



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

EFEITOS DA ADIÇÃO DE SILICATOS LAMELARES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FLEXÍVEIS DE COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO

Renato B. Godoy (M)^{1*}, Boniface Tiimob (D)², Vijaya K. Rangari², Francisco R. Valenzuela-Díaz³, Esperidiana A. B. Moura¹

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. L. Prestes, 2242, CEP: 05508-000, São Paulo, Brasil, *renato.bgodoy@gmail.com

2 - Department of Materials Science and Engineering, Tuskegee University, Tuskegee, AL, 36088, USA

3 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello de Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030

Resumo: Neste trabalho os efeitos da adição de silicatos lamelares, não comerciais provenientes da região nordeste do Brasil, nas propriedades mecânicas de filmes flexíveis de copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) foram estudados. Compósitos contendo EVOH e uma porcentagem em massa (1-3 %) dos silicatos lamelares denominados argila Verde Clara e argila Branca de Cubati foram preparados por extrusão utilizando-se uma extrusora dupla rosca corrotante e interpenetrante. Posteriormente, o material extrudado foi granulado e adicionado a uma extrusora balão de laboratório para a obtenção das amostras de filmes flexíveis. As amostras de filmes flexíveis foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e difração de raios X (DRX) e a correlação entre as suas propriedades foram avaliadas. Os silicatos lamelares foram caracterizados por difração de raios X e capacidade de troca de cátions (CTC).

Palavras-chave: Nanocompósitos; EVOH; argila; filmes flexíveis.

Effects of layered silicates addition on mechanical properties of ethylene–vinyl alcohol copolymer flexible films

Abstract: In this study, the effects of non-commercial layered silicates, from the northeast Brazil region, on mechanical properties of ethylene–vinyl alcohol copolymer (EVOH) flexible films were studied. Composites containing EVOH and layered silicates known as Green clay and Light Cream Cubati clay (1-3 %, wt.) were prepared by extrusion using a co-rotating twin-screw extruder. Subsequently, the extruded material was granulated and fed into an extrusion blow molding (laboratory line), and films samples were obtained. Samples of flexible films were characterized by tensile test and X-ray diffraction (XRD) and the correlation between their properties were evaluated. The layered silicates were characterized by X-ray diffraction and cation exchange capacity (CEC).

Keywords: Nanocomposites; EVOH; Clay; Flexible films.

Introdução

Embalagens plásticas flexíveis, por definição, são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 micras. Um importante requisito na seleção de embalagens flexíveis para alimentos é a propriedade de barreira do material, para manter o alimento fresco e crocante, a embalagem deve prover barreira à umidade, por outro lado, a rancidez do alimento pode ser minimizada pelo uso de materiais de embalagem que tenham uma boa barreira ao oxigênio e à luz. [1]. O copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) é uma família de materiais semicristalinos, com excelentes propriedades de barreira a gases, especialmente ao oxigênio, solventes e aromas e boa resistência química. O EVOH é hidrofílico e portanto, atrai moléculas de água e a presença de água por sua vez diminui a sua temperatura de transição vítrea e assim acaba por reduzir drasticamente as propriedades de barreira ao oxigênio do material. Por essa razão, o EVOH é usualmente incorporado em estruturas de embalagens como uma camada

intermediária da co-extrusão, revestido por poliolefinas ou outros polímeros com boa barreira ao vapor d'água. [2]. Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formada por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas (< 100 nm), tais como os silicatos lamelares e outros minerais, dispersos dentro de uma matriz polimérica. Os materiais nanocompósitos têm vasta aplicação industrial devido à grande vantagem de sua utilização, uma vez que é necessária uma menor quantidade de carga, para atingir um bom resultado em relação aos materiais compósitos tradicionais apresentando assim melhores propriedades de barreira, diminuição de espessura e de peso, em relação aos mesmos[3]. Os nanocompósitos representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais, uma vez que a adição de níveis mínimos (< 10 %) de nanopartículas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e a estabilidade dimensional dos materiais [4]. As argilas do tipo bentonita são constituídas por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, composto por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas. Devido as argilas bentonitas apresentarem grande superfície de contato e ainda alta capacidade de troca de cátions, são os minerais de maior interesse e uso industrial, embora sua aplicação dependa da sua natureza e das propriedades do argilomineral (ou argilominerais), que é o componente essencial dessa argila [5]. A alta área de contato verificada na argila é devido a sua capacidade de apresentar escala nanométrica, podendo ser chamada de nanoargila [6].

