



PIBIC/CNPq/UFCCG-2009

## PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS NA FORMA DE FILMES

Nayfson Araújo de Azevedo<sup>(1)</sup>, Tatianny Soares Alves<sup>(2)</sup>, Eduardo Luis Canedo<sup>(3)</sup>, Laura H. de Carvalho<sup>(4)</sup>

### RESUMO

Este trabalho trata do o efeito da incorporação de uma argila bentonita nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes poliolefinicos. Uma argila bentonita sódica foi adicionada a três matrizes poliméricas olefinicas (PP, PEBD e PEAD) em teor de 1% em massa. Filmes foram preparados por extrusão monorosca com matriz plana operando com o perfil de velocidade e temperatura adequado para cada uma das matrizes. O efeito da adição da carga nanoparticulada nas propriedades tênses e de barreira ao vapor de água dos filmes foi investigado. Os ensaios conduzidos em ambiente com temperatura e umidade controladas. As propriedades tênses dos filmes polímeros olefinicos foram pouco afetadas (alongamento na ruptura) ou mesmo reduzidas (resistência à tração) com a incorporação da argila natural, o que foi atribuído à má adesão interfacial carga/matriz. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes investigados aumentou na ordem PP < PEAD < PEBD. A incorporação da argila natural a estes filmes provocou aumento em suas permeabilidades

**Palavras-chave:** permeabilidade, filmes planos, nanocompósitos

### ABSTRACT

This work deals with mechanical and barrier properties of polyolefin films. Sodium bentonite (1%) was added to three polyolefin matrices (PP, HDPE and LDPE) and films prepared by single screw extrusion with a flat die. The extruder was operated under appropriate conditions for each of the matrices. The influence of bentonite addition on the tensile and water vapour permeability of these films was investigated. Tests were conducted under controlled humidity and temperature. Tensile properties of polymer films were hardly affected (elongation at break) or reduced (tensile strength) by bentonite incorporation, which was attributed to poor polymer/filler interfacial adhesion. Water vapor permeability of the films investigated increased in the order PP < HDPE < LDPE. Bentonite addition led to increased film permeability.

**Keywords:** permeability, polymer films, nanocomposites

---

<sup>1</sup> Aluno de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCCG, Campina Grande, PB. E-mail: [nayfson@hotmail.com](mailto:nayfson@hotmail.com)

<sup>2</sup> Engenheira de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCCG, Campina Grande, PB. E-mail: [tsaeng3@yahoo.com.br](mailto:tsaeng3@yahoo.com.br);

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCCG, Campina Grande, PB. E-mail: [ecanedo2004@yahoo.com](mailto:ecanedo2004@yahoo.com)

<sup>3</sup> Química industrial, Profª. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCCG, Campina Grande, PB. E-mail: [laura@dema.ufcg.edu.br](mailto:laura@dema.ufcg.edu.br)

## 1. INTRODUÇÃO

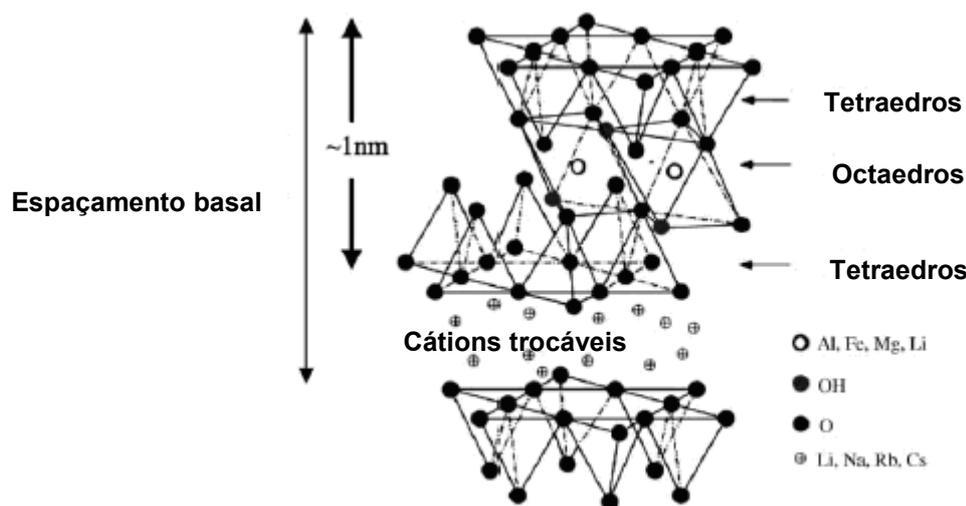
Nanocompósitos compreendem uma classe relativamente nova de materiais híbridos onde a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Quando a matriz é um polímero, estes são denominados “Nanocompósitos Poliméricos”. Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais na medida em que cargas são adicionadas às matrizes para obter propriedades não disponíveis em polímeros não carregados. Uma das grandes vantagens dos nanocompósitos poliméricos é a obtenção de sistemas com propriedades elevadas e comparáveis às de compósitos convencionais, em baixos teores de carga (1-5%).

