

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA VERMICULITA E EFEITO DO TEOR NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE BIONANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE BIOPOLIETILENO

R. B. L. Hanken (1)
P. Agrawal (1)
S. N. Cavalcanti (1)
A. M. Alves (1)
A. P. M. de Araújo. (1)
R. C. Silva (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

A preocupação com os impactos ambientais gerados pelos plásticos, motiva a utilização de biopolímeros, como o polietileno verde (Bio-PE), que reforçado com carga inorgânica, tipo vermiculita, torna-se uma alternativa favorável para produzir bionanocompósitos. Neste trabalho foi avaliado o efeito do teor de uma vermiculita organofílica nas propriedades reológicas de bionanocompósitos de bioPE/vermiculita. A argila foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Seus resultados sugeriram que a organofilização foi eficiente. Os bionanocompósitos foram preparados por extrusão seguida de injeção e, caracterizados por ensaios reológicos em um plastômetro (MFI) e reômetros rotacional e capilar. Os resultados de MFI e reometria rotacional indicaram que o acréscimo de argila tornou o polímero mais viscoso em baixas taxas de deformação, enquanto que em altas taxas de deformação (no reômetro capilar) o efeito foi contrário, a viscosidade diminuiu com o aumento do teor de argila, aumentando o grau de pseudoplasticidade.

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

INTRODUÇÃO

O mundo está enfrentando grandes desafios para atender a crescentes demandas por produtos básicos, produtos acabados e serviços e, ao mesmo tempo, minimizar os impactos ambientais gerados pela manufatura, uso e descartes inadequados destes produtos sobre a Terra ⁽¹⁾. Diante desta problemática fez-se necessário o desenvolvimento de novos tipos de materiais ambientalmente corretos

ou amigáveis, tais como os biopolímeros ⁽²⁾. Dentre estes materiais, o biopolietileno verde, associado à nanotecnologia tem emergido como uma solução eficiente, rentável e ambientalmente aceitável para o desafio global de sustentabilidade enfrentado pela sociedade.

O biopolietileno ou “polietileno verde” é uma resina polimérica, que passou a ser comercializado em 2010 pela Braskem e, é obtida a partir da polimerização do eteno, que por sua vez é gerado pela fermentação e destilação da cana-de-açúcar, que produz inicialmente o etanol para ser desidratado e transformado no monômero eteno. Este biopolímero possui estrutura semelhante ao polímero originado a partir do eteno, proveniente da rota petroquímica, e corresponde a uma inovação tecnológica, pois durante o ciclo de produção absorve CO₂ da atmosfera, além disso, reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de artefatos plásticos ^(3, 4).

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 ^(5, 6).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi preparar bionanocompósitos de biopolietileno com argila vermiculita organofílica nacional e avaliar o efeito do teor desta carga nas propriedades reológicas destes bionanocompósitos com concentrações de 3 e 10 pcr (partes por cem de resina) 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 dimecetil 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), l'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 n° 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 n° 200 ($\phi = 74\mu\text{m}$) para serem posteriormente caracterizados. A argila VMT, 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 BPEAD 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 3 e 10 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 3 e 10 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 BPEAD/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 natural e organofílica 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.

Plastômetro

As medidas do índice de fluidez (MFI) foram realizadas num equipamento Plastômetro da DSM modelo MI-3, segundo a norma ASTM D1238, utilizando massa de 2,16 Kg a 200°C. O valor final do MFI foi determinado pelo valor médio de cinco amostras.

Reômetro rotacional

Os corpos de prova foram submetidos a ensaios reológicos em baixas taxas de cisalhamento em um reômetro oscilatório Anton-Paar MCR 301 sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N_2), onde foi avaliada a viscoelasticidade do material. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1 mm. Todas as medidas foram realizadas dentro do regime de viscoelasticidade linear.

Reômetro capilar

O comportamento reológico a altas taxas de cisalhamento da resina pura de BPEAD e de seus bionanocompósitos de BPEAD/OVMT foram realizados por meio de ensaios de reometria capilar em um reômetro modelo Ceast SR20 da Instron/Ceast. Utilizou-se um capilar com razão $L_c/D_c = 30$. Os ensaios foram realizados a 200°C (temperatura de extrusão), varrendo a taxas de cisalhamento compreendidas entre 100 e 10000 s^{-1} .

