

FILMES DE NANOCOMPÓSITO PP/ARGILA ORGANOFÍLICA PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Arthur R. A. Araújo¹, Daniela L. A. C. S. Andrade², Wandemberg B. Mesquita³, Suédina M. L. Silva^{1*}

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais-UFCC
Aprígio Veloso, 882, 58429-900 Bodocongó, Campina Grande/PB - suedina@dema.ufcg.edu;

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos- UFCC

³Felinto Indústria e Comércio LTDA

Pequena quantidade de argilas organofílicas (1% em massa) foi incorporada ao polipropileno (PP) compatibilizado com anidrido maléico, pelo processo de intercalação por fusão, visando a preparação de filmes poliméricos para aplicação no setor de embalagens alimentícias. Os filmes planos preparados foram caracterizados por difração de raio-X e propriedades mecânicas. Os dados obtidos mostram que a incorporação da argila organofílica ao PP compatibilizado resultou na formação de filmes transparentes com morfologia intercalada altamente desordenada. As propriedades mecânicas dos filmes dos nanocompósitos foram superiores a da matriz polimérica pura. Com base nestes resultados fica evidenciado que os filmes de nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila organofílica, preparados neste estudo, podem ser promissores para o mercado de embalagens alimentícias e poderá, em um futuro próximo, ser usado como um novo produto por empresas do setor.

Palavras-chave: *filmes de nanocompósito, argila organofílica, polipropileno*

PP/clay nanocomposites films for food package

Small contents of organoclays (1 wt %) were incorporated to PP modified with maleic anhydride by melt intercalation, in order to prepare polymeric films for further applications in food package sector. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and mechanical properties. The data indicates that the incorporation of organoclay to PP results in transparent films with intercalated morphology and highly. The mechanical properties of nanocomposites films were superior from those pristine films. The results evidences that the PP/PP-g-MA/organoclay nanocomposite films, prepared in this study might be promissory to the food package market and, in short time, be used like a new product by industries of this sector.

Keywords: *nanocomposite films, organophilic clay, polypropylene*

Introdução

Nanocompósitos poliméricos, que são materiais em que a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. Devido a dispersão em escala nanométrica, a utilização de nanocargas pode resultar no melhoramento das propriedades do material ^[1]. O polipropileno é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos porque exibe uma combinação atrativa de propriedades físicas e mecânicas a baixo custo, além de uma extraordinária versatilidade em termos aplicações e reciclabilidade ^[2-4].

As bentonitas têm sido apontadas como cargas potenciais para a preparação de nanocompósitos poliméricos. Aspectos econômicos e ambientais estão entre as principais razões para tal interesse. Bentonitas, materiais de baixo custo e abundante em praticamente todo o continente, são rochas sedimentares constituídas de uma grande proporção de argilominerais

(esmectitas) tais como montmorilonita (geralmente > 80 %), beidelita, saponita, nontronita e hectorita. Um dos maiores problemas associados com o uso de bentonitas é que estes tipos de esmectitas geralmente contêm impurezas não esmectíticas, sendo que estas devem ser evitadas para garantir reprodutibilidade, sendo a purificação de bentonitas uma etapa muito importante na modificação de argilas para aplicações em nanocompósitos poliméricos [5].

Para aumentar a compatibilidade destas argilas com matrizes poliméricas hidrofóbicas, estas devem ser organofílicas. Geralmente, isto é feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais com cátion surfactantes do tipo alquilamônio, alquilfosfônio, imidazólio [6]. Em se tratando de polímeros apolares, como é o caso do PP, um agente compatibilizante se faz necessário para melhorar a dispersão da argila na matriz. Dentre os compatibilizantes já estudados o polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) tem sido o mais eficaz [7-8].

Embora um grande número de estudos sobre nanocompósitos PP/argila tenha sido realizado, as propriedades dos mesmos são altamente dependentes do tipo de argila organofílica empregada. Com base nisto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação de diferentes tipos de argilas na preparação e propriedades de filmes de nanocompósitos para aplicação no setor de embalagens alimentícias.