Para que isto seja possível, as cargas nos nanocompósitos devem estar dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica (Morgan e Harris, 2003). Para que a interação ocorra nesta escala, sobretudo em sistemas baseados em polímeros apolares, é necessário que a carga seja modificada quimicamente de modo que suas superfícies tornem-se hidrofóbicas e, portanto, mais compatíveis com a maioria das matrizes poliméricas (Andrade, 2003). Dentre os silicatos em camadas a montmorilonita tem sido a mais empregada na preparação de nanocompósitos poliméricos. A grande utilização dessa argila se deve não só à sua grande abundância e baixo custo mas, principalmente, à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas.

Normalmente, quando o objetivo é elevar propriedades mecânicas e de barreira, são usadas partículas anisométricas, especialmente as lamelares. Para obter aumentos na resistência e rigidez do produto, as cargas fibrilares são preferidas e, quando se deseja melhorias em propriedades funcionais, tais como as óticas e a condutividade elétrica, partículas esféricas e outras são utilizadas (Utracki, 2004).

Neste estudo, uma bentonita sódica local foi caracterizada, purificada e organofílica. Posteriormente, a argila natural foi incorporada ao polipropileno (PP), ao polietileno de baixa densidade (PEBD) e ao polietileno de alta densidade (PEAD) utilizando um reômetro de toque Haake, empregando um teor de 1% em massa de argila e filmes planos foram preparados por extrusão mono-rosca em equipamento dotado de matriz plana e rolos resfriados. As propriedades de mecânicas e de barreira destes filmes foram determinadas. A seguir, faz-se uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados neste estudo.

**Argilas. Silicatos em Camadas.** Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são denominados argilominerais, ou seja, compostos a base de silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênios e hidroxilas (SANTOS, 1989). Uma forma de classificar as argilas está relacionada com o tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se for um cátion divalente, como o  $Mg^{2+}$ , todos os sítios octaédricos estão ocupados e a argila é classificada como sendo trioctaédrica. Quando os cátions são trivalentes como o  $Al^{3+}$ , somente 2/3 dos sítios estão ocupados e as argilas são classificadas como dioctaédrica (SANTOS, 1989; NEUMANN *et al.*, 2000; FILHO, 2005). A nomenclatura para os tipos de camadas expressa da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1, contém duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna, FIGURA 1.1 (SANTOS, 1989; NEUMANN *et al.*, 2000). As substituições de íons do tipo  $Si^{4+}$  das folhas tetraédricas por cátions de  $Al^{3+}$ , ou de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  nas folhas octaédricas, são substituições tipicamente isomórficas pelo fato de não causarem distorções na estrutura da lamela. Ou seja, os íons envolvidos no processo de substituição apresentam-se em tamanhos similares. Estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas da argila sendo responsáveis por algumas das propriedades interessantes das argilas. A quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica do argilomineral. A CTC das argilas tipo montmorilonitas está entre 80 e 150 meq/100 g de argila (SANTOS, 1989). Uma outra característica importante das argilas segundo Santos está relacionada ao processo pelo qual a distância interlamelar,  $d_{(001)}$ , se expande além do seu limite original, em torno de 9,5Å, como resultado da adsorção de moléculas de água nestes espaços, podendo atingir até 40Å no caso das esmectitas. Esse processo é chamado inchamento e deve-se ao equilíbrio de ionização, entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas, que ocorre quando a argila é dispersa em água (NEUMANN *et al.*, 2000). Na Figura 1 está representado a sobreposição das camadas de uma montmorilonita do tipo 2:1.



**Figura 1.** Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita, (RAY, OKAMOTO, 2003).

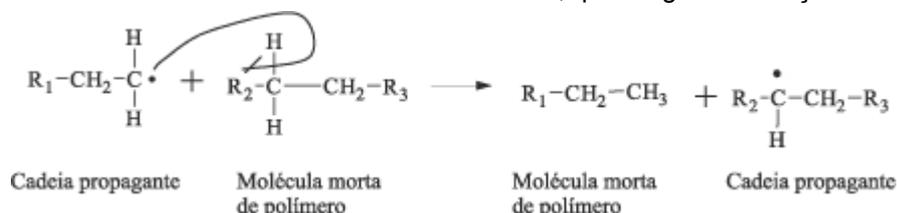
**Argilas Organofílicas.** A simples mistura física de silicatos em camada com polímeros pode não formar nanocompósitos. Esta situação é análoga à de blendas poliméricas e, em muitos casos, misturas de fases distintas resultam em sistemas imiscíveis, correspondendo tipicamente para os polímeros mais convencionais uma fraca interação física entre os componentes, orgânico e inorgânico o que conduz a pouca estabilidade das propriedades mecânicas e térmicas (RAY, OKAMOTO, 2003). Entretanto, quando as fases orgânica e inorgânica estão dispersas a nível nanométrico, ocorrem fortes interações entre o polímero e o silicato em camada e nanocompósitos com propriedades únicas, não apresentadas por suas contrapartes ou por polímeros convencionais (RAY, OKAMOTO, 2003), são formados. Bentonitas naturais geralmente apresentam íons de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  hidratados. Neste estado, os silicatos em camada só são miscíveis em polímeros hidrofílicos tais como poli (óxido de etileno) (PEO) ou o álcool polivinílico (PVA). Para tornar esses silicatos miscíveis em outras matrizes poliméricas é preciso converter a superfície hidrofílica do silicato em organofílica fazendo com que a intercalação com muitos polímeros seja possível. Geralmente isto pode ser feito por reações de troca de catiônica com surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Cátions do tipo alquilamônio, incorporados em silicatos, reduzem a energia superficial da fase inorgânica melhorando as suas características de molhamento pela matriz polimérica resultando em um grande espaçamento interlamelar. Tal fato pode ser observado usando-se difração de raios X (RAY, OKAMOTO, 2003). A preferência no uso de bentonitas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos seus cristais, à elevada CTC e especialmente à alta capacidade de expansão em presença de solventes tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100% (SANTOS, 1989). As argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo a base de óleo. Recentemente as argilas organofílicas estão sendo usadas como cargas na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas (LEITE *et al.*, 2005a).