O objetivo do presente trabalho é estudar os efeitos da adição de silicatos lamelares, não comerciais provenientes da região nordeste do Brasil, nas propriedades de filmes flexíveis de copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH).

Experimental

Materiais – Os materiais utilizados foram EVOH contendo 32 mol % de etileno (grade comercial, fabricado por EVAL Company of America), argilas Branca de Cubati e Verde Clara, provenientes da região nordeste do Brasil, cidades de Boa Vista e Cubati, na Paraíba, respectivamente, sal quaternário de amônio da empresa Polytechno, e carbonato de sódio da Merck.

Modificação das Argilas: As argilas Branca de Cubati e Verde Clara proveniente do município de Cubati, e Boa Vista, PB, respectivamente, foram modificadas organicamente pela reação de troca catiônica com a adição de sal quaternário de amônio de acordo com metodologia desenvolvida por Valenzuela Díaz [7].

Preparação dos Nanocompósitos e Filmes Flexíveis: Os nanocompósitos foram preparados pela incorporação das nanoargilas na resina de EVOH por meio do processo de extrusão, utilizando-se uma extrusora dupla rosca corrotante e interpenetrante com 6 zonas de aquecimento, modelo Haake Rheomex P332 extruder. Incorporações de 1 e 3 % em massa de nanoargila foram realizadas. O perfil de temperatura da extrusão foi 80-130°C e a velocidade rotacional foi de 70 rpm. O material extrudado foi granulado e alimentado a uma mini extrusora balão de laboratório para a obtenção das amostras de filmes flexíveis.

Caracterizações: Difração de Raios X (DRX): Os ensaios de difração de raios-X das amostras de argila, e dos filmes flexíveis foram realizados utilizando um difratômetro de raios-X Philips XPERT-MPD, CuK α radiation, $\lambda = 1.5406$ Å, com 40 kV e 20 mA). Para este procedimento utilizou-se o ângulo de difração (2θ) medidas de 2° a 20°. A capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas foi determinada pelo método de acetato de amônio [8].

Ensaio de Tração: Estes ensaios foram realizados utilizando uma máquina universal de ensaios (INSTRON), de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 882-91 [9].

Resultados e Discussão

Caracterização das Argilas

DRX: Argilas modificadas e não modificadas: As Figuras 1 e 2 apresentam os espectros de difração de raios X para a argila Verde Clara modificada e não modificada (Fig. 1) e para a argila Branca de

Cubati (Fig.2). Pode-se observar, nos difratogramas apresentados em ambas as figuras um deslocamento para a esquerda dos picos para as argilas modificadas. Os deslocamentos observados nestas figuras sugerem um aumento na distância entre as lamelas das argilas após a modificação.

