

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO ECOFLEX[®] E BENTONITA ORGANOFILIZADA

A. R. RIOS⁽¹⁾; D. S. ROSA*⁽¹⁾; P. N. S. POVEDA⁽²⁾; H. VÍANA⁽³⁾

⁽¹⁾Universidade Federal do ABC; ⁽²⁾Colorfix Itamaster Ltda;

⁽³⁾ Centro Universitário Fundação Santo André

*derval.rosa@ufabc.edu.br

RESUMO

Considerando a necessidade do desenvolvimento de polímeros ambientalmente degradáveis com alto desempenho, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar compostos de PEBD contendo diferentes teores de Ecoflex[®] (produto biodegradável) e de bentonita organofilizada (ambientalmente correta, baixo custo e abundante). A argila apresentou distância interlamelar (d_{001}) de 17,59 Å, o que confirma a organofilização e a organização dos sais em monocamadas laterais entre as lamelas da bentonita. Por meio do ensaio de IF pode-se verificar que a fluidez dos compostos foi reduzida proporcionalmente com a adição de nanoargila, melhorando a estabilidade dimensional do material. O ensaio mecânico mostrou que a adição de nanoargila aumentou a tensão máxima e o módulo de elasticidade dos compósitos. O ensaio de FTIR corroborou com os resultados mecânicos, indicando a presença de interações interfaciais polímero/argila, através de bandas de deformação axial OH referentes a grupos hidroxila oriundos da argila.

Palavras-chave: Nanocompósitos, bentonita, PEBD, Ecoflex[®].

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são materiais em que a carga está dispersa de forma nanométrica, aumentando a superfície de contato com a matriz e garantindo ao material, diferentes propriedades quando comparado ao compósito convencional. ⁽¹⁾

Na área de nanocompósitos poliméricos destacam-se os sistemas que utilizam como carga argilominerais constituídos de silicatos em camadas, com destaque para

a bentonita que, além de ser ambientalmente correta, naturalmente abundante e de baixo custo, pode ser expandida e mesmo intercalada/delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas.

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e/ou fusão. Esta última tem sido bastante utilizada devido à possibilidade de o material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, não necessitando dessa forma do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental. As estruturas que podem ser obtidas do compósito polímero/argila são: compósito convencional e nanocompósitos intercalado, esfoliado ordenado e esfoliado desordenado. ⁽²⁾

A incorporação de pequenas quantidades de cargas inorgânicas, tais como a argila, a qual apresenta estrutura em multicamadas e possui elevada razão de aspecto, vem sendo utilizada para melhorar significativamente as propriedades da resina polimérica base, resultando em materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, com propriedades óticas, magnéticas e elétricas superiores, além de melhorar significativamente a resistência à chama e as propriedades de barreira. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite encontrar uma relação entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. ⁽³⁾

O Ecoflex[®] (PBAT – poli (adipato-co-tereftalato de butileno)), marca registrada da empresa BASF, é um copoliéster alifático-aromático estatístico produzido através da polimerização randômica dos oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol. Seus monômeros são 1,4-butandiol, ácido adípico e ácido tereftálico.^(4,5,6) O Ecoflex[®] foi desenvolvido especialmente para aplicações em filmes flexíveis. Esses filmes podem ser empregados em embalagens alimentícias, inclusive para itens congelados, apresentando resistência adequada à gordura, à ruptura, à umidade e a variação de temperatura. Por ser um polímero biodegradável, os filmes de Ecoflex[®] abriram uma nova perspectiva para o descarte de embalagens, aquelas que podem ser descartadas como adubo. ⁽⁴⁾

Neste trabalho serão apresentados resultados obtidos para cinco formulações contendo diferentes teores de Ecoflex[®] (produto biodegradável) e de nanoargila montmorilonita do tipo bentonita organofilizada, em compostos de polietileno de baixa densidade (PEBD).

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas

- Polímeros

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) do fornecedor Quattor, denominado UB 113C, o qual apresenta índice de fluidez 2,8 g/10min e densidade 0,924g/cm³, foi usado para a produção dos filmes combinados com os *masterbatches* de argilas em diferentes composições.

Copoliéster alifático-aromático do fornecedor BASF, denominado Ecoflex[®] F BX7011, com índice de fluidez 2,7 a 4,9 g/10min e densidade 1,25 a 1,27 g/cm³. Mistura de 55%, em massa, de copoliéster alifático-aromático Ecoflex[®] F BX7011.