**Polipropileno (PP).** A importância industrial do PP surgiu quando Natta, em 1955, não só conseguiu produzir este polímero com um catalisador a base de compostos organometálicos de titânio e alumínio, mas obteve o PP na forma isotática e semicristalina. O excelente conjunto de propriedades mecânicas apresentado por este polímero definiu o seu mercado, principalmente porque sua matéria-prima, um subproduto na fabricação do etileno, era de baixo custo. Como consequência de importantes desenvolvimentos científicos para melhorar suas propriedades, hoje o PP tem substituído muitos plásticos de engenharia como o ABS (terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno) e vem sendo usado para fabricar pára-choques, painéis de automóveis, embalagens, fibras, etc. O polipropileno (PP) é um termoplástico de grande interesse para a preparação de nanocompósitos poliméricos porque exibe uma combinação atrativa de baixo custo, baixa densidade e extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclabilidade. O mercado de aplicação deste plástico pode ser expandido, desde que algumas de suas propriedades, tais como estabilidade dimensional, resistência à abrasão, dureza e impacto, sejam melhoradas. A nanotecnologia permite que as propriedades supracitadas sejam melhoradas (Ding *et al.*, 2005).

Uma das dificuldades na utilização do PP na obtenção de nanocompósitos polímero-argila resulta do fato deste polímero não possuir nenhum grupo polar em sua cadeia, o que dificulta a formação de interações específicas capazes de promover sua intercalação entre as galerias das argilas. Visando obter nanocompósitos PP/argila, alguns estudos foram realizados empregando PP modificado e incorporando agentes de dispersão como promotores da intercalação (García-López *et al.*, 2003; Tidjani *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2003). Porém, estudos realizados pelos pesquisadores do DEMa/UFCG (Andrade, 2003) mostraram que é possível a obtenção de um nanocompósito empregando PP não modificado e montmorilonita organofílica através do processo de intercalação por fusão, utilizando condições de processamento e tipo de sal orgânico apropriados.

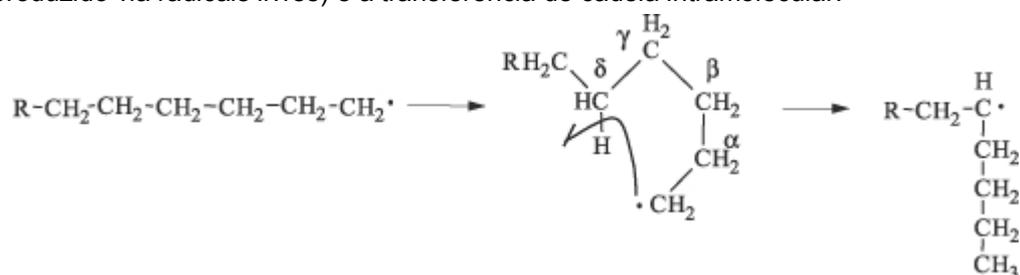
**Polietileno de baixa densidade.** O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar PE altamente ramificado era eficaz. Contudo, hoje existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos (Miles *et al.*, 1965; Doak *et al.*, 1986). O Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (Tm) está na região de 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distintos:

- Ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular, que surgem de reações do tipo:



Essas ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear de mesmo peso molecular. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos tais como tamanho dos cristalitos.

- O segundo mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres) é a transferência de cadeia intramolecular.



Essas ramificações curtas são principalmente nbutila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular (Billmeyer *et al.*, 1984; Pereira *et al.*, 1997)

**Polietileno de alta densidade.** A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno sob baixa pressão e o processo sob alta pressão está no tipo de sistema iniciador usado. Os iniciadores (catalisadores) utilizados para polimerizar sob pressões próximas à atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta, graças aos seus estudos sobre compostos organometálicos, particularmente organoalumínio. O primeiro sistema catalítico, que forneceu resultados satisfatórios foi uma combinação de trietilalumínio e tetracloreto de titânio. Há processos que empregam outros catalisadores, tais como: o processo Phillips, que utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina e o processo da *Standard Oil of Indiana*, que utiliza óxido de níquel suportado em carvão (Miles *et al.*, 1965). Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto

alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. Nos processos industriais de produção, o peso molecular do polímero é controlado na faixa de 50.000 a 100.000 (Mn) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio. O primeiro polietileno obtido à baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934 pela ação de Al e TiCl<sub>4</sub> (Henglein, 1977).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

A carga mineral nanoparticulada utilizada foi uma bentonita sódica comercial(Argel) fornecida pela Bentonit União Nordeste, Campina Grande, PB.

