, J. B. Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science*; 18, p. 111-122, 2001.



- 11 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 air. *Polymer Degradation and Stability*; 82, p. 133-140, 2003.
- 12 XU, W., LIANG, G., ZHAI, H., TANG, S., HANG, G., PAN, E., Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. *European Polymer Journal*; 39, p. 1467-1474, 2003.
- 13 CHRISOPOULOU, K.; ANASTASIADIS. Polyolefin/layered silicate nanocomposites with functional compatibilizers. *Eur. Polym J.* (2011), doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.028. *In Press*.
- 14 PHELPS G.W.; HARRIS AMER DL. Methylene blue surface area method to correlate with specific soil properties. *Ceram Soc Bull*, 47, p. 1146-50, 1968.
- 15 ARAÚJO, P. E. R.; ARAÚJO S.S., RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Poly (ethylene terephthalate)(PET)/layered silicate nanocomposites. Effect of bentonite purification on morphology/behavior relationship. *The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting*, 2007.
- 16 ARAUJO, P.E.R.; FERREIRA, K.R.M.; CANEDO, E.L.; CARVALHO, L.H.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2009.
- 17 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- 18 MACHADO, G.; DENARDIN, E. L. G.; KINAST, E. J.; GONÇALVES, M. C.; DE LUCA, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOS, D. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, 41, p. 129-138, 2005.
- 19 OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica. *Polímeros*, vol. 21, nº 1, p. 78-82, 2011
- 20 LERTWIMOLNUM, W., VERGES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, 46, p. 3462-3471, 2005.
- 21 GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, v.39, n.5, p. 945-950, 2003.