

DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE BIOPE/VERMICULITA

R. B. L. Hanken (1)

P Agrawal (1)

S. N. Cavalcanti (1)

A. M. Alves (1)

A. P. M. de Araújo. (1)

T. J. A. de Mélo (1)

(1) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG - CEMat) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - CEP: 58429-140.

Fone: (xx 83) 21011000 - FAX: (xx 83) 21011178.

E-mail: ruthmateriais@hotmail.com

RESUMO

Os polímeros derivados do petróleo têm provocado impactos ambientais devido ao descarte inadequado. Uma alternativa é a utilização de biopolímeros como o biopolietileno (bioPE). Os nanocompósitos de polímero/argila têm despertado o interesse de pesquisadores, por apresentarem boas propriedades térmicas e de barreira, retardância de chama, resistência e elevado módulo. Neste trabalho foi avaliado o efeito do teor de vermiculita nas propriedades mecânicas de bionanocompósitos de bioPE/vermiculita. A vermiculita foi modificada com tensoativo tornado-se organofílica. Os bionanocompósitos foram preparados por extrusão seguida de injeção. A vermiculita foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) e os bionanocompósitos por propriedades mecânicas. Os resultados de DRX e FTIR sugeriram que a vermiculita foi organofilizada com sucesso. Os resultados de propriedades mecânicas evidenciaram o aumento do módulo e redução da resistência ao impacto com o aumento do teor de argila, já a resistência à tração permaneceu praticamente inalterada.

Palavras-chave: biopolietileno, vermiculita, organofilização, bionanocompósitos.

INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, cuja produção é estimada na ordem de 180.000.000 t/ano, têm um papel importantíssimo na sociedade moderna, estando presente em quase todos os setores da economia: agricultura, construção civil, embalagens e eletroeletrônicos, acarretando numa demanda excessiva desses materiais. Este fato deve-se a versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. No entanto, sendo o petróleo a fonte principal de matéria-prima destes produtos,

existem grandes preocupações da sociedade com os impactos ambientais oriundos de seus fabricos e descartes inadequandos ⁽¹⁾. Diante desta problemática fez-se necessário o desenvolvimento de novos tipos de materiais ambientalmente corretos ou amigáveis ⁽²⁾.

Entre os novos tipos de materiais lançados recentemente no mercado, o polietileno verde dispõe de um grande diferencial quando comparado ao de base fóssil, que é justamente a sua matéria-prima, sendo assim favorável e competitivo frente ao mercado externo, pois o constante desenvolvimento tecnológico da cana-de-açúcar no Brasil pode tornar esta situação ainda mais positiva. O biopolietileno, ou polietileno verde, produzido pela Companhia Petroquímica Braskem possui as mesmas características químicas, mecânicas e de processabilidade do polietileno convencional, sendo assim ambos possuem mesma versatilidade de aplicações e são 100% recicláveis ⁽³⁾.

Outros materiais, como os nanocompósitos, estão sendo estudados visando novas aplicações. Usualmente os nanocompósitos poliméricos são obtidos a partir da adição de materiais inorgânicos como fibra de vidro, carbonato de cálcio, mica, montmorilonita e talco para produzir materiais mais baratos ou com propriedades melhores. A argila do tipo vermiculita por sua vez, vem sendo recentemente estudada na formulação destes híbridos, visando redução de custos ou melhoria de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Este mineral assemelha-se com a mica, diferindo quanto as suas estruturas, é formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio e forma-se principalmente pela alteração da biotita. O Brasil é o quarto maior produtor mundial de vermiculita, com reservas no Piauí, em Goiás, no Paraná, na Paraíba e na Bahia ^(4, 5).

