

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEDB/PBAT/PLA E BENTONITA ORGANOFÍLICA

Daniela Casimiro de Figueredo¹; Patrícia Negrini Siqueira Poveda², Hamilton Viana¹,
Derval dos Santos Rosa¹

¹Universidade Federal do ABC ²Colorfix Itamaster S.A

derval.rosa@ufabc.edu.br

RESUMO

Devido à ascensão da química verde nos anos 90, tem havido uma demanda pela geração de materiais biodegradáveis que produzam impactos mínimos ao ambiente. Enquadram-se nesta classe de materiais alguns nanocompósitos. Neste contexto, seis formulações contendo polietileno de baixa densidade (PEBD), uma mistura compatibilizada de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e poli(ácido lático) (PLA) sob a marca comercial Ecovio[®], e argila bentonita organofílica foram processadas por extrusão tubular para a obtenção de filmes, os quais foram caracterizados por difração de raios-X, índice de fluidez e ensaios mecânicos. A difratometria revelou que a nanoargila composta predominantemente por montmorilonita, quartzo e caulinita pode promover a formação de compósitos intercalados ou esfoliados. A argila também afetou a fluidez dos compósitos com variações, em módulo, de até $\pm 4\%$, conforme evidenciado pelo índice de fluidez. Os testes mecânicos, por sua vez, demonstraram que não houve uniformidade no comportamento mecânico dos nanocompósitos.

Palavras-chaves: Nanocompósitos, bentonita, LDPE, PLA, PBAT.

INTRODUÇÃO

Os polietilenos são termoplásticos utilizados para inúmeras aplicações que vão desde sacolas até embalagens para fármacos. É tal a importância dos polietilenos que estimativas indicam que 40% da demanda mundial de poliolefinas referem-se a esta classe de polímeros [1].

Entre os diversos tipos de polietilenos, o de baixa densidade (PEBD) caracteriza-se por ter estrutura ramificada, tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis [1].

Assim como a maioria dos produtos derivados de polímeros termoplásticos, os artefatos de PEBD possuem vida útil curta. Como consequência, seu descarte inadequado pode tornar-se um problema de poluição ambiental, uma vez que os polietilenos não são biodegradáveis.

Com a ascensão da química verde na década de 90, o interesse no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, isto é, que se decompõem em dióxido de carbono e água mediante a presença de microorganismos ou enzimas, ou nas técnicas que tornam polímeros convencionais mais suscetíveis à biodegradação também ascenderam [2-3].

Diferentemente do PEBD, polímeros sintéticos como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) são biodegradáveis e são bons substituintes em aplicações usuais do PEBD. Porém ambos os polímeros são caros, o que inviabiliza, em parte, a disseminação de sua comercialização [4-5].

Em se tratando ainda de biodegradação de polímeros, há relatos de que nanorreforços, como a argila, promovem a suscetibilidade à biodegradação de polímeros. É reportado também que para favorecer a formação de estruturas esfoliadas (estruturas estas que conferem aos nanocompósitos propriedades mecânicas e barreira superiores à de compósitos intercalados) em nanocompósitos com polímeros como material matricial deve-se utilizar argila organofílica. Tal argila é geralmente obtida por tratamento com um sal quaternário de amônio [6].

Entre as nanoargilas utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, destaca-se a montmorilonita. Aqui no Brasil, no entanto, a montmorilonita é um argilomineral presente em até 70% na composição da bentonita, que é uma outra modalidade de argila. Consequentemente, a bentonita é viável para a preparação de nanocompósitos [7].

Portanto, a fim de aliar as características do PEBD, do PLA, do PBAT e da bentonita, filmes de PEBD/Ecovio (mistura compatibilizada comercial (BASF) de PLA e PBAT nas proporções de 45:55, respectivamente) e bentonita organofílica foram preparados por extrusão e caracterizados por difração de raios-X, índice de fluidez e propriedades mecânicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Polietileno de baixa densidade (UB-160C) com índice de fluidez de 6,1 g/10 minutos, densidade de 0,918 g/cm³ e, também, o polietileno UB-113C com índice de fluidez de 2,8 g/10 minutos e densidade de 0,924 g/cm³, ambos fornecidos pela Quattor S.A (Santo André, SP, Brasil).