Experimental

Materiais

Polipropileno isotático (PP) (índice de fluidez de 7,5 g/10 min - 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 usado como matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos. De acordo com a informação do fornecedor, este polímero é aditivado indicado para filme convencional e especialmente desenvolvido para extrusão por matriz plana. Algumas propriedades dos filmes, conforme informações do fabricante estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de filme de PP H401.

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Resistência à tração (DM/DT)	D-882	MPa	22/22
Alongamento no escoamento (DM/DT)	D-882	%	15/12
Brilho 45°	D-2457	%	94
Temperatura Inicial de Selagem	Método Braskem	°C	116

Fonte: www.braskem.com.br.

Polipropileno modificado com anidrido maleíco (PP-g-MA), com quantidade de anidrido maleíco de 1% em massa foi usado como compatibilizante para o sistema PP/argila organofílica. Este produto, 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) foi fornecido pela Crompton Corporation/USA.

Na preparação dos nanocompósitos foram utilizados os seguintes silicatos em camadas (argilas esmectitas): a argila sódica comercial Argel 35, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB (tamanho médio de partículas ≤ 0,074 mm) com capacidade de troca de cátions (CTC) de 95 meq/100g, na forma pura (AN) e depois de purificada (AP) de acordo com procedimento reportado previamente ^[9]. Para fins de comparação a montmorilonita sódica comercial, denominada Cloisite Na⁺ (CL), fornecida pela Southern Clay Products, Gonzales/Texas/EUA que de acordo com as informações do fornecedor, tem uma capacidade de troca de cátions de 90 meq/100g de argila, foi também utilizada.

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

Preparação das Argilas Organofílicas

As bentonitas natural e purificada (AN e AP) e a montmorilonita comercial (CL) 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 ^[10]. 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 ANOC, APOC e CLOC.

Preparação dos Nanocompósitos

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 e 15% 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 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.

Caracterização

Os silicatos em camadas não modificados e modificados organicamente foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

Os filmes do polímero puro e de PP/PP-g-MA/argila organofílica foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e propriedades mecânicas.

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de discos prensados de KBr/argila.

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios-X 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 °/min. As análises de difração de raios-X foram conduzidas para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas nas formas puras e nos nanocompósitos à base de PP.

Propriedades Mecânicas dos Filmes

Os filmes do polímero puro e dos híbridos contendo as argilas ANOC, APOC e CLOC e o compatibilizante PP-g-MA, foram testados visando avaliar a resistência à tração dos filmes sem e com termosoldagem, bem como a resistência à perfuração. Para ambos os ensaios de tração foram obtidos corpos de prova com comprimento de 25 cm, largura de 5 cm e espessura na faixa de 25 a 45 μ m, de acordo com a norma ASTM D882. A condição da termosoldagem foi: temperatura de 140°C, tempo de 0,7 s e pressão de 58.0152 psi. Para os ensaios de perfuração utilizaram-se corpos de prova com diâmetro de 12 cm e espessura na faixa de 25 a 45 μ m. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM F1306. Todos os ensaios foram realizados empregando máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de 50 mm/min. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de 23°C. Uma média de seis corpos de prova de cada composição foi ensaiada.

Resultados e Discussão

As análises de DRX (Figura 1) das bentonitas AN e AP confirmam que a montmorilonita é o principal constituinte das mesmas. Os difratogramas mostram que caulinita (C) e quartzo (Q) estão presentes na bentonita AN como minerais acessórios. Entretanto, os picos de caulinita estão

ausentes na bentonita AP, indicando que a purificação da bentonita resultou não só na remoção de matéria orgânica, mas também na remoção de caulinita. Os dados de DRX evidenciam também que a estrutura da bentonita praticamente não foi modificada pelo procedimento de purificação adotado. A distância interplanar basal foi praticamente à mesma para as bentonitas AN e AP, 1,34 nm ($2\theta = 6,54^\circ$) e 1,56 nm ($2\theta = 6,40^\circ$), respectivamente.