O uso de biopolímeros associado ao estudo da nanotecnologia (nanocompósitos poliméricos) surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas no desenvolvimento de novos materiais com maior responsabilidade ambiental e propriedades diferenciadas tais como: propriedades de barreira, inflamabilidade, propriedades térmicas e elétricas, resistência, aumento do módulo de Young, entre outras ⁽¹⁾. Portanto, tendo em vista a atual preocupação com o meio ambiente - pauta de muitas discussões – o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do teor de vermiculita organofílica nas propriedades mecânicas sob tração e impacto de bionanocompósitos de biopolietileno de alta densidade com concentrações de (0,5 e 1) pcr da fase dispersa na matriz polimérica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Argila vermiculita fração fina de uso comercial, foi cedida pela UBM – União Brasileira de Mineração/Paraíba/Brasil. Aqui denominada de VMT.

- Sal quaternário de amônio do tipo Praepagen WB (Cloreto de estearil dimectil amônio), na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fornecido pela Clariant/PE.

- Como matriz polimérica foi utilizado o grade de Polietileno de Alta Densidade (SHA7260), I'm Green®, fornecido pela Braskem, desenvolvido para o seguimento de injeção, contendo mínimo de fonte renovável de 94%, determinado conforme ASTM D6866. Este grade apresenta densidade relativa de 0,955 g/cm³ e IF = 20 g/10 min. O grade de biopolietileno foi denominado BPEAD.

Procedimento de Organofilização da Vermiculita.

A vermiculita foi previamente submetida ao processo de beneficiamento no Laboratório da UAEMA, onde passou por moagem, em moinho de bolas tipo periquito e, em seguida, passada em peneira ABNT nº 200. Inicialmente foram preparadas dispersões contendo 500mL de água destilada e 24,3g de vermiculita, sendo adicionada aos poucos sob agitação mecânica concomitante durante 20 minutos. Em seguida foi adicionado o tensoativo e mantida a agitação por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso por 24 horas. Após esse tempo, a argila decantou, foi retirado o sobrenadante e adicionada mais 3000 mL de água destilada para lavar a argila e eliminar o excesso de sal. Após a lavagem, foi mantido o repouso por mais 24 horas e em seguida eliminado o sobrenadante. O material decantado foi seco numa estufa de circulação de ar sob temperatura de 60 °C ± 5 °C, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz e moinho periquito até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($\phi = 74\mu\text{m}$) para serem posteriormente caracterizados. A argila, após esse procedimento, torna-se organofílica (OVMT), podendo ser adicionada a matriz polimérica de BPEAD.

Preparação dos Sistemas BPEAD/OVMT

Inicialmente foram preparados concentrados de BPEAD/OVMT nas proporções de 1:1 de BPED e OVMT em um homogenizador termocinético modelo MH-50H da marca MH equipamentos. Estes concentrados foram triturados em moinho de facas e depois incorporados ao BPEAD em concentrações de 0,5 e 1 pcr (partes por cem de resina) numa extrusora de dupla rosca corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer, onde foram usadas as seguintes condições de processamento para todos os concentrados: taxa de alimentação dos materiais na extrusora de 5 kg/h, velocidade das roscas de 250 rpm, perfil de temperatura em todas as zonas da extrusora foi 200 °C e rosca configurada para misturas polímero/argila com elementos dispersivos e distributivos. Em seguida este material foi granulado em um granulador acoplado na própria extrusora. Também foi extrusado o BPEAD puro para as posteriores comparações com os sistemas.

Preparação dos Corpos de Prova

Inicialmente os materiais granulados, puro e contendo 0,5 e 1 pcr de argila foi seco durante 4h a 80°C em estufa a vácuo. Posteriormente, os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de moldagem por injeção a 180 °C nas dimensões de corpos de prova para ensaios de resistência a tração e resistência a impacto Izod conforme as normas ASTM D 638 e ASTM D 256, respectivamente. Foi utilizada uma injetora da marca Fluidmec, modelo H3040.