Uma mistura comercialmente disponível de poli(ácido láctico) e poli(butileno adipato co-tereftalato) nas proporções de 45:55 sob a marca Ecovio[®] L BX 8145 com índice de fluidez < 2,5 ml/10 minutos e densidade de 1,25 g/cm³ proveniente da BASF S.A.

Argila bentonita organofílica modificada com um sal quaternário de amônio Pegmatone[®] 4 com densidade entre 0,8 – 1,0 g/cm³ obtida da Pegmatech especialidades tecnológicas LTDA (João Pessoa, PB, Brasil).

Preparação dos filmes

Masterbatches foram preparados com PEBD UB-160C e com 20% de nanoargila em um misturador de alta rotação modelo MH-600 (MH Equipamentos LTDA, SP, Brasil) a uma velocidade de 3600 rpm. O material fundido foi moído em um moinho (MH Equipamentos LTDA, SP, Brasil) e colocado em uma extrusora dupla rosca co-rotacional segmentada modelo CDR 22 (Imacom Indústria e Comércio de Máquinas LTDA, Diadema, SP, Brasil), com diâmetro de rosca de 22 mm e relação L/D 36, cujo perfil de temperatura foi de 50,110,110,110,80,110,110,10 °C do funil para a matriz a uma velocidade de 380 rpm.

Os *masterbatches* foram então diluídos em uma mistura de PEBD UB-113C e de Ecovio[®] conforme as concentrações de cada amostra (Tabela 1). Em seguida, foram processados em extrusora mono rosca EL-25 (BGM, Taboão da Serra, SP, Brasil) com diâmetro de rosca de 25 mm e relação L/D 30. O perfil de temperatura utilizado foi de 120/130/140 °C do funil para a matriz.

Tabela 1: Composição, percentual (em massa), de cada amostra preparada.

Amostra	Porcentagem (em massa)		
	PEBD	Ecovio®	Bentonita
PE100	100	0	0
PE10V0A	90	10	0
PE30V0A	70	30	0
PE0V3A	97	0	3
PE10V3A	87	10	3
PE30V3A	67	30	3

Os filmes foram preparados a partir dos compostos originados da diluição dos *masterbatches* que foram processados em uma extrusora com matriz para filme do tipo balão AX16LD26 (AX Plásticos Máquinas Técnicas LTDA, Diadema, SP, Brasil) cujos perfis de temperatura foram de 160,160,170 °C e 135,140,145 °C para o polietileno e Ecovio®, respectivamente do funil para a matriz. A velocidade aplicada foi de 60 rpm para ambos os casos.

Difração de raios-X

Para a caracterização da bentonita, utilizou-se um difratômetro XRD 6000 (SHIMATZU) com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA cuja radiação Cu K α ($\lambda=0,154$ nm) foi usada para varrer as amostras entre os ângulos $2\theta = 5.0^\circ$ - 80° .

Índice de fluidez

Para a determinação do índice de fluidez foi utilizado um plastômetro CEAST Italy (CEAST, Itália) nas condições de 190°C e carga de 2,16 kg conforme norma ASTM D 1238-10.

Testes mecânicos

As propriedades mecânicas dos corpos de prova foram determinadas de acordo com a norma ASTM D-882, utilizando-se uma máquina de teste Emic DL2000. O programa de controle empregado foi o *Tesc 3.04*. A velocidade do ensaio foi de 500 mm/min juntamente com uma célula de carga cuja capacidade era de 5 kN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X obtido para a argila bentonita Pegmatone 4, utilizada na preparação dos nanocompósitos.