- Cargas

Caulim convencional utilizado como mineral de referência do fornecedor Soleminas, denominado Soleplast 1500, com densidade 2,53 g/cm³, composição química 43,92% SiO₂, 40,84% Al₂O₃, 0,73% K₂O, 0,31% MgO, 0,26% Fe₂O₃ e retenção em malha de 35 µm < 1%. Argila organofílica de nomenclatura química Montmorilonita Quaternário-Alquilamin do fornecedor Pegmatech, denominada Pegmatone 4, com densidade 0,80 a 1,00 g/cm³.

Preparação das formulações

As formulações foram desenvolvidas inicialmente preparando-se *masterbatches* para melhor homogeneização e dispersão da argila, e, em seguida, foi realizada a inclusão dos materiais para formação dos nanocompósitos por meio de extrusão dos grânulos e posterior extrusão de filmes tubulares. A Tabela 1 apresenta as formulações desenvolvidas.

Tabela 1. Composição das formulações preparadas.

Formulação*	PEBD	Ecoflex [®]	Argila
PE10F0A	90	10	0
PE30F0A	70	30	0
PE0F3A	97	0	3
PE10F3A	87	10	3
PE30F3A	67	30	3

*As quantidades de cada material estão expressas em percentagem em massa.

- Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos-de-prova foi realizada na empresa Colorfix Itamaster Indústria de Masterbatches Ltda., localizada em São Caetano do Sul - SP. Para melhor homogeneização e dispersão da argila, a preparação de corpos-de-prova foi efetuada em duas etapas: preparação de *masterbatch* e preparação de nanocompósitos.

- Preparação de *masterbatch*

Na preparação de *masterbatch*, foi produzido um concentrado de nanoargila (20%, em massa) veiculado ao PEBD UB160C para posterior mistura ao material biodegradável, Ecoflex[®], formando o nanocompósito.

Os componentes das formulações foram pesados em balança semi-analítica marca Marte, modelo AS 5500, com capacidade de 5000g.

As formulações descritas na Tabela 1 foram preparadas em misturador de alta rotação, marca MH Equipamentos, modelo MH-600, com capacidade de carga para 500g a 800g. Os componentes das formulações foram introduzidos simultaneamente no equipamento e a fusão e mistura ocorreu por cisalhamento, utilizando velocidade de 3600 rotações por minuto (rpm).

O material fundido foi moído em moinho marca MH Equipamentos, para obtenção de pedaços reduzidos e facilitação da dosagem dos *masterbatches* em extrusora dupla rosca.

Os concentrados foram obtidos a partir da mistura em estado fundido em extrusora dupla rosca co-rotacional segmentada da marca Imacom, modelo CDR 22, com diâmetro de rosca de 22 mm e relação L/D 36.

O sistema de aquecimento da extrusora dupla-rosca de laboratório é dividido em 8 zonas, cujo perfil de temperatura utilizado foi 50/110/110/110/80/110/110/10 °C. O processo de extrusão foi realizado com rotação de roscas de 380 rpm.

- Preparação de nanocompósitos

Na aplicação, foi diluído o concentrado de nanoargila (*masterbatch* contendo 20%, em massa) em mistura de PEBD UB160C e material biodegradável, Ecoflex[®], de modo a obter um material disperso e homogêneo que apresentasse o teor de nanoargila final para estudo, de acordo com as formulações sugeridas na Tabela 1. Os componentes das formulações foram pesados em balança semi-analítica marca

Marte, modelo AS 5500, com capacidade de 5000g. As formulações foram produzidas em extrusora mono rosca, marca BGM e modelo EL-25, com diâmetro de rosca de 25 mm e relação L/D 30, rosca com desenho para homogeneização e rosca ponta granada. O perfil de temperatura utilizado foi 120/130/140°C. Para a preparação de filme, foi utilizado equipamento extrusora de filme tipo balão, marca AX Plástico, modelo AX16LD26, com perfil de temperatura 160/160/170 °C para PE, 135/140/145°C para Ecoflex® e rotação de rosca de 60 rotações por minuto (rpm) para todos os casos. Os filmes foram obtidos a partir da aplicação das formulações oriundas da diluição de masterbatch.

Caracterização das formulações

- Difração de raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios-X foi utilizado para verificação da eficácia na esfoliação da nanoargila por meio da leitura da distância interplanar das lamelas deste material. Utilizou-se o Difratoograma de Raios-X (DRX) da marca SHIMATZU, modelo XRD 6000, com fonte de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40kv e corrente de 30mA, variando o ângulo 2θ de 0.5-80° Este ensaio foi realizado na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) sob supervisão do Prof. Dr. Sérgio Pezzin.