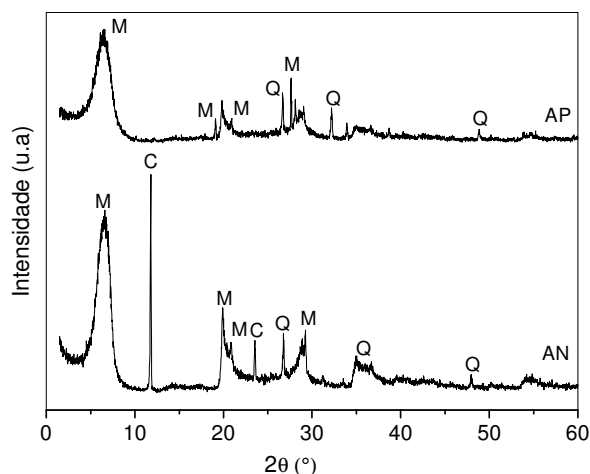


Figura 1 - Difratogramas das bentonitas: natural (AN) e purificada (AP).

Várias técnicas podem ser usadas no estudo das interações entre bentonitas e intercalantes orgânicos. Nesta pesquisa, a natureza organofílica dos silicatos foi avaliada por FTIR e DRX. Os espectros de FTIR do sal orgânico Cetremide (CT) e dos silicatos AN, ANOC, AP, APOC, CL e CLOC são apresentados na Figura 2. Todas as amostras dos silicatos mostram bandas em aproximadamente 3621 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento estrutural hidroxílico próprio da argila e, em aproximadamente 3448 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida na esmectita. O Cetremide, usado na organofilização das bentonitas AN e AP, apresenta duas bandas intensas em 2919 e 2851 cm^{-1} , correspondentes, respectivamente, aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo CH_2 e, uma banda em 1480 cm^{-1} caracterizada pela deformação assimétrica do grupo C-H [15-16]. O surgimento destas bandas nos espectros das bentonitas ANOC e APOC é, portanto, uma indicação da presença do sal orgânico nestas argilas. Comparando os espectros das bentonitas ANOC e APOC com o espectro da argila comercial organofílica (CLOC), pode-se observar que os mesmos são muito semelhantes, evidenciado que o processo de organofilização adotado neste estudo foi eficiente na preparação de argilas organofílicas. Conforme esperado, a posição e forma das bandas a 1032, 518 e 464 cm^{-1} , atribuídas como vibrações de estiramento Si-O; vibrações angulares Si-O-Al (Al octaedral) e Si-O-Si não variaram com o processo de organofilização da argila, pois este processo modifica apenas a

natureza da superfície da camada (tornando-a organofílica) e a distância interplanar basal (aumentando com a presença do surfactante), sem que a estrutura da argila seja alterada [11-14].

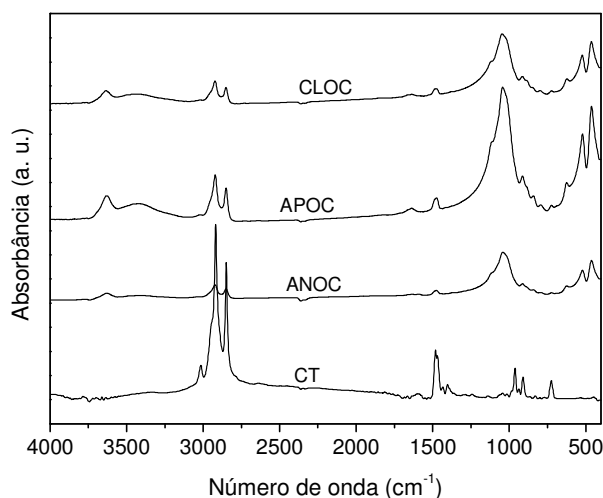


Figura 2 - Espectros no infravermelho: sal quaternário Cetremide (CT), bentonita natural organofilizada (ANOC), bentonita purificada organofilizada (APOC) e argila organofílica comercial (CLOC).

Os difratogramas das bentonitas AN, ANOC, AP, APOC, CL e CLOC são apresentados na Figura 3. Os dados mostram que a distância interplanar basal (espaçamento basal d_{001}), das bentonitas AN e AP, aumentou depois que estas bentonitas foram organofilizadas com o sal quaternário de amônio Cetremide (Figura 3). Estes aumentos nos espaçamentos interlamelares, de aproximadamente 0,47 e 0,35 nm (ou 35 e 22 %) para ANOC e APOC, respectivamente, confirmam a intercalação do cátion quaternário de amônio entre as galerias das bentonitas e, portanto, a preparação de argilas organofílicas. Mostram também (Figura 3) que a distância interplanar basal da argila organofílica comercial (CLOC) é superior a das bentonitas organofílicas ANO e APO. Vários fatores podem ter contribuído para a maior distância interplanar basal da argila organofílica CLOC. O tipo de argila, tipo de surfactante, condições de organofilização, etc. Embora as explicações acima possam ser válidas para justificar a maior distância interplanar basal da argila organofílica comercial, é importante ressaltar que nenhuma das condições empregadas no processo de organofilização da CLOC, fatores estes que podem influenciar consideravelmente no modelo de distribuição dos cátions orgânicos nas galerias da argila, são do nosso conhecimento.