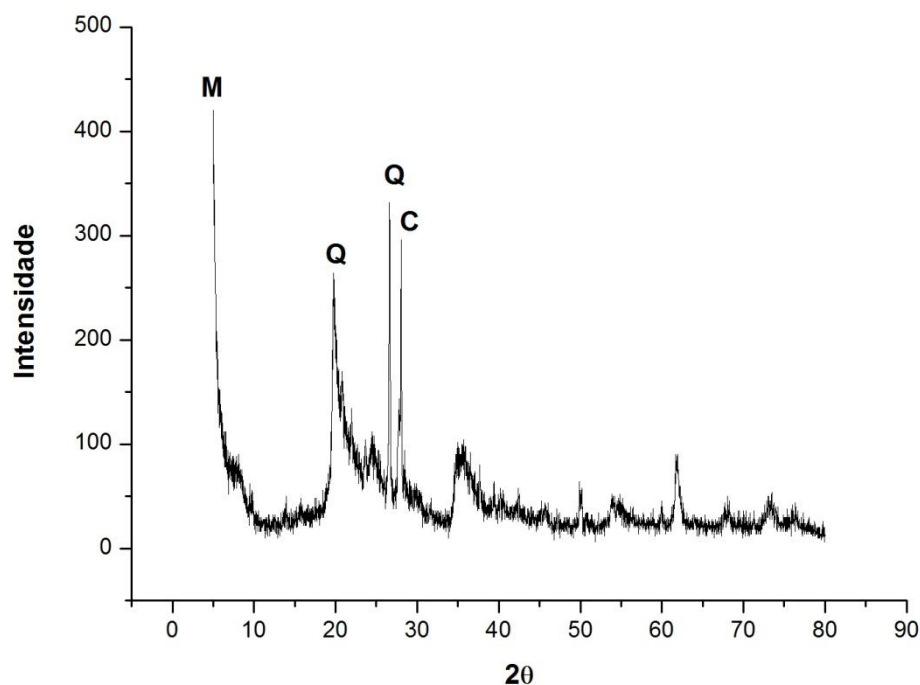


Figura 1: Ilustração do difratograma da argila bentonita organofílica Pegmatone[®] 04 utilizada na preparação dos nanocompósitos. As letras C, M e Q referem-se, respectivamente, a caulinita, a montmorilonita e ao quartzo.

A partir dos dados do difratograma ilustrado na Figura 1 determinaram-se as distâncias interplanares dos compostos cristalinos presentes na argila com o auxílio da lei de Bragg (I):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (I)$$

Na qual, n representa a ordem de difração (1,0); λ é o comprimento de onda da radiação de Cu K α (0,154 nm); d equivale a distância interplanar e θ , ao ângulo de difração.

O pico em $2\theta = 5,02^\circ$, com distância interplanar equivalente a 1,76 nm, é atribuído ao plano 001 que se refere à montmorilonita, argilomineral cuja concentração está entre 55% e 70% na bentonita. Segundo A. R. Morales *et al.* este plano é a região da argila sujeita à modificações nos espaçamentos basais quando em presença de um sal orgânico. Assim, a análise deste plano possibilita a detecção da intercalação e/ou esfoliação da argila promovida pela introdução de um polímero [7].

Segundo estudos de A. W. Rodrigues e dos Santos *et al.*, as argilas bentonitas puras, isto é, não modificadas em reações de troca catiônica, possuem espaçamento basal médio de 1,4 nm no plano 001 - independentemente da sua natureza sódica ou cálcica - manifestado em ângulos de difração 2θ entre 6° e 7° . Desta forma, o deslocamento do pico característico da montmorilonita para um ângulo menor no difratograma (Figura 1) sugere que houve uma intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as lamelas da bentonita. Como conseqüência, a distância interplanar aumentou de 1,4 para 1,76 nm, o que resulta em um acréscimo substancial de aproximadamente 26%. M. Arroyo *et al.* reportaram que este aumento nas distâncias interplanares podem alcançar até 40% [8-10].

Os demais picos observados na Figura 1 que merecem ser mencionados ocorrem nos ângulos de difração em $19,72^\circ$; $26,62^\circ$ e $28,04^\circ$. Suas distâncias interplanares equivalem a 0,45; 0,34 e 0,32 nm, respectivamente, e correspondem ao quartzo e a caulinita. Na literatura consultada, no entanto, nada relevante acerca das influências destas impurezas sobre as propriedades das argilas ou dos nanocompósitos foi encontrado [8-9].