As matrizes poliméricas foram o Polipropileno(PPH-301), o Polietileno de baixa densidade(PEBD) e o Polietileno de alta densidade(PEAD), fornecidas pela BRASKEM.

### 2.2 Metodologia

**Purificação da bentonita.** Para a purificação da argila, visando remover matéria orgânica, foi preparada uma dispersão de bentonita natural (AN) em uma solução tampão de pH cinco, que foi mantida sob agitação constante. Em seguida, peróxido de hidrogênio (água oxigenada 3%, ou seja, 10 Vol.) foi adicionado e a dispersão de argila foi mantida em repouso durante 24 horas a temperatura ambiente. Decorrido este período, a dispersão foi aquecida a 50 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 72 h (Camargo *et al.*, 1986). Terminada a reação, a amostra foi lavada, peneirada (ABNT nº 200), centrifugada e seca em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 h. Originando, assim, a bentonita purificada (AP). Estes tratamentos foram realizados no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

**Organofilização da carga.** Inicialmente, 2400 mL de água destilada foram aquecidos a aproximadamente 70 ± 5 °C. Em seguida, 24 g de argila, e uma quantidade de sal orgânico foram adicionados à água sob constante agitação mecânica com aproximadamente 3000 rpm, sendo mantida por 1 hora após a adição dos insumos. O sistema foi mantido em repouso por 24 h à temperatura ambiente, sendo então, filtrado em funil de Buchner e lavado com 8000 mL de água destilada, removendo assim todo o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60 ± 5 °C, por um período de 48 horas. Por fim, foram desagregados e passados em peneira ABNT nº 200 de diâmetro equivalente a 0,074 mm para em seguida serem caracterizados. A quantidade de sal adicionado (Cetremide) depende do tipo de argila que está sendo utilizado: para a bentonita serão adicionados 11,08g e para a Cloisite Na<sup>+</sup> serão 11,28g de sal.

**Caracterização das cargas.** A argila não modificada organicamente e organofilizada foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-x (DRX). As análises no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas feita a partir de 7,00 mg de argila e 0,100 g de KBr, prensados a 5 toneladas por 30 segundos. Tanto a prensagem quanto as análises de IVTF foram realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa do CCT/UFCG, Campina Grande, PB).

As medidas de DRX (Difração de Raios X) foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação CuK<sub>α</sub>, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com 2<sub>θ</sub> variando de 1,5 a 30° e velocidade de varredura de 0,02 °/min. Para a análise de DRX foram utilizadas cargas, não modificadas e modificadas organicamente, sob a forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm. Estas análises foram realizadas no laboratório de Engenharia de Materiais/DEMa/UFCG.

**Preparação dos nanocompósitos.** *Masterbatches* foram preparados em um misturador interno do tipo Banbury, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler operando a 180°C, 160°C e 140°C, para o PP, PEAD e PEBD, respectivamente. Em todos os casos, as demais condições de processamento foram mantidas, ou seja, o equipamento operava com rotores do tipo roller em velocidade de 60 rpm durante 10 minutos. Os *masterbatches* obtido foram triturados e diluído em suas respectivas matrizes poliméricas de maneira a se obter um sistema com 1% em peso de argila

**Preparação dos filmes** - As amostras obtidas foram processadas em extrusora mono-rosca operando com matriz plana e rolos puxadores que foram mantidos a 10°C. As condições de operação do equipamento foram: temperatura de 190°C, velocidade da rosca de 70rpm e torque de 42N.m. Foram produzidos filmes com as matrizes puras e com os seus respectivos híbridos contendo 1% em massa de argila natural.

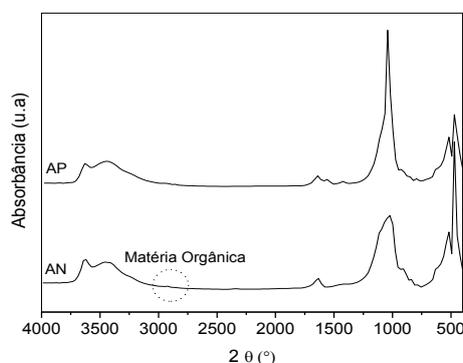
**Permeabilidade ao vapor de água.** A permeabilidade ao vapor de água foi determinada utilizando um procedimento simples baseado na norma ASTM E92. Seguindo o padrão ASTM E-92, potes cilíndricos contendo água destilada foram hermeticamente fechados com filmes de diferente composição e colocados em um ambiente com temperatura e umidade relativa aproximadamente constante. Os ensaios foram realizados em temperaturas mantidas entre 24 e 25°C e umidade relativa aproximada de 46%. Os potes de vidro utilizados tinham aproximadamente 6,8 cm de diâmetro e 4,2 cm de altura e água destilada foi vertida em seu interior até uma altura de aproximadamente 2,5 cm. A massa dos potes foi medida em função do tempo, em intervalos variados. A perda de massa dos potes por unidade de área do filme, devido à difusão do vapor de água através do filme, foi avaliada para tempos entre 0,5 h e 65 h. Para tempos elevados, maiores de 40 h no presente trabalho, o processo de transferência de vapor de água através do filme atinge o estado estacionário. Nessas condições, a permeabilidade do filme ao vapor de água pode ser avaliada a partir da inclinação da reta obtida representando a perda de massa por unidade de área vs tempo:

$$P = b \frac{hV_0}{Mp_v \Delta u} \quad (1)$$

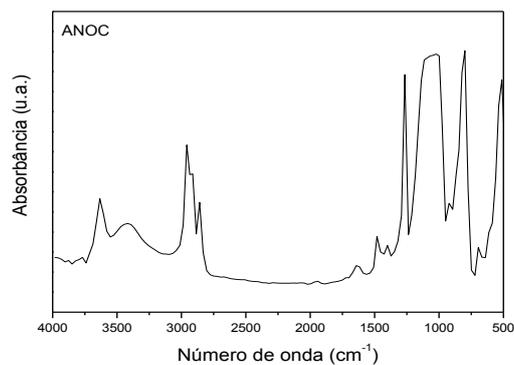
onde  $P$  é a permeabilidade do filme ao vapor de água ( $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ );  $b$  é a inclinação da reta em questão ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ );  $h$  é a espessura (uniforme) do filme (cm);  $V_0$  é o volume molar normal de um gás ideal ( $0^\circ\text{C}$ , 1 bar),  $V_0 = 22,711 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ;  $M$  é a massa molar da água,  $M = 18,011 \text{ g/mol}$ ;  $p_v$  é a pressão de vapor da água à temperatura do teste (bar); e  $\Delta u$  é a diferença de umidade relativa entre o interior (onde o ar é saturado de vapor de água e  $u \equiv 1$ ) e o exterior dos potes.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

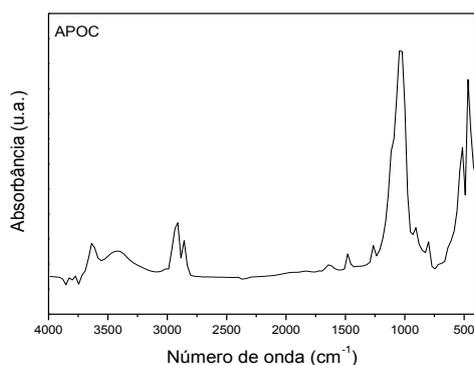
**Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).** Os espectros no infravermelho das argilas naturais, purificadas e organofilizadas estão apresentados nas figuras 2 a 4. Observou-se, na argila natural, a presença discreta de bandas em torno de 2920 e 2860  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de pequenas quantidades de matéria orgânica naquela amostra. Após a purificação estas bandas desapareceram, indicando que o método de purificação adotado foi eficaz na remoção da matéria orgânica. Comparando os espectros da argila natural e purificada com os das argilas tratadas, observam-se novas bandas referentes a vibrações de estiramento do grupo  $\text{CH}_2$ . Na argila natural modificada a banda ocorre entre 2934 e 2863  $\text{cm}^{-1}$  e na argila purificada modificada entre 2913 e 2857  $\text{cm}^{-1}$ . A presença dessas bandas nas argilas organofilizadas é atribuída a vibrações do grupo  $\text{CH}_2$  do surfactante utilizado, e tido como evidência da intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das bentonitas natural e purificada. Observa-se em todas as amostras de bentonitas uma banda, próximo de 3626  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento do grupo hidroxila (MCWHINNIE *et al.*, 1995; FILHO, 2005; Madejová, 2003). Em aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$  observam-se vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita (Madejová, 2003). As bandas próprias da montmorilonita são observadas, para todas as amostras, na região entre 1004 - 1045  $\text{cm}^{-1}$  características das ligações Si-O-Si e em torno de 915 e 523  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (Madejová, 2003; Santos *et al.*, 2002; Leite *et al.*, 2005 b).