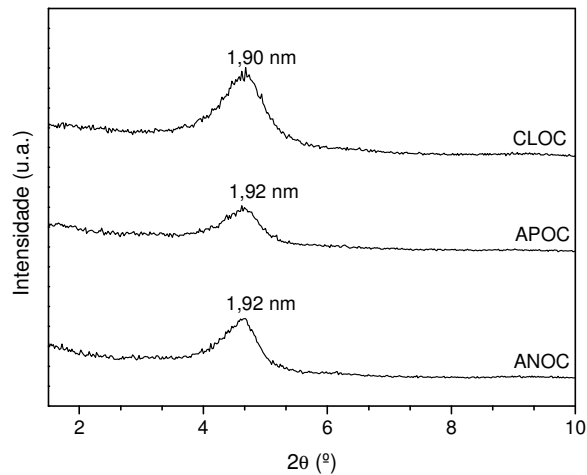


Figura 3 - Difratomogramas das bentonitas: natural, purificada e comercial organofilizadas (ANOC, APOC e CLOC).

Os dados de DRX dos polímeros puros e dos híbridos contendo as argilas organofílicas ANOC, APOC e CLOC e compatibilizados com PP-g-MA estão apresentados na Figura 4. A incorporação das argilas organofílicas ao polímero PP/PP-g-MA resultou na formação de nanocompósitos, contudo quando a ANOC foi incorporada ao polímero, nanocompósito do tipo intercalado altamente desordenado parece ter sido formado, visto que um pico, embora muito discreto, na faixa de $2,1^\circ$ (correspondendo a uma distância interplanar basal de 4,2 nm) é visto neste espectro. Por outro lado, a incorporação da APOC e CLOC resultou na ausência de pico (ombro) sugerindo a formação de um nanocompósito predominantemente esfoliado. As propriedades óticas dos filmes dos nanocompósitos aparentemente são as mesmas apresentadas pelo polímero puro (Figura 5).

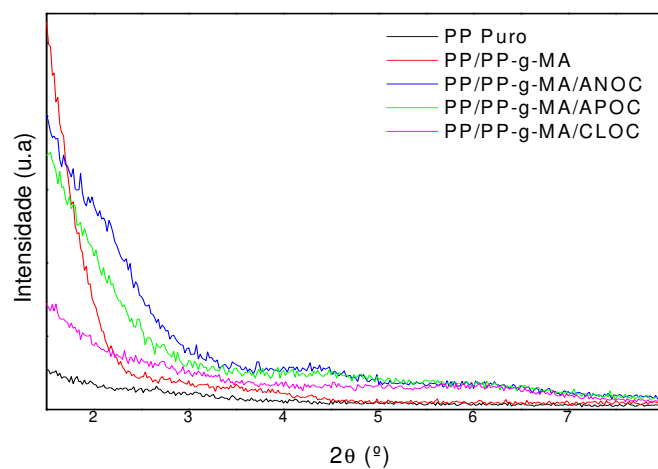


Figura 4 - Difratomogramas dos híbridos contendo as argilas organofílicas e compatibilizados com PP-g-MA.

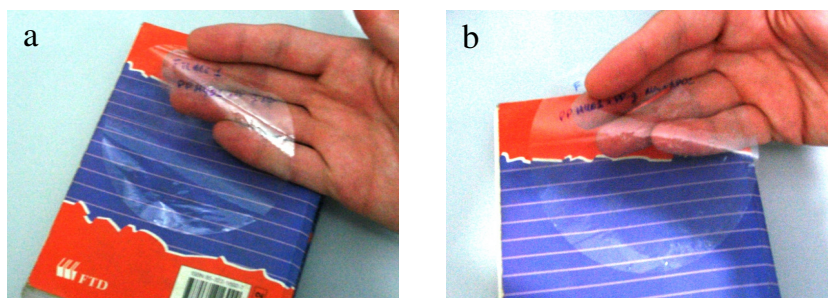


Figura 5 - Fotografias de filmes da matriz polimérica pura (a) PP compatibilizado com anidrido maléico (PP/PP-g-MA) e do nanocompósito (b) PP/PP-g-MA/argila organofílica.