Índice de fluidez

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados obtidos no ensaio de índice de fluidez, em função da concentração de Ecovio[®], das misturas poliméricas sem bentonita e dos nanocompósitos, respectivamente.

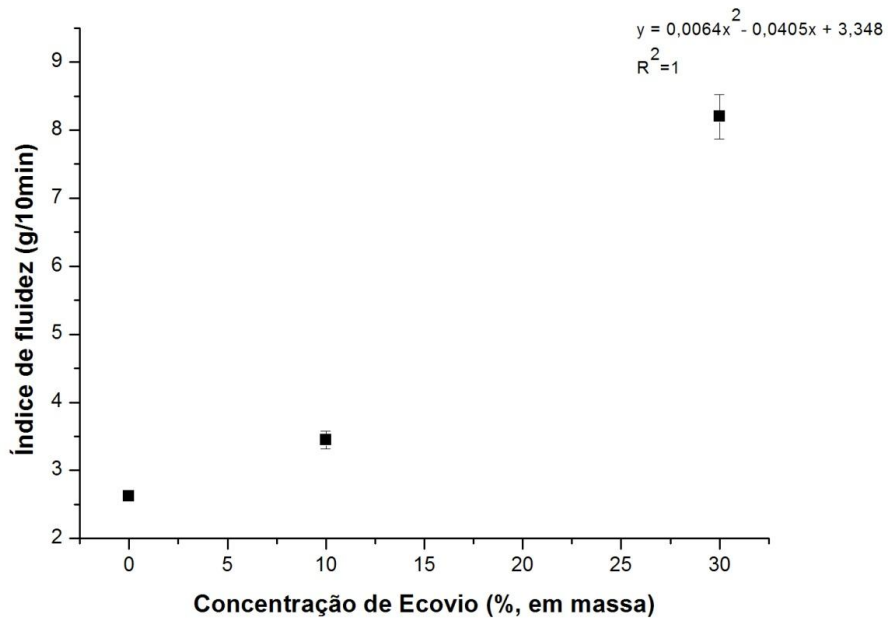


Figura 2: Índice de fluidez, em função da concentração de Ecovio[®], das misturas sem bentonita.