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 ⁽⁷⁾. Esta amostra apresenta como impurezas pequenas quantidades de quartzo ($2\theta = 24,92^\circ$), e de sepiolita ($2\theta = 31,11^\circ$) ⁽⁸⁾. 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.

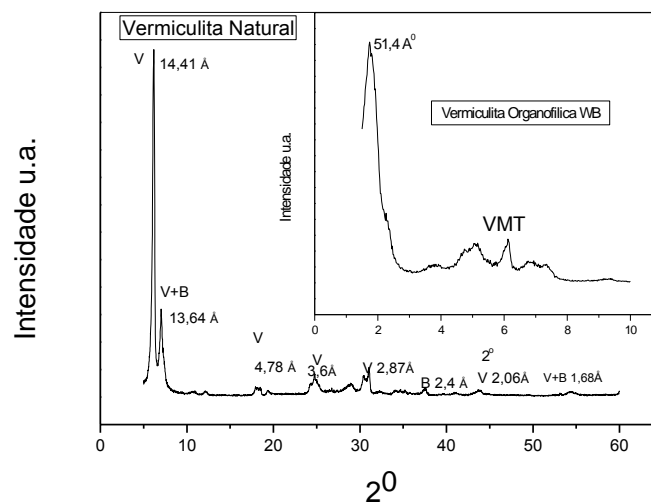


Figura 1: Difratogramas de raios- X da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).

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 seqüência 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 ⁽⁹⁾. 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 ⁽¹⁰⁾. 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 ⁽¹¹⁾.

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 ^(11,12). 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 ⁽¹³⁾ 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 ⁽¹⁴⁾.

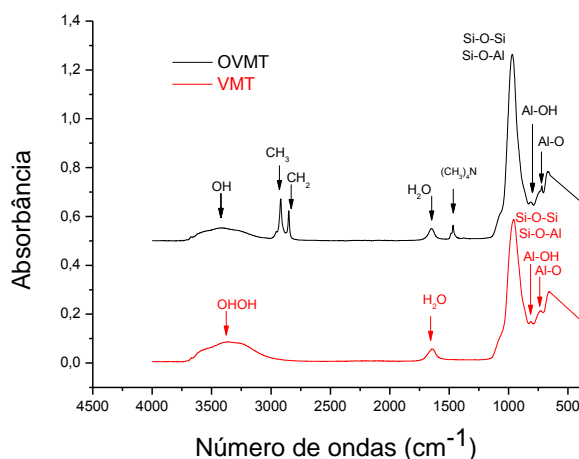


Figura 2: Espectro de infravermelho da vermiculita natural (VMT) e organofilizada (OVMT).

Ensaio Reológicos

De acordo com as medidas do índice de fluidez (MFI), apresentados na Tabela 1, as quais ocorrem em baixas taxas de cisalhamento, observa-se que a concentração de argila alterou a viscosidade da matriz polimérica, uma vez que

houve variação deste parâmetro para diferentes teores de argila. A viscosidade aumentou com acréscimo de 3 pcr de argila, no entanto, para o teor de 10 pcr houve maior fluidez, onde se esperava a maior viscosidade. Provavelmente, nesta concentração e para esta condição de medida, ou seja, temperatura e taxa de cisalhamento (associada à vazão no capilar do equipamento), a argila organofílica pode ter atuado como lubrificante interno ou durante o fluxo o campo de tensões pode ter promovido a ruptura dos aglomerados de argila diminuindo a resistência ao fluxo e favorecendo a fluidez do sistema.

Tabela 1 - Valores do Índice de Fluidez para o BPEAD e para os bionanocompósitos de BPEAD/OVMT.

Materiais	Medida do Índice de Fluidez (g/10min)
BPEAD	24,5 ± 5,3
BPEAD/OVMT3pcr	15,7 ± 4,0
BPEAD/OVMT10pcr	22,7 ± 5,4

Analisando o gráfico da Figura 3, observa-se que comparado ao BPEAD puro, o módulo de armazenamento (G') aumenta com o teor de argila e sua declividade torna-se menor em baixas frequências, podendo ser atribuído à tendência de formação de um pseudosólido, visto que o maior teor de argila aumenta as possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica, exigindo maior nível de tensão necessária para iniciar o escoamento do sistema.