- Ensaio mecânicos

O ensaio mecânico foi realizado no laboratório Petrol Polímeros. Utilizou-se uma máquina universal de ensaio modelo DL 2000 NS 5921 da EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda. e um extensômetro, também da marca EMIC, com célula de carga de 5 kg e uma velocidade da garra de 50 mm.min⁻¹, segundo a norma ASTM D882. O software utilizado foi o Tesc versão 3.04.

- Índice de fluidez

O ensaio de índice de fluidez foi realizado segundo a norma ASTM D1238, à temperatura de 190°C, com carga de 2,16 kg e tempo de estabilização de 150s. O intervalo de retirada das amostras foi de 3min, tempo característico para compostos contendo polietileno de baixa densidade. Utilizou-se o plastômetro da marca CEAST (Itália), modelo *Melt flow modular line*.

- Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de FTIR foi realizado utilizando-se o equipamento Thermo Nicolet 4700 com comprimento de onda na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} e 64 scans. Para coleta dos espectros foi utilizado o acessório de ATR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X (DRX)

W.L.Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo, no qual os raios-X são refletidos ou difratados, e o comprimento de onda desses. A Lei de Bragg está representada pela equação abaixo:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{A})$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência da radiação no cristal e na prática considera-se apenas a primeira condição de interferência construtiva, ou seja, $n=1$.

A partir do ensaio de difração de raio X pôde-se obter o difratograma apresentado na Figura 1 e calcular a distância interplanar da argila, de acordo com a Lei de Bragg. O valor obtido foi 17,59 Å ($2\theta = 5,02^\circ$) o que confirma a organofilização e a organização dos sais em monocamadas laterais entre as lamelas da bentonita.⁽⁷⁾ Além disso, revela que a nanoargila analisada pode promover a formação de compósitos intercalados ou esfoliados, pois apresenta distância interplanar favorável para que durante as reações de polimerização, novas espécies polares se difundam entre as camadas, culminando na esfoliação do compósito.⁽⁸⁾ Barbosa, R. *et. al.*, utilizaram o DRX para verificar a formação de nanocompósitos contendo polietileno e 3%, em massa, de argila organofílica (com índice de difração similar ao obtido neste estudo), o estudo concluiu que o composto analisado apresentou estrutura de nanocompósito intercalado.⁽⁹⁾

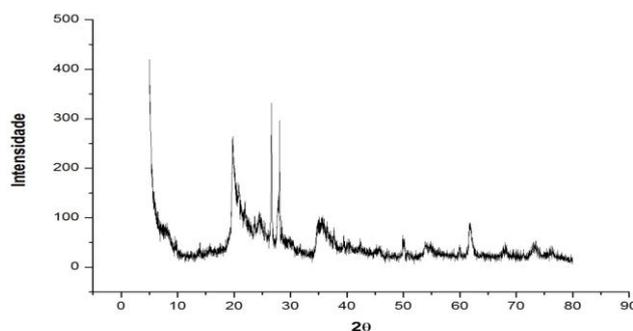


Figura 1. Difratograma da argila bentonita organofílica utilizada.

Como o padrão de difração é específico para cada espécie mineral, é possível identificar cada um deles, mesmo tratando-se de uma mistura complexa. A Figura 1 indica que estão presentes, em maior quantidade, na bentonita utilizada neste estudo, a montmorilonita ($2\theta=5.02^\circ$), o quartzo ($2\theta=19.74^\circ$ e 26.62° , com distâncias interplanares de 4,5 Å e 3,3 Å, respectivamente) e a caulinita ($2\theta=28.04^\circ$, com distância interplanar equivalente a 3,2 Å).⁽¹⁰⁾

Índice de fluidez

A propriedade medida por este ensaio é basicamente a viscosidade do polímero fundido. Em geral, os materiais que são mais resistentes ao fluxo são aqueles com maior massa molar ou aqueles que são mais fortemente reticulados. Os resultados obtidos neste estudo estão descritos na Tabela 2:

Tabela 2. Média dos valores de índice de fluidez de cada formulação com os respectivos desvios-padrão.