Na Figura 6 observam-se os dados de fator de ruptura (Força/Largura) para os filmes de PP puro, PP compatibilizado com PP-g-MA sem e com argila, PP/PP-g-MA e PP/PP-g-MA/ANOC, PP/PP-g-MA/APOC e PP/PP-g-MA/CLOC, respectivamente. De acordo com a norma da ASTM D 882 é calculado dividindo-se a carga máxima pela largura mínima original da amostra. É comum se reportar dados de fator de ruptura para filmes finos (0,13 mm ou menos) para o qual a carga de ruptura pode não ser proporcional à área da secção transversal e cuja espessura pode ser difícil de determinar com precisão. Além do mais, filmes que estão sob efeito laminar devido a orientação, efeito de superfície, não uniformidade na cristalinidade e etc, têm propriedades tênsis desproporcionais a área da secção transversal.

A incorporação do compatibilizante ao PP puro resultou em uma diminuição do fator de ruptura das amostras termossoldadas. Contudo, aumentos nesta propriedade ocorreram com a adição das argilas organofílicas, especialmente quando ANOC foi adicionada.

A adição do compatibilizante ao PP puro apresentou mudanças significativas do fator de ruptura das amostras sem termossoldagem. A incorporação de apenas 1% em massa das argilas organofílicas ANOC, APOC e CLOC à matriz PP/PP-g-MA, contribuiu para aumentos na resistência à tração. Isto indica que a preparação de nanocompósitos poliméricos pode resultar na fabricação de filmes mais competitivos para o mercado de embalagens.

A Figura 6 também mostra a resistência à perfuração dos filmes de PP puro, PP compatibilizado com PP-g-MA sem e com argila, PP/PP-g-MA e PP/PP-g-MA/ANOC, PP/PP-g-MA/APOC e PP/PP-g-MA/CLOC, respectivamente.

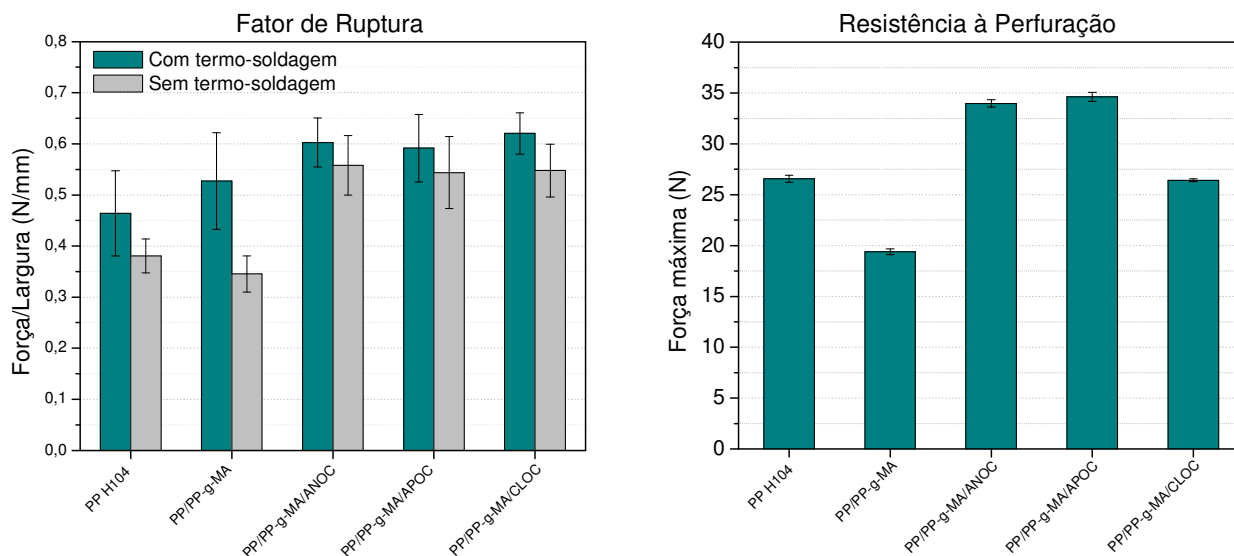


Figura 6 – Fator de ruptura e força máxima de perfuração dos filmes.