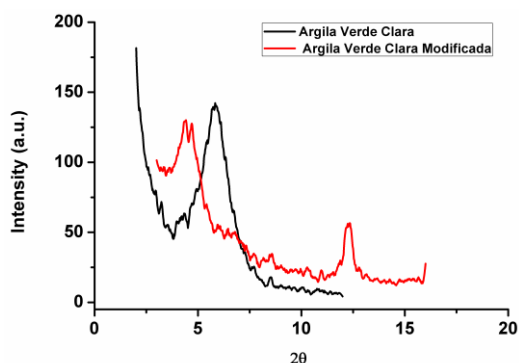


Figura 1. Espectros de raio X da argila Verde Clara

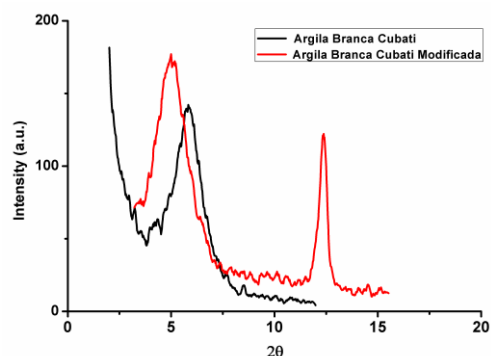


Figura 2. Espectros de raio X da argila Branca de Cubati

As distâncias interlamelares das argilas modificadas e não modificadas foram calculadas através da Lei de Bragg (Eq.1) [10].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq.1})$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração.

Os resultados dos cálculos da distância interlamelar para argila verde clara mostraram uma distância interlamelar $d = 1,82$ nm para a argila modificada e $d = 1,48$ nm para a argila não modificada (Fig.1). Para a argila Branca de Cubati não modificada a distância interlamelar foi $d = 1,41$ nm e para argila modificada foi $d = 1,79$ nm (Fig.2). Estes resultados confirmam a intercalação do sal quaternário de amônio entre as lamelas das argilas.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC): O resultado da determinação da CTC para a argila Verde Clara mostrou um valor de 37 meq/100g e para a argila Branca de Cubati o valor foi de 49 meq/100g.

Caracterização dos Filmes Flexíveis

DRX dos filmes flexíveis: Os espectros de difração de raios X dos compósitos de EVOH com argila Verde Clara e EVOH com argila Branca de Cubati são mostrados nas Figuras 3 e 4 respectivamente. Em ambas as figuras não foram observados os picos correspondentes as argilas modificadas. Na fig. 3 por exemplo, não foi observado qualquer pico no intervalo de $2\theta = 4,95^\circ$ referente a distância interplanar da argila Verde Clara modificada que é $d = 1,82$ nm. Com relação ao espectro de DRX do compósito EVOH/Argila Branca de Cubati, Fig.4 no intervalo de $2\theta = 5,13^\circ$ referente a distância interplanar da Branca de Cubati modificada ($d = 1,79$ nm) também não foi observado. Estes resultados sugerem que as moléculas de EVOH entraram entre as lamelas das argilas levando a formação de nanocompósitos intercalados. Estes resultados poderão ser confirmados posteriormente por meio de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão.