Formulação	Índice de Fluidez (g/10min)
PE0F3A	2,96 ± 0,09
PE10F3A	3,19 ± 0,18
PE30F3A	3,83 ± 0,03
PE10F0A	3,91 ± 0,05
PE30F0A	4,00 ± 0,07

Como pode ser observado, a presença de Ecoflex[®] faz com que o material tenha um maior índice de fluidez, enquanto a argila reduz esta propriedade. Isso ocorre devido às diferenças químicas e estruturais destes compostos. Moléculas grandes e que possuem estrutura complexa fluem menos, pois tem menor liberdade de movimento.

Analisando a estrutura da montmorilonita, principal constituinte da bentonita, observa-se que suas lamelas possuem perfil irregular, são muito finas e tem tendência a se agregar no processo de secagem. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo atingir aproximadamente 1000.^(11, 12) O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals. Além disso, entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis. Já o Ecoflex[®] possui elevada massa molar e

estrutura molecular de cadeia longa e ramificada. Sua estrutura química está representada na Figura 2. ⁽⁶⁾

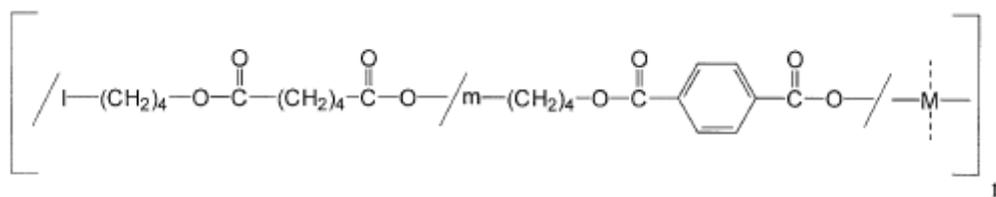


Figura 2. Estrutura química do Ecoflex® (M: componentes modulares, por exemplo: monômeros com ramificações ou extensores de cadeia). ⁽⁶⁾

A partir do ensaio pode-se verificar que o Ecoflex® (4,54 g/10min) possui maior fluidez que o PEBD (2,80 g/10min) devido ao fato de possuir maior número de grupos laterais, ramificações e extensores de cadeia. Porém flui menos que os compostos com nanoargila, o que pode ser explicado pela estrutura em camadas tetraédricas e octaédricas da bentonita que tornam a molécula mais complexa. Pode-se verificar, portanto que a fluidez dos compostos foi reduzida proporcionalmente com a adição de nanoargila, aumentando a estabilidade dimensional do material, verificada pelo aumento do diâmetro das amostras com argila.

Ensaio mecânicos

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D882. Os resultados obtidos mostraram que a adição de nanoargila aumentou a tensão na ruptura dos compósitos. Isso pode ser verificado comparando-se as amostras PE10F0A e PE10F3A, que não variam no teor de Ecoflex®. Esses resultados corroboram com estudos que afirmam que a adição de níveis mínimos (<10%) de argila organofílica melhora as propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos nanocompósitos quando esta funciona como carga reforçante. Alguns pesquisadores ainda afirmam que a melhoria das propriedades dos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão das argilas; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero/argila. ^(13,14)

Resultados obtidos por pesquisas recentes mostraram que o alongamento para as amostras obtidas pelo processo mecânico não tiveram variação significativa em

relação ao sem aditivo, para as amostras que contém 1 e 2% de nanoargila, e para o aditivado com 3% ocorre redução no valor do alongamento. Esse comportamento seria esperado em nanocompósitos deste tipo, com o aumento da concentração da nanoargila.^(15,16) Neste trabalho também foi verificado uma redução no valor do alongamento quando se compara as amostras PE30F0A e PE30F3A.

Analisando-se o efeito do Ecoflex[®] nas formulações PE0F3A, PE10F3A, PE30F3A que diferem apenas no teor de Ecoflex[®], temos que sua adição provocou aumento no módulo de elasticidade dos compostos, isso pode ser resultado do crescimento das cadeias laterais do Ecoflex[®], que podem ter provocado aumento da rigidez dos compostos.

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi utilizado para caracterização quantitativa e qualitativa de espécies características do PEBD, do Ecoflex[®] e da argila bentonita utilizada no projeto. Analisando o espectro do composto PE30F0A, pode-se identificar bandas características da estrutura química do Ecoflex[®]. Foi verificada a presença da banda 727,04 cm⁻¹ referente à ligação CH₂ dos alifáticos, da banda 1465,66 cm⁻¹ representativo da ligação CH para os alifáticos (CH₂ metileno) e da banda 1718,29 cm⁻¹ correspondente à carbonila do éster aromático.^(17,18)

O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra PE10F3A revela a presença de novas bandas: a 1390,45 cm⁻¹ referente ao íon amônio, a 2850,32 cm⁻¹ referente ao estiramento simétrico CH dos grupos CH₃ e CH₂ e a 3255,30 cm⁻¹ referente a ligação NH. Estes grupos fazem parte da estrutura química da bentonita o que demonstra que houve interação entre a argila e os outros componentes da blenda, já que houve deslocamento das bandas características.^(7,17) Além disso o FTIR revelou a presença de interações interfaciais polímero/argila, através de bandas de deformação axial OH referentes a grupos hidroxila oriundos da argila.