**Figura 2** – Espectro de Infravermelho das Argilas Bentonitas natural e purificada.

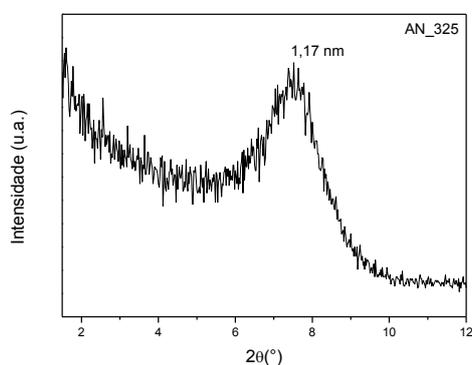


**Figura 3** – Espectro de Infravermelho da Argila Bentonita Natural Organofilizada.

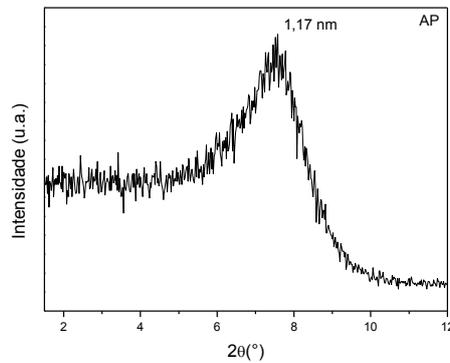


**Figura 4** - Espectro de Infravermelho da Argila Bentonita Purificada Organofilizada

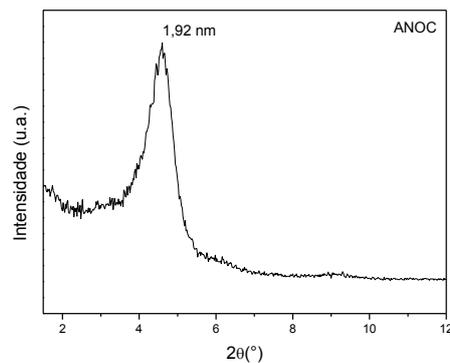
**Difração de Raios-X (DRX).** Os difratogramas das argilas natural (AN\_325), purificada (AP) e organofilizada (ANOC) estão apresentados nas Figuras 5 a 7. Os dados evidenciam que o espaço interlamelar basal ( $d_{(001)}$ ) da argila natural não foi alterado pelo procedimento de purificação, o que indica que a estrutura da argila não foi alterada. Porém após a organofilização da argila, esse espaço apresentou um aumento considerável, o que caracteriza a incorporação do sal quaternário em sua estrutura.



**Figura 5** – Difratograma da Bentonita natural passada na malha 325.



**Figura 6 – Difratograma da Bentonita Purificada.**



**Figura 7 – Difratograma da Bentonita natural organofilizada.**

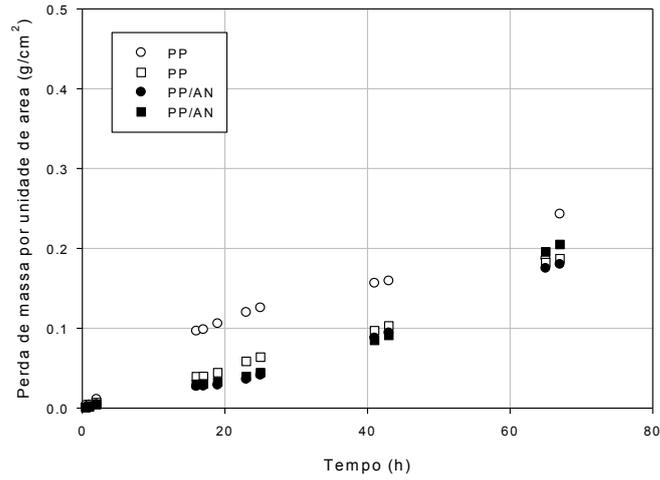
**Propriedades mecânicas dos filmes.** Filmes planos foram preparados unicamente as distintas matrizes poliolefínicas (PP, PEAD e PEBD) investigadas e de sistemas híbridos contendo 1% em massa de argila natural. Os dados relativos ao efeito da incorporação de 1% argila natural nas propriedades tênsis dos diferentes filmes produzidos, testados em equipamento Lloyd LR-10K estão apresentados na Tabela I. Desvios médios de 15% para a tensão máxima e deformação na ruptura foram obtidos em todos os sistemas.

**Tabela I – Propriedades mecânicas dos filmes testados em equipamento Lloyd LR-10K**

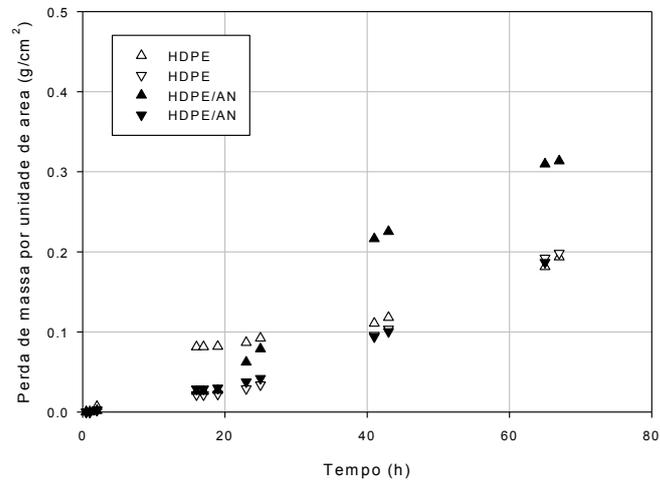
Sistema	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP	27,5	38
PP/AN	12,7	40
PEAD	19,9	27
PEAD/AN	7,0	22
PEBD	9,2	20
PEBD/AN	6,9	25

Os resultados obtidos indicam que a incorporação de pequena quantidade de argila às distintas matrizes poliméricas praticamente não alterou a deformação sofrida e que a tensão máxima suportada pelos sistemas híbridos foi menor do que a da matriz, ou seja, a tensão máxima dos filmes diminuiu com a incorporação da carga rígida, o que é tido como indicativo de uma fraca interação carga/matriz já que, em sistemas compatíveis, esta propriedade tende a aumentar com o teor de carga incorporado.