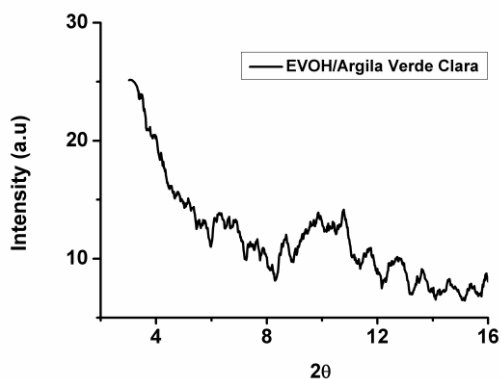


Figura 3. Espectro de raio X do compósito EVOH/Argila Verde Clara

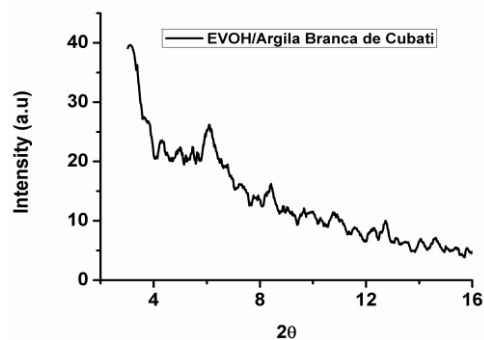


Figura 4. Espectro de raio X do compósito EVOH/Argila Branca de Cubati

Ensaio mecânico de tração: A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de tração dos filmes flexíveis de EVOH e seus Compósitos. Como pode-se observar nesta tabela a adição de ambas as argilas no EVOH levou a um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração no ponto de ruptura original do EVOH, mantendo a porcentagem de alongação na ruptura original do material o que é muito importante para a aplicação final. Surpreendentemente a adição de apenas 1 % de argila verde clara no EVOH levou a um ganho da ordem de 100 % em resistência à tração e módulo de elasticidade original. Este resultado sugere uma melhor dispersão da argila na matriz e uma melhor intercalação das moléculas do EVOH entre as lamelas da argila.

Tabela 1: Resultados dos ensaios mecânicos de tração dos filmes flexíveis de EVOH e dos seus Compósitos

Materiais	Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)	Elongação no ponto de ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
EVOH Puro	45,8 ± 1,2	21 ± 0,0	21,7 ± 1,9
EVOH/Branca Cubati (1 %) (*)	51,1 ± 2,3	20 ± 0,1	26,2 ± 1,8
EVOH/Branca Cubati (3 %) (*)	59,1 ± 1,1	20 ± 0,5	29,7 ± 1,1
EVOH/Verde Clara (1 %) (*)	100 ± 1,0	20 ± 0,7	50 ± 2,0
EVOH/Verde Clara (3 %) (*)	57 ± 0,4	27 ± 0,5	30 ± 2,0

(*) porcentagem em massa

Conclusões

Os resultados dos ensaios de DRX mostraram a expansão das argilas pela adição de sal quaternário de amônio. Os resultados mecânicos de tração mostraram ganhos importantes na resistência à tração no ponto de ruptura e no módulo elástico dos filmes flexíveis preparados com os compósitos EVOH/Argila, tanto para a argila Verde Clara quanto para a Branca de Cubati, sem perdas na porcentagem de alongação na ruptura. Os melhores ganhos na resistência à tração e no módulo de elasticidade foram observados para a adição de apenas 1 % de argila verde clara. Estes resultados sugerem que a metodologia utilizada para a modificação das argilas, bem como para a preparação dos nanocompósitos levou a uma boa dispersão da argila na matriz e a intercalação das moléculas do EVOH entre as lamelas da argila, principalmente para o processamento contendo 1 % de argila verde clara. Em conclusão, este estudo levou, provavelmente, a formação de um nanocompósito esfoliado e intercalado e portanto a obtenção de filmes flexíveis com propriedades mecânicas superiores àquelas dos filmes flexíveis de EVOH.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), à Universidade do Estado do Amazonas (UEA), à Tuskegee University, FAPESP, AIEA e US-National Science Foundation NSF-CREST#1137681 pelo suporte para a realização deste trabalho.

Referências

1. ABIEF - Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis. Disponível em <http://www.abief.com.br/noticias.php>, fevereiro de 2014.
2. C. I. G. L Sarantópoulos; M. L Oliveira; L. Coltrol; A. R. M Vercelino; G. E. E Corrêa. Campinas: CETAL/ITAL, 2002.
3. A. Olad Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites.,. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymerclay-nanocomposites>. Acesso em 23/12/2013. 2011
4. R Barbosa; E. M Araújo; T. J. A Melo; E.N Ito; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 104-112, 2007
5. F. R Valenzuela-Diaz, Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1994
6. T. H. C. Silva, Bentonita. Sumário Mineral DNPM; Acesso em 28/11/2013. 2012
7. P. Salerno; S. Mendioroz. Applied Clay Science, 22, Vol. 22, 2002
8. Salerno, P. and Mendioroz, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. Applied Clay Science, 22, 2002; Vol. 22, issue 3:115-123
9. American Society for Testing and Materials - ASTM, Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D 882-91, ASTM (1996).
10. L.E. Alexander; H.P. Klug; X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material New York Wiley. 1974