CONCLUSÕES

A distância interlamelar obtida para argila confirma a organofilização e a organização dos sais em monocamadas laterais entre as lamelas da bentonita. Além disso, revela que a nanoargila analisada pode promover a formação de compósitos intercalados ou esfoliados, pois apresenta distância interplanar favorável para que

durante as reações de polimerização, novas espécies polares se difundam entre as camadas, culminando na esfoliação do compósito. Por meio do ensaio de IF pode-se verificar que a fluidez dos compostos foi reduzida proporcionalmente com a adição de nanoargila, melhorando a estabilidade dimensional do material, verificada pelo aumento do diâmetro das amostras com argila. O ensaio mecânico mostrou que a adição de nanoargila aumentou a tensão máxima e o módulo de elasticidade dos compósitos. O ensaio de FTIR corroborou com os resultados mecânicos, indicando a presença de interações interfaciais polímero/argila, através de bandas de deformação axial OH referentes a grupos hidroxila oriundos da argila.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Colorfix Itamaster Ind. de Masterbatches Ltda e à Petropol Indústria e Comércio de Polímeros Ltda pelo material, espaço, equipamentos e à Universidade Federal do ABC pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

1. BHATTACHARYA, S. N.; GUPTA, R. K.; KAMAL, M. R. *Polimeric Nanocomposites: theory and practice*. Hanser: Munique, 2008.
2. PAZ, R. A. Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos, 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
3. SANTOS, K. S. *Avaliação das Propriedades Finais dos Nanocompósitos de Polipropileno com Diferentes Argilas Organofílicas*, 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
4. Disponível em: www.basf.com. Acesso em: Fevereiro de 2011.
5. TA, F. T., COOPER, D. G. Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p.1479-1485, 2008.

6. WITT, U., EINIG, T. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesteres: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, v.44, p.289-299, 2001.
7. KORNMANN, X.; LINDBERG, H. & BERLUND, L. A. - Synthesis of epoxy clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, v.42, n.4, p. 1303-1310, 2001.
8. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L.; COLL, J. *Interf. Science*, v.277, 2004.
9. BARBOSA, R. Argilas organofílicas e nanocompósitos de polietileno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n.2, p. 104-112, 2007.
10. SANTOS, C.P.F. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v.48, p.178-182, 2002.
11. D. Merinska, Z. Malac, M. Pospisil, Z. Weiss, M.Chmielova, P. Capkova, J. Simonik, *Comp. Interference*, v. 9, 2002.
12. M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science Engineering*. v.28, 2000.
13. BARBOSA, R. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida 6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006.
14. WANG, S. F. *Polymer Degradation Stability*, v.77, p. 423, 2002.
15. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, v.49, p 3187–3204, 2008.
16. TIONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, v.53, p. 73-197, 2006.
17. CRAN, M. J., BIGGER, S.W., Quantitative Analysis of Polyethylene Blends Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v.57, n. 8, 2003.

18. VIEIRA, M.M.G. *Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais*, 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos.

CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES CONTAINING ECOFLEX[®], LDPE AND BENTONITE ORGANOPHILIZED

ABSTRACT

Considering the need for development of environmentally degradable polymers for high performance, this study aimed to develop and characterize compounds of LDPE containing different levels of Ecoflex[®] (biodegradable) and bentonite organophilized (environmentally correct, low cost and plentiful). The clay showed interlayer distance (d_{001}) of 17.59 Å, which confirms the organophilization organization and salts in monolayer lateral between the layers of bentonite. Through the test IF it can be verified that the fluidity of the compounds was reduced proportionately with the addition of nanoclay, improving the dimensional stability of the material. The mechanical test showed that the addition of nanoclay increased the maximum stress and elastic modulus of the composites. The FTIR assay corroborated the mechanical results, indicating the presence of interfacial interactions polymer/clay, through axial deformation bands OH related to hydroxyl groups of clay.

Key-words: *Nanocomposites, bentonite, LDPE, Ecoflex[®].*