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS VMT E OVMT E DOS SISTEMAS BPED/OVMT

Difração de Raios X – DRX

Os difratogramas foram obtidos através de um equipamento SHIMADZU XRD-6000. As análises das argilas foram realizadas pelo método do pó utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas e dos sistemas polímero/argila foram realizadas em um espectrômetro modelo Spectrum 400 FT Mid-IR da PerkinElmer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , operando no modo ATR.

Ensaio de Resistência a Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo norma ASTM D 638 a uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ e umidade relativa de $55\% \pm 5$. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal da marca SHIMADZU, modelo AG-IS com célula de carga de 100 KN em uma velocidade constante de 50 mm/min.

Ensaio de Resistência ao Impacto Izod, com entalhe

Os ensaios de resistência ao Impacto Izod, com entalhe foram realizados seguindo a norma ASTM D256, em uma máquina de Impacto RESIL 5,5J da CEAST e pêndulo de 2,75J em temperatura ambiente. Os entalhes dos corpos de prova foram realizados através de uma entalhadeira da MOTSCHVIS da CEAST, com entalhes de 2,5mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de Difração de Raios X – DRX

As amostras de vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) foram caracterizadas por difração de raios X a fim de verificar as fases, bem como impurezas presentes na amostra. No difratograma da VMT, Figura 1, foi observado o pico característico desta argila com distância interplanar de 14,41Å ($2\theta = 6,20^{\circ}$) referente as reflexões basais do plano (001). Os picos que aparecem em $2\theta = 18,68^{\circ}$ e $19,42^{\circ}$, embora com baixa intensidade, também são característicos da vermiculita, estes valores corroboram com os da literatura ⁽⁶⁾. Esta amostra apresenta como impurezas pequenas quantidades de quartzo ($2\theta = 24,92^{\circ}$), e de sepiolita ($2\theta = 31,11^{\circ}$) ⁽⁷⁾. Observa-se para a amostra, OVMT, a reflexão do plano (001) deslocada para um menor valor de $2\theta = 1,72^{\circ}$, quando comparada à amostra natural, VMT, 2θ em torno de $6,2^{\circ}$, mostrando que houve um aumento do espaçamento basal para

51,4 Å, após o tratamento de organofilização. O aumento expressivo do plano (001) da argila obtida após tratamento com o tensoativo iônico, evidencia a intercalação efetiva desse tensoativo nas camadas interlamelares, isto é, a troca ocorrida dos íons presentes pelo cátion proveniente do tensoativo aumenta o espaçamento entre as camadas do argilomineral.

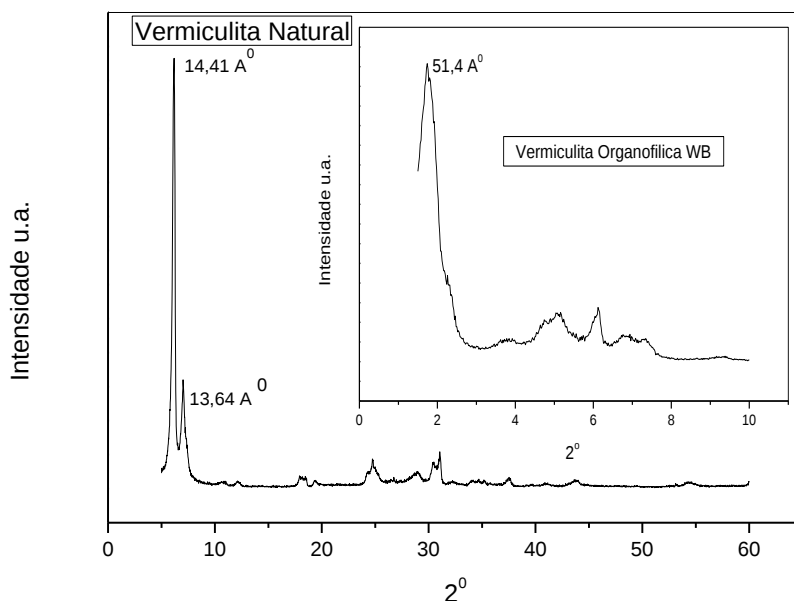


Figura 1: Difratogramas de raios- X da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).

Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT) mostrados na Figura 2 apresentaram bandas de absorção largas e intensas em 3345 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} respectivamente, atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e da água adsorvida na região interlamelar, na sequência aparecem as banda de absorção entre 1640 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} referentes às deformações angulares da água, confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e águas adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio ⁽⁸⁾. A banda de intensidade forte observada tanto para a vermiculita natural quanto na organofílica foi em 958 cm^{-1} e 837 cm^{-1} , sendo referente ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas ⁽⁹⁾. Outras absorções foram observadas em ambas as

amostras em 826 cm^{-1} e 789 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação da ligação Al-OH, e em 768 cm^{-1} e 700 cm^{-1} associado à deformação da ligação Al-O ⁽¹⁰⁾.

As amostras de vermiculitas organofílicas apresentaram bandas de absorções em torno de 2985 cm^{-1} e 2787 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH_3 e CH_2 . Sendo esses resultados coerentes aos reportados na literatura ^(10; 11). Na região de 1424 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} observa-se a banda referente às vibrações de flexão dos grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}$. A presença dessa banda sugere que houve a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da vermiculita ⁽¹²⁾ já que esses grupos funcionais fazem parte da estrutura química do tensoativo. O aparecimento dessas novas bandas pode ser também interpretado pelo aumento da propriedade hidrofóbica, resultado da formação da organovermiculita ⁽¹³⁾.

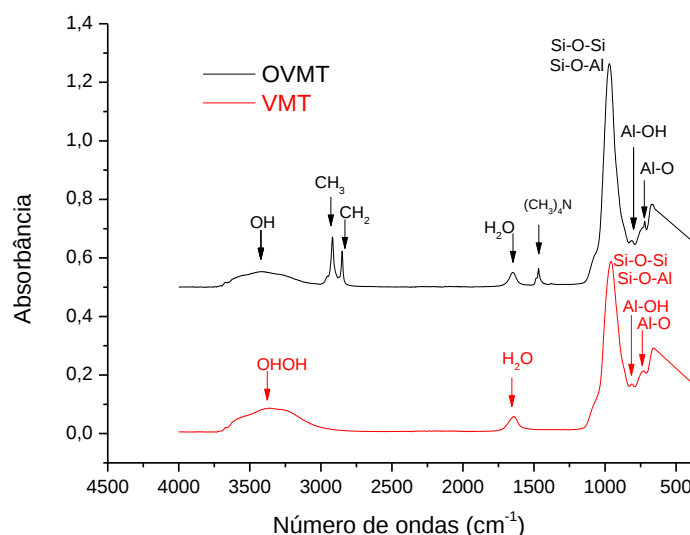


Figura 2: Espectro de infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofílica (OVMT).

O BPEAD é formado pela repetição dos grupos $-(\text{CH}_2)-$, onde é possível observar no espectro da Figura 3 as bandas de absorbância características das ligações simples de C-H do tipo sp^3 , cujos valores das bandas de absorção se situam nas seguintes regiões espectrais: 2950 e 2850 cm^{-1} , entre 1418 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} e em aproximadamente 700 cm^{-1} e 745 cm^{-1} ⁽¹⁴⁾.

Os picos característicos dos nanocompósitos BPEAD/OVMT foram observados sem alterações significativas quando comparados aos picos do BPEAD puro, sendo

praticamente invisível a presença do tensoativo nos sistemas investigados, provavelmente devido a ocorrência de bandas superpostas⁽¹⁵⁾, visto que os intervalos entre as bandas de absorção do polímero são próximos das bandas de absorção do tensoativo iônico Praepagen WB, cujos valores espectrais estão situados na faixa de 2956 cm^{-1} e 2867 cm^{-1} correspondentes às vibrações de estiramentos assimétricos do grupo CH_3 ; o par de bandas na faixa de 2867 cm^{-1} e 2785 cm^{-1} é respectivamente as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 e a banda na faixa de 1429 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} indica vibração de flexão do grupo CH_2 ⁽¹¹⁾.