A Figura 4 ilustra o comportamento reológico da viscosidade complexa ((η^*)) em regime viscoelástico linear a 200°C, para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT. Pode-se observar que, à medida que o teor de argila aumenta, há uma tendência a um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências, isso significa que os sistemas apresentam maior resistência ao fluxo. Entretanto, a partir da frequência de 10 rad/s é possível observar para todos os sistemas um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade complexa diminui com a frequência e se aproxima do polímero puro em frequências elevadas acima de 100 rad/s. Isto se deve ao fato de uma menor resistência a deformação

devido ao alinhamento preferencial das partículas de argila e das moléculas do polímero, no sentido do escoamento (campo de fluxo). Na concentração de 10 pcr o comportamento pseudoplástico é visível em toda faixa de frequência o que pode-se inferir que a viscosidade complexa torna-se mais dependente da frequência. Este comportamento pode está relacionado com a redução do tamanho dos aglomerados de partículas durante o escoamento (campo de tensões) onde neste caso as partículas tendem a se orientar diminuindo os contatos e favorecendo o escoamento do sistema.

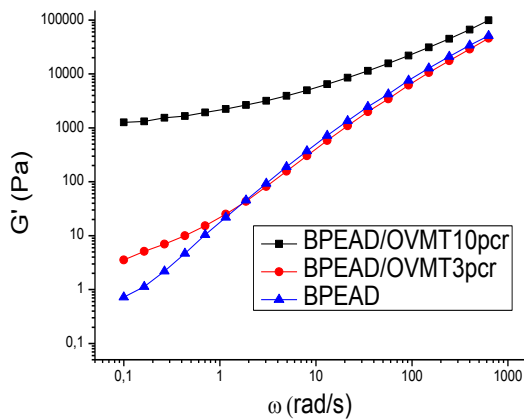


Figura 3: Módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.

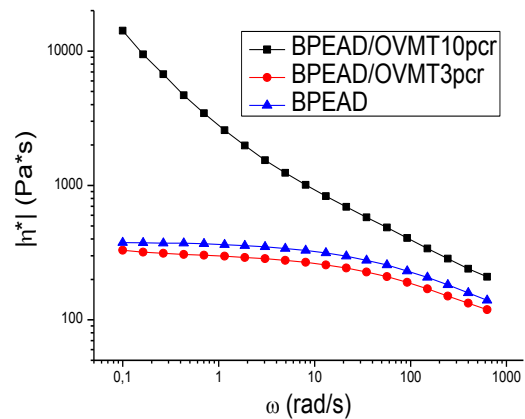


Figura 4: Viscosidade complexa $|\eta^*|$ em função da frequência para o BPEAD puro e para os sistemas BPEAD/OVMT.

Medidas de reometria capilar são bastante relevantes quando se deseja avaliar o material durante o processamento, visto que são obtidas em taxas de cisalhamento elevadas e similares as condições de processamento típicas de processos de moldagem por extrusão e injeção que variam entre 100 e 10000s⁻¹. Os padrões de reometria capilar apresentados na Figura 5 sugerem que o teor crescente de OVMT promove uma discreta redução gradual na viscosidade sob elevadas taxas de cisalhamento, que segundo Paz, et al. (2013) ⁽¹⁵⁾ implica numa melhor processabilidade do material. A redução na viscosidade dos bionanocompósitos pode está relacionada com a ruptura de aglomerados e redução da resistência ao fluxo, bem como ao efeito de orientação das nanopartículas dispersas de argila, que podem ter atuado como lubrificantes ou espaçadores entre as moléculas do polímero, diminuindo o atrito. A partir do gráfico da Figura 6,

observa-se que a matriz polimérica e os sistemas contendo OVMT mantêm a não linearidade sob a ação de elevadas taxas de cisalhamento, apresentando assim comportamento de um fluido não newtoniano.