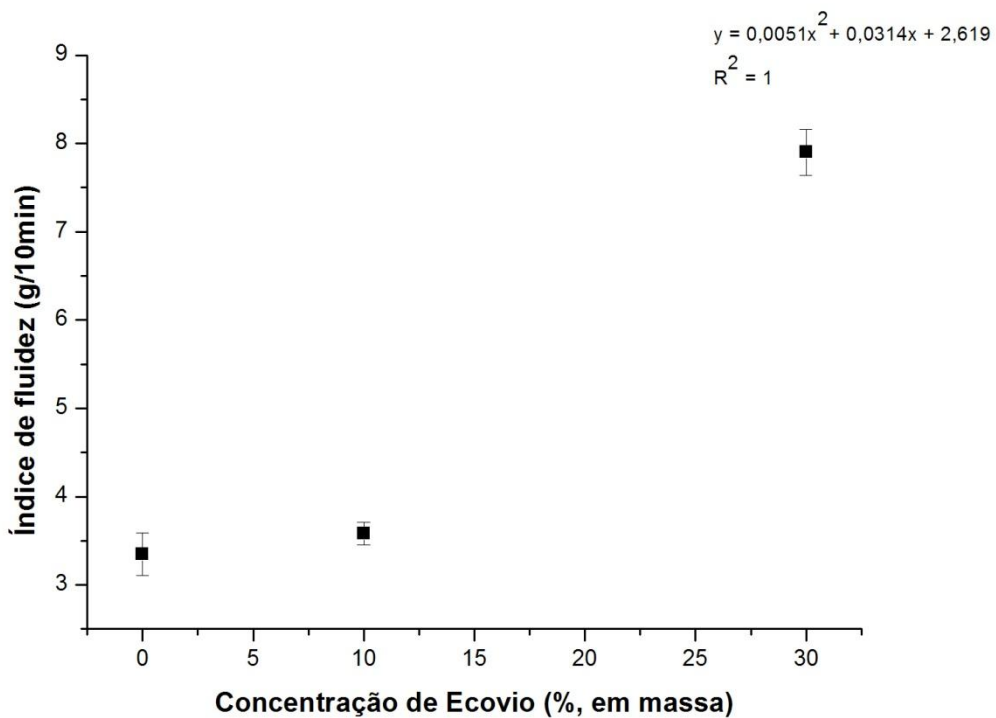


Figura 3: Índice de fluidez dos nanocompósitos em função da concentração de Ecovio[®].

Sabe-se que o índice de fluidez é um parâmetro influenciado por variáveis como a massa molecular, sua distribuição e a existência de ramificações na cadeia do polímero (ou mistura polimérica) avaliado [11].

Com isto em mente, nas Figuras 2 e 3 pode-se observar que a fluidez das misturas de PEBD e Ecovio[®] e dos nanocompósitos aumentaram de acordo com uma função quadrática em função do teor de Ecovio[®]. A partir de tais resultados, pode-se inferir que o aumento na fluidez dos sistemas pode ter ocorrido devido a uma diminuição da massa molar provocada por degradação térmica durante o ensaio.

Entretanto, se os módulos dos índices de fluidez das misturas e dos nanocompósitos forem comparados, pode-se inferir acerca da atuação da bentonita sobre o processo de degradação. Assim, ao compararem-se as formulações PE0V3A e PE0V0A verificou-se que a primeira possui um índice de fluidez 27,8% superior a segunda. Os nanocompósitos PE10V3A e PE30V3A, por sua vez, sofreram uma variação na fluidez de + 3,9% e - 3,6% em relação às misturas PE10V0A e PE30V0A, respectivamente. Logo, de acordo com estes dados experimentais, a argila apenas retardou o processo de degradação para o nanocompósito com a maior concentração de Ecovio[®].

Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos testes mecânicos para avaliar o comportamento das misturas e dos nanocompósitos na resistência a tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young.

Tabela 2: Valores obtidos para as propriedades mecânicas (resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young para cada amostra preparada.

Amostra	Propriedades mecânicas avaliadas		
	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PE100	0,57 ± 0,14	675,29 ± 306,64	2,73 ± 1,15
PE10V0A	0,62 ± 0,30	94,27 ± 108,53	22,31 ± 16,49
PE30V0A	6,04 ± 1,88	34,36 ± 14,74	366,18 ± 295,62
PE0V3A	9,96 ± 4,19	803,67 ± 279,92	39,30 ± 22,33
PE10V3A	5,53 ± 1,71	511,09 ± 473,91	91,18 ± 90,04
PE30V3A	4,46 ± 1,68	223,19 ± 166,31	38,87 ± 20,77

A partir dos dados exibidos na Tabela 2, é possível verificar que não há uma uniformidade rigorosa nas propriedades mecânicas. No entanto, é evidente que há uma tendência nos nanocompósitos em apresentarem maiores resistência à tração e

alongamento na ruptura e menor rigidez quando comparados às misturas poliméricas.

Ressalta-se, contudo, que entre os nanocompósitos avaliados, apenas os que não continham Ecovio[®] exibiram o melhor desempenho mecânico.

Uma vez que não se constatou a ocorrência de um efeito sinérgico sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, pode-se inferir que nanoargila esteja, em termos de disposição estrutural no polímero matricial, parcialmente esfoliada ou intercalada. Além disso, como as propriedades mecânicas dos nanocompósitos sofreram perdas em função da concentração de Ecovio[®] e uma vez que a nanoargila utilizada no preparo dos nanocompósitos havia sido organofilizada, o que favorece o estabelecimento de interações entre polímero e argila, é possível que a bentonita tenha maior afinidade com o PEBD do que com o Ecovio[®] [8].