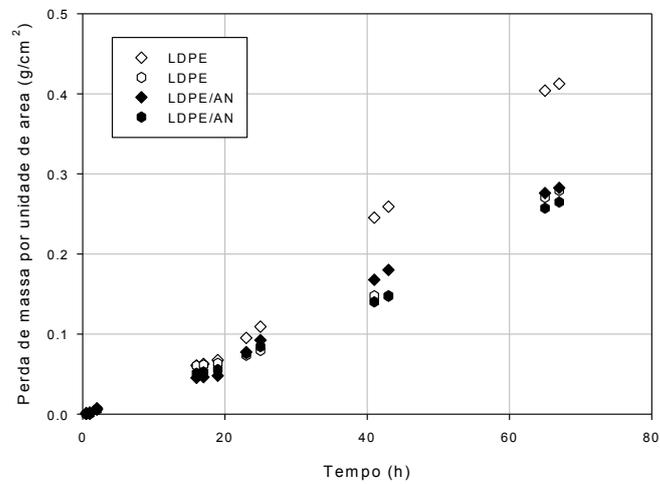
**Permeabilidade ao vapor de água.** A Figura 8 mostra os gráficos de perda de massa por unidade de área vs tempo para os testes (realizados em duplicata) de permeabilidade dos filmes ao vapor de água, conduzidos de acordo com o procedimento discutido anteriormente. Os testes foram realizados a uma temperatura média de 24,4° em um ambiente com umidade relativa de 46%.



(a)



(b)



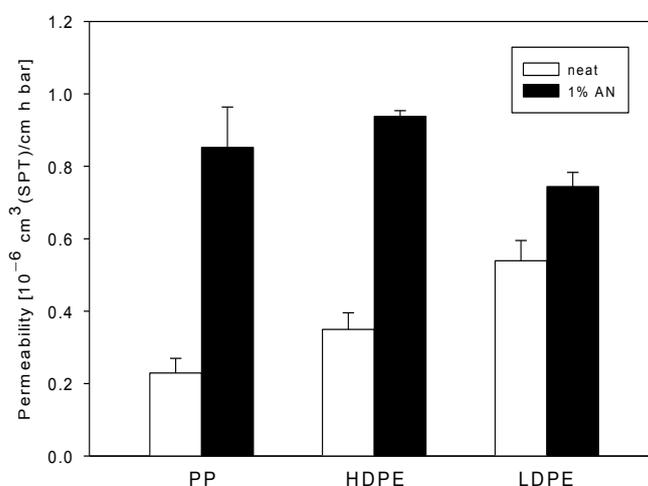
(c)

**Figura 8.** Perda de massa por unidade de área de filme em função do tempo para a difusão de vapor de água através de filmes de polipropileno (a), polietileno de alta densidade (b) e polietileno de baixa densidade (c). Resina pura (símbolos brancos) e compostos contendo 1% em peso de argila organofilizada (símbolos pretos).

A Tabela II apresenta os resultados obtidos pela regressão linear dos dados obtidos para tempos elevados ( $t > 40$  h), condição em que processo de transferência de massa tem atingido o estado estacionário. O parâmetro  $b$  na Tabela é a fluxo de vapor de água através do filme,  $h$  é a espessuras médias dos filmes correspondentes, e  $P$  é a permeabilidade avaliada de acordo com a Eq.(1). A Figura 9 mostra esses resultados graficamente.

**Tabela II. Resultado dos testes de permeabilidade dos filmes ao vapor de água.**

Sistema	$b \times 10^3$ g/cm <sup>2</sup> ·h	$h \times 10^3$ cm	$P \times 10^6$ cm <sup>3</sup> (STP)/cm·h·bar
PP	3,00 ± 0,53	1,0	0,23 ± 0,04
PP/AN	4,13 ± 0,54	2,7	0,85 ± 0,11
HDPE	3,52 ± 0,46	1,3	0,35 ± 0,05
HDPE/AN	3,84 ± 0,07	3,2	0,94 ± 0,02
LDPE	5,88 ± 0,61	1,2	0,54 ± 0,06
LDPE/AN	4,64 ± 0,25	2,1	0,74 ± 0,04



**Figura 9.** Permeabilidade dos filmes de polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE). Resina pura e compósitos contendo 1% em peso de argila natural.