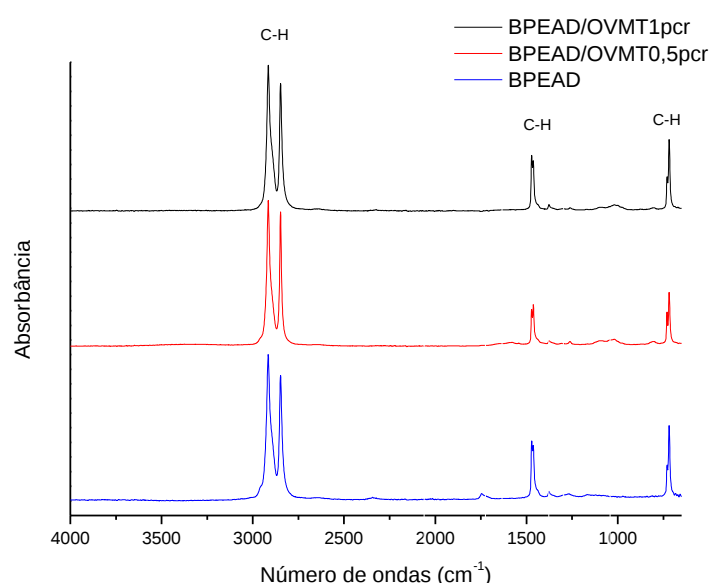


Figura 3: Espectro de infravermelho do BPEAD puro e dos nanocompósitos.

Ensaios Mecânicos sob Tração e Impacto Izod

A Tabela 1 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de tração e impacto para o biopolietileno de alta densidade puro e suas misturas com 0,5 e 1 pcr de vermiculita organofílica. De acordo com os dados reportados na Tabela 1 é possível observar que o teor de argila, mesmo sendo relativamente pequeno, exerceu efeito nas propriedades mecânicas. Com o acréscimo do teor de carga, observou-se que o módulo de elasticidade tendeu a aumentar e a resistência ao impacto decresceu, evidenciando que os sistemas tornaram-se mais rígidos quando comparados com o polímero puro. Na propriedade de resistência a tração não foi observada mudança significativa.

Tabela 1. Valores de propriedades mecânicas para os nanocompósitos de (BPEAD/OVMT) contendo 0,5 e 1 pcr de argila.

Materiais	Resistência a Tração (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
BPEAD	19,0 ± 0,2	859,4 ± 24,7	29,5 ± 2,5
BPEAD/OVMT0,5pcr	19,2 ± 0,2	890,5 ± 18,8	27,4 ± 2,0
BPEAD/OVMT1pcr	19,5 ± 0,2	946,1 ± 15,9	25,2 ± 1,7

CONCLUSÕES

A análise de Infravermelho da vermiculita natural mostra grupos funcionais e tipos de ligações característicos, presentes nesse argilomineral. Na vermiculita organofílica observou-se a presença dos grupos característicos do tensoativo intercalados. Esses resultados corroboram com as análises de difração de raios X que mostram a distância interplanar basal característica da vermiculita natural e evidencia a intercalação do sal entre as camadas do argilomineral pelo aumento dessa distância interplanar basal e o deslocamento dos picos para menores ângulos. Com as medidas das bandas de absorção por espectroscopia no infravermelho dos sistemas polímero/argila organofílica foi praticamente invisível a presença do sal devido a sobreposição das curvas, visto que os intervalos das bandas do polímero e do tensoativo são próximos.