A força máxima para perfuração do filme de PP foi reduzida com a adição do PP-g-MA. As razões para tal comportamento podem ser: heterogeneidade da mistura PP/PP-g-MA, dado o pequeno tempo de residência empregado no processamento dos filmes e a menor massa molar do PP-g-MA. Da mesma forma que foi observada para o fator de ruptura (Figura 6), a incorporação de 1% em massa das argilas organofílicas ANOC, APOC e CLOC à matriz PP/PP-g-MA, contribuiu para aumentos na força máxima de resistência a perfuração dos filmes. Isto indica, mais uma vez que, as argilas organofílicas podem ser aditivos promissores na preparação de filmes a base de PP com propriedades superiores ao do polímero puro. As medidas de propriedade de barreira a oxigênio e a vapor d'água estão sendo conduzidas e serão apresentadas em uma próxima publicação.

Conclusões

A incorporação de pequenas quantidades (1% em massa) de argilas organofílicas ao polipropileno (PP) compatibilizado com anidrido maléico resultou na formação de nanocompósitos intercalados altamente desordenados e com aumentos consideráveis nas propriedades mecânicas. De acordo com os resultados preliminares deste estudo, há uma indicação de que os filmes de nanocompósitos PP/PP-g-MA/argila organofílica podem ser promissores para o mercado de embalagens alimentícias e poderá, em um futuro próximo, ser usado como um novo produto por empresas do setor.

Agradecimentos

À Bentonit União Nordeste (BUN) pela doação das argilas; à Crompton Corporation/USA pelo PP-g-MA; à Felinto pelo PPH401 e colaboração nos ensaios realizados na empresa. Ao IEL/BITEC na forma de auxílio financeiro (Projeto CNPq 182063/2008-9) e ao CNPq pelo apoio financeiro à Suédina M. L. Silva (PQ).

Referências Bibliográficas

1. C. Saujanya; S. Radhakrishnan. *Polymer*. 2001, 42, 6723.
2. V.V. Ray; A.K.Banthia; C.Schick *Polymer*,2007,48,2404.
3. D.L.A.C.S. Andrade, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
4. R. Nowacki; B. Monasse; E. Piorkowska; A. Galeski; J.M. Haudin *Polymer* 2004, 45, 4877.
5. Utracki, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. *Crewe: RAPRA v. 1*, p. 73-96, 2004.
6. Santos, P. S., *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo 1975; Vol. 1.
7. R. Nowacki; B. Monasse; E. Piorkowska; A. Galeski; J.M. Haudin *Polymer* 2004, 45, 4877.
8. A. Tidjani; O. Wald; M. Pohl; M. P. Hentschel; B. Schartel *Polymer Degrad. Stab.* 2003,82,133.
9. P. E. R. Araujo; S. S. Araújo; C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, 2007.
10. P. E. R. Araujo; K. R. M. Ferreira, E. L. Canedo, L. H. Carvalho, C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva, *Polym. Eng. Sci.* (2009) In Press.
11. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and Raman and spectroscopy*, 3a. edição. New York: Academic Press, 1990.
12. Sammon, C. a.; Yarwood, J.; Everall, N. An FTIR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, p. 149-158, 2000.
13. Hongping, H.; Ray, F. L.; Jianxi, Z.; Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 60, p. 2853-2859, 2004.
14. Xue, W.; Hongping, H.; Zhu, J.; Yuan, P. FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 67, p. 1030–1036, 2007.
15. Madejová, J. FTIR: techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, p.1-10, 2003.
16. Cervantes-UC; Cauich–Rodríguez, J. M.; Vázquez-Torres, H.; Garfias-Mesías, L. F.; Paul, D. R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA - FTIR. *Thermochimica Acta*. v. 457, p. 92-102, 2007.