Em se tratando das misturas poliméricas, é notável que houve uma diminuição significativa no alongamento na ruptura e um acréscimo no módulo de Young em função do aumento na concentração de Ecovio[®] nas amostras. Tal comportamento sugere que o PEBD e o Ecovio[®] formem uma mistura incompatível e imiscível.

CONCLUSÕES

Seis formulações de PEBD/Ecovio[®]/bentonita foram preparadas com diferentes teores de Ecovio[®] (0%, 10% e 30%, em massa) e de bentonita (0 e 3%) com o intuito de se avaliar as propriedades físico-químicas destes materiais por intermédio de testes e ensaios padronizados.

Os resultados da difração de raios-X indicaram que a bentonita de fato foi esfoliada, uma vez que seu espaçamento interplanar no plano 001 foi equivalente a 1,76 nm. Tal valor é superior ao valor médio encontrado para bentonitas puras. Além disso, foi possível inferir a partir do espaçamento interplanar que a argila favoreceria a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados.

O índice de fluidez demonstrou que todas as formulações apresentaram a tendência de aumentar segundo um polinômio de segundo grau sua fluidez em função da concentração de Ecovio[®]. Foi verificado ainda que pode ter havido algum processo de degradação nas cadeias poliméricas que contribuiu significativamente para esta tendência. A argila, neste caso, retardou o processo de degradação apenas no nanocompósito com 30% de Ecovio[®].

A partir dos testes mecânicos foi possível observar que os nanocompósitos, salvo algumas exceções, apresentaram módulos de resistência à tração na ruptura e de alongamento na ruptura superiores aos das misturas poliméricas de PEBD/Ecovio[®], e um aumento no módulo de Young. Foi observada ainda, a ausência de um padrão uniforme que ditasse o comportamento mecânico dos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

1. Coutinho, F.M.B., I.L. Mello, and L.C.d.S. Maria, *Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003. 13(1): p. 1-13.
2. Kolybaba, M., et al., *Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future*. 2003 CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, 2003: p. 1-15.
3. Lenardão, E.J., et al., "Green chemistry" - os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. Química Nova, 2003. 26(1): p. 123-129.
4. Rasal, R.M., A.V. Janorkar, and D.E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(3): p. 338-356.
5. Pilla, S., et al., *Microcellular extrusion foaming of poly(lactide) / poly(butylene-adipate-co-terephthalate) blends* Materials Science and Engineering C, 2010. 30(2): p. 255-262.
6. Kumar, A.P., et al., *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives*. Progress in Polymer Science, 2009. 34(6): p. 479-515.
7. Morales, A.R., et al., *Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas, e permeabilidade*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2010. 20(1): p. 39-45.
8. Rodrigues, A.W., et al., *Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007. 17(3): p. 219-227.
9. Santos, C.P.F.d., et al., *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre(II) em solução*. Cerâmica, 2002. 48(308): p. 178-182.
10. Arroyo, M., et al., *Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite*. Journal of Materials Chemistry, 2003. 13(12): p. 2915-2921.
11. Rocha, M.C.G., F.M.B. Coutinho, and S. Balke, *Índice de fluidez: uma variável no controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1994. 4(3): p. 33-37.

CHARACTERIZATION OF LDPE/PBAT/PLA AND ORGANOPHILIC BENTONITE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

Due to the ascension of Green chemistry in the 90's, it has been a demand for the production of biodegradable materials which cause minimal impacts to environment. Some nanocomposites are in this material class. In this context, six formulations containing low density polyethylene (LDPE), a compatibilized commercial poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly(lactic acid) (PLA) blend under the trademark Ecovio and organophilic bentonite were processed by extrusion to make films which were characterized by X-ray diffraction, melt flow index (MFI) and mechanical tests. X- ray pattern revealed that the nanoclay was composed predominantly of montmorillonite, quartz and kaolinite and it could promote formation of intercalated or exfoliated composites. Nanoclay also affected the fluidity of composites with variations in module up to 4%, as evidenced by melt flow index. Mechanical tests demonstrated that there was no uniformity in mechanical behavior of the nanocomposites.

Key-words: Nanocomposites, bentonite, LDPE, PLA, PBAT.