A adição da argila vermiculita organofílica afetou de maneira discreta as propriedades mecânicas dos sistemas devido ao pequeno teor da carga. O Módulo de elasticidade apresentou aumento relevante e a propriedade de resistência ao impacto foi reduzida, enquanto a resistência a tração foi praticamente inalterada. A correlação desses dados sugere a formação de uma estrutura mais rígida quando comparada ao polímero puro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Braskem pelo fornecimento do BPEAD, à União Brasileira de Mineração - UBM pelo fornecimento da vermiculita, à Clariant/PE pelo fornecimento do Praepagen WB, à CAPES pelo apoio financeiro e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat da UFCG.

REFERÊNCIAS

- (1) VIANA, J. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, p. 20 – 25, 2012.
- (2) BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.
- (3) <http://www.braskem.com.br/plasticoverde/faq.html>. Acesso em: 03/04/2013.
- (4) PARENTE, R. C.; OLIVEIRA, U. L – Perfil analítico da vermiculita, **DNPM**, Brasília, n.60. 1986.
- (5) OLIVEIRA, I. T. D.; VISCONTE, L. L. Y. Análise Térmica e Resistência à Flexão de compósitos de HDPE e Vermiculita. **Anais do 9º CBPol**, Campina Grande, PB, Brasil, 2007.
- (6) MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr, R. C.; **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2a edition. Oxford-New York: Oxford University Press, 1997.
- (7) VALDIVIEZO, E. V. Caracterização tecnológica de insumos minerais para a perfuração 1-2 mm de poços de petróleo – Sub-projeto: Estudo de caracterização e processamento de vermiculitas para aplicações em fluidos de perfuração de poços de petróleo. **Relatório Final**, FINEP-CTPETRO/FADE, Campina Grande, Brasil, 22p, 2003.
- (8) SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; IEMLE, D. J., **Identificação de compostos orgânicos**. 7. ed. New York: LTC, 2007.
- (9) VIEN, L. D., et al. **The Handbook of Infrared and ramam characteristic identification of organic compounds**. 1.^a New York Boston: Academic Press, 1991.
- (10) ALMEIDA, S. R. K., **Híbridos inorgânico - orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – Adsorção e Calorimetria**. Dissertação de Mestrado, UFPB, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa – PB, Brasil 2008.

- (11) ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 1, p. 38-45, 2006.
- (12) MADEJOVÁ, J., **Comparative FT-IR study os structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite.** Spectrochimica Acta part A 1397-1406, 1998.
- (13) XU, J. et al., Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. **European Polymer Journal**. 41, 881–888, 2005.
- (14) TORRES, A. A. U.; ALMEIDA, J. R. M.; HABAS, J. P. Avaliação do Efeito de um Óleo Parafínico sobre o Comportamento Físico-Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade. **Polímeros**, vol. 20, n. especial, p. 331-338, 2010.
- (15) CANEVAROLO Jr, S. V. **Espectro vibracional de absorção no infravermelho.** Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, p. 27-28, 2003.

DEVELOPMENT OF BIOPE/VERMICULITE BIONANOCOMPOSITE

ABSTRACT

The polymers derived from petroleum have caused environmental impacts due to improper disposal. An alternative is the use of biopolymers as the biopolyethylene (bioPE). Polymer-clay nanocomposites have attracted the interest of researchers, because they have good thermal and barrier properties, flame retardancy, toughness and high modulus. This study evaluated the effect of the vermiculite content on the mechanical properties of bioPE/vermiculite bionanocomposites. The vermiculite was modified with the surfactant becoming organophilic. The bionanocomposites were prepared by extrusion followed by injection molding. The vermiculite was characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) and the bionanocomposites by mechanical properties. The results of XRD and FTIR suggested that the vermiculite was successfully organophilized. The results of mechanical properties showed an increase in the modulus and a decrease in the impact strength with the increase in the clay content, while the tensile strength remained almost unchanged.

Keywords: biopolyethylene, vermiculite, organophilization, bionanocompósitos.