A Tabela II e a Figura 9 mostram que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes das resinas puras aumenta na seqüência PP → HDPE → LDPE, sendo a permeabilidade nos filmes de polietileno de baixa densidade 2,3 vezes maior do que a permeabilidade dos filmes de polipropileno. Os resultados evidenciam que a adição de 1% de argila natural incrementa substancialmente a permeabilidade de todos os filmes investigados, quando o contrário era o esperado já que melhores propriedades de barreira são esperadas em nanocompósitos poliméricos. Verificou-s, por exemplo, que permeabilidade do compósito baseado no polipropileno é 3,7 vezes superior à permeabilidade da matriz pura. Já o efeito da matriz na permeabilidade dos compósitos foi pouco significativo. Os dados indicam, ainda, que compósitos baseados no polipropileno e no polietileno de alta densidade têm virtualmente a mesma permeabilidade ao vapor de água enquanto o valor da permeabilidade do compósito baseado no polietileno de baixa densidade é aproximadamente 15% inferior à dos outros compósitos investigados. Acredita-se que o motivo para a permeabilidade do filme de PEBD ser maior do que a dos outros filmes investigados esteja associada à sua menor cristalinidade. As zonas amorfas, por serem menos densas, facilitariam a permeação do vapor de água. O aumento na permeabilidade dos filmes baseados em sistemas híbridos e sua relativa insensibilidade ao tipo de matriz utilizada, provavelmente está associado à baixa adesão entre a carga mineral hidrofílica e as matrizes poliolefinicas utilizadas. Neste caso, vazios seriam formados na interface carga/matriz e a permeabilidade

dos sistemas aumentaria independentemente da matriz empregada. O motivo para a menor permeabilidade relativa do compósito baseado em PEBD não é claro. A permeabilidade do vapor de água através do filme de PEBD já era maior do que as dos demais, o que foi associado à sua microestrutura. Especula-se que a incorporação de pequena quantidade de carga nanoparticulada polar a um sistema que já é mais desordenado não altere significativamente sua microestrutura, de modo que sua permeabilidade seja menos afetada do que a de sistemas com estruturas mais ordenadas. Estudos mais aprofundados que incluam as propriedades de sistemas análogos contendo as argilas purificadas e organofilizadas e o uso de agentes compatibilizantes bem como de outras técnicas de caracterização, necessitam ser adotados antes que afirmações categóricas possam ser feitas.

## 5. CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos indicam que a argila bentonita de origem local pode ser organofilizada através do método adotado neste trabalho. Os difratogramas de raios-X evidenciaram a incorporação do sal quaternário de amônio nas galerias da argila utilizada, conforme evidenciado pelo aumento de sua distância interlamelar.
- Um estudo preliminar indicou que as propriedades tênsis dos filmes baseados em sistemas híbridos polímeros olefínicos/argila foram pouco afetadas (alongamento na ruptura) ou mesmo reduzidas (resistência à tração) com a incorporação da argila natural, o que foi atribuído à má adesão interfacial carga/matriz.
- A permeabilidade ao vapor de água dos filmes investigados aumentou na ordem PP < PEAD < PEBD, o que foi associado à microestrutura dessas matrizes, ou seja, a maior permeabilidade estaria associada ao filme com menor grau de empacotamento e cristalinidade. A incorporação da argila natural a estes filmes provocou aumento em suas permeabilidades, o que foi atribuído à fraca interface polímero apolar/carga polar.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2ª edição revisada e ampliada. v.1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989.
- [2] NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S., *Química Nova*, v.23, p.818-819, 2000.
- [3] FILHO, A. P. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, p.212-217, 2005.
- [4] RAY, S. S.; OKAMOTO, M., *Progress in Polymer Science*, v.28, p.1539-1641, 2003.
- [5] LEITE, I. F.; SILVA, S. M. L.; RAPOSO, C. M. O., Caracterização de argilas esmectíticas provenientes do estado da Paraíba. In: 49 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005. Associação Brasileira de Cerâmica, Brasil, 2005, p.1-10.
- [6] UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Rapra Technology Limited, UK, 2004.
- [7] MORGAN, A. B. & HARRIS, J. D., *Polymer*, v.44: p. 2313-2320, 2003.
- [8] ANDRADE, D. L. A. C. S., Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 106p, 2003.
- [9] GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O. MERINO, J. C. & PASTOR, J. M., *European Polymer Journal*, v. 39, p.945 (2003).
- [10] DING, Z.; HE, H.; FROST, R.L., *Spectrochimica Acta Part A*, 2005.
- [11] PEREIRA, R. A.; Mano, E. B.; Dias, M. L.; Acordi, E. B., *Polymer Bulletin*, v.38, p.707 (1997).
- [12] MILES D. C. & Briston, J. H. *Polymer Technology*, Temple Press Book, London (1965).
- [13] BILLMEYER, F. W. J. *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, USA (1984)
- [14] DOAK, K. W. "Ethylene Polymers". Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John-Wiley & Sons, New York, Volume 6 (1986).
- [15] HENGLEIN, F. A. *Tecnologia Química, Segunda Parte*. Urmo, S. A. Ediciones, Epaña (1977).
- [16] MADEJOVÁ, J., *Vibrational Spectroscopy*. v.31, p.1-10, 2003.
- [17] MCWHINNIE, W. R.; BREAKWELL, I. K.; HOMER, J.; LAWRENCE, M. A. M., *Polyhedron*, v.14, p.2511-2518, 1995.
- [18] SANTOS C. P. F.; MELO D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. S., *Cerâmica*, v.48, p.178-182, 2002.