BPEAD e para os sistemas
BPEAD/OVMT

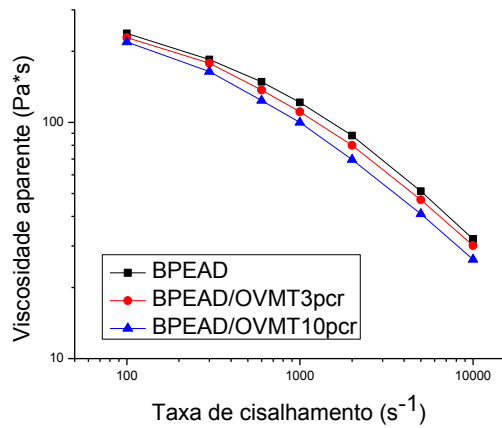


Figura 5: Curvas de viscosidade aparente para o BPEAD e para os sistemas BPEAD/OVMT

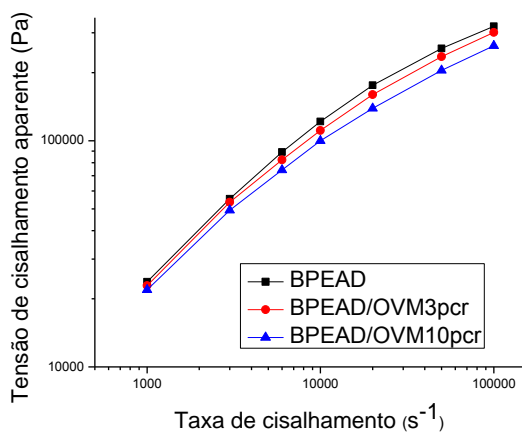


Figura 6: Curvas de fluxo para o

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.

Os ensaios reológicos indicaram que o aumento do teor de argila, promoveu aumento no valor da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento em regime oscilatório, no entanto em altas taxas de cisalhamento este efeito se inverte.

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) DIALLO, M. S.; FROMER, N. A.; JHON, M. S. Nanotechnology for Sustainable development: retrospective and outlook. **J. Nanopart Res.**, p. 1-16, 2013. DOI 10.1007/s11051-013-2044-0
- (2) BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.
- (3) <http://www.braskem.com.br/plasticoverde/faq.html>. Acesso em: 03/04/2013.
- (4) CASTRO D. O.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E.; MARINI, J. Preparação e caracterização de bionanocompósitos baseados em fibras de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 65-73, 2013.
- (5) PARENTE, R. C.; OLIVEIRA, U. L – Perfil analítico da vermiculita, **DNPM**, Brasília, n. 60, 1986.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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.

- (9) SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; IEMLE, D. J. **Identificação de compostos orgânicos**. 7. ed. New York: LTC, 2007.
- (10) VIEN, L. D. **The Handbook of Infrared and ramam characteristic identification of organic compounds**. 1.^a New York Boston: Academic Press, 1991.
- (11) 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.
- (12) 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**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.
- (13) MADEJOVÁ, J. **Comparative FT-IR study os structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite**. Spectrochimica Acta part A, p. 1397-1406, 1998.
- (14) XU, J; LI, R. K. Y.; XU, Y.; MENG, Y. Z. Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 881–888, 2005.
- (15) PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO T. J. A.; PESSAN L. A.; PASSADOR, F. R. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 682-689, 2013.

ORGANOPHILIZATION VERMICULITE CLAY AND EFFECT OF CONTENT IN THE RHEOLOGICAL PROPERTIES BIONANOCOMPOSITES WITH MATRIX OF BIOPOLYETHYLENE

ABSTRACT

Concern about the environmental impacts generated by plastic, motivates the use of biopolymers, such as green polyethylene (Bio - PE) reinforced with inorganic filler, like vermiculite, becomes a favorable alternative to produce bionanocomposites. In this work the effect of the concentration of organic vermiculite has been reported in the rheological properties of bionanocomposites bioPE/vermiculite. The clay was characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Their results suggested that the organophilization was efficient. The bionanocomposites were prepared by extrusion followed by injection and characterized by rheological

measurements in a plastômetro (MFI) and rotational and capillary rheometers. Results of MFI and rotational rheometer indicated that the addition of the clay became more viscous polymer at low shear rates , whereas at higher shear rates (in the capillary rheometer) has the opposite effect , viscosity decreased with increasing content of clay, increasing the degree of shear thinning .

Keywords: biopolyethylene, vermiculite, rheology, bionanocomposites.