

## NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE RECICLADO CONTENDO NANOARGILA

José Ricardo N. Macedo<sup>1</sup>, Cláudio R. Passatore<sup>1</sup>, Derval S. Rosa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC – UFABC - Av. dos Estados, 5001 - Bairro Bangu –  
Santo André - SP – Brasil - CEP 09210-971 (\*[dervalrosa@yahoo.com.br](mailto:dervalrosa@yahoo.com.br))

**Resumo:** Polietileno de baixa densidade (PEBD), virgem e reciclado, foram misturados com nanoargila Montmorilonita (MMT), em um misturador termocinético K-Mixer em proporções 100/0, 99/1 e 97/3 (% em massa). Os nanocompósitos obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), por ensaio de índice de fluidez (MFI), por teste de tração com avaliações das propriedades de módulo de Young, resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura, por ensaios de resistência ao impacto tipo Izod, e por ensaios de ângulo de contato estático ( $AC_{est}$ ) e dinâmico ( $AC_{din}$ ) por gota tipo sessil. A adição de MMT provocou um aumento da resistência mecânica mais intensa na matriz PEBCDr (ensaio de tração e impacto). As amostras recicladas mostraram maiores valores índice de fluidez (matriz PEBCDr) e menor ângulo de contato dinâmico pela maior queda da hidrofobicidade. Por fim, a incorporação de cargas MMT provocou um aumento das propriedades mecânicas do material pós-consumo, e mostrou a viabilidade deste quando comparado com o polímero virgem, tanto pelos resultados científicos como pelo benefício agregado a preservação ambiental.

**Palavras-chave:** *nanocompósitos poliméricos, polietileno de baixa densidade, polímeros reciclados, montmorilonita*

### Introdução

A cada dia são observados um aumento nas pesquisas voltadas a síntese ou o desenvolvimento de materiais híbridos, em especial, compósitos. Dentro deste contexto, um aumento de trabalhos científicos com a aplicação dos nanomateriais tem sido observado <sup>[1]</sup>. O aumento na interação entre carga-matriz amplifica propriedades como: resistência à tração e ao impacto, estabilidade térmica, entre outras <sup>[2]</sup>.

Em compósitos ocorre a distribuição de esforços ou tensões pela matriz polimérica, de maneira uniforme, com uma segunda fase dispersa, obtendo como resultado final o aumento nas propriedades mecânicas, sobretudo o módulo de elasticidade e a resistência à ruptura. Entre os polímeros, o polietileno de baixa densidade (PEBD) destaca-se em relação aos demais tipos, devido a sua combinação de tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boa processabilidade. Entretanto, possui propriedades limitadas quando utilizado em algumas aplicações, sendo portanto, uma interessante matriz polimérica para formação de compósitos e nanocompósitos <sup>[3]</sup>.

Em estudos atuais, matrizes de poliolefinas associadas a argila montmorilonita (MMT) comprovam reforços em sua resistência mecânica e térmica, características necessárias em polímeros como o PEBD <sup>[4]</sup>. Em especial, o PEBD é atrelado a uma grande gama de consumo primário e secundário na sociedade, e há carência de propostas governamentais que estimulem a reciclagem deste polímero. Lee *et al.* abordam o uso deste material em compósitos de madeira plástica e salientam a sua importância na preparação de compósitos <sup>[5]</sup>. Assim, o principal objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades do nanocompósito PEBD-MMT, virgem e reciclado, por meio de ensaios de FTIR, MFI, Tração, Impacto, e ângulo de contato.

### Parte Experimental

**Materiais:** Polietileno de Baixa Densidade virgem (PEBDv) fornecido pela empresa Braskem denominado TX 7003 (densidade 0,922g/cm<sup>3</sup> e índice de fluidez 0,27g/10min); Polietileno de Baixa Densidade reciclado (PEBCDr) proveniente de aparas de PEBD do fornecedor Cobreval Ind. e Com. Ltda. e fornecido e processado pela cooperativa THALIN PLAST Ind. e Com. de Plásticos – ME; Argila Montmorilonita (MMT)- Bentonita organofílica modificada com sal quaternário de amônio (concentração do modificador 90 meq/100 g argila) denominada Closite 30B e fornecida pela empresa Buntech Tecnologia em Insumos (São Paulo, SP).

## 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

*Preparação das Composições:* Foram preparadas 3 composições envolvendo PEBDv e outras 3 com PEBDr contendo as proporções, em massa, de 0; 1 e 3% de MMT. As misturas foram preparadas utilizando um misturador termocinético (K-Mixer) com 2000 rpm nos 10s iniciais e 3800 rpm nos 15s finais, procurando-se manter o tempo controlado a 4 picos de 215°C.

*Preparação das Placas:* Foram preparadas 15 placas de dimensões de 120 x 80 x 3mm em prensa hidráulica MH – 8MN laboratorial utilizando moldes com 220°C e tempos de pré-aquecimento/aquecimento/resfriamento de 60s/30s/90s, respectivamente.

*Preparação dos Corpos de prova:* Foram estampados 15 corpos de prova do tipo II, segundo a ASTM-D-638, para ensaios de tração em uma prensa de corte hidráulica e 18 corpos de prova do tipo A para ensaios de Impacto, segundo ASTM-D-256.

*Ensaio de Índice de fluidez (MFI):* A análise de MFI foi realizada um Plastômetro CEAST Melt Flow modular Line, seguindo a ASTM D1238, utilizando 2160g de peso, matriz de 2,095 mm e temperatura de 190°C. Dez cortes foram realizados a cada 120s para o material antes e depois da preparação dos compósitos.

*Ensaio de Impacto:* O ensaio foi realizado utilizando um equipamento de Impacto Izod e Charpy XJC25D, segundo ASTM D256. Avaliou-se a resistência ao impacto dos compósitos em kJ/m<sup>2</sup>.

*Ensaio de tração:* O ensaio foi realizado, segundo ASTM D638, utilizando uma máquina universal de tração INSTRON 5900 com célula de carga 500kgf, velocidade da garra de 50mm/min. Avaliou-se o módulo de Young ( $E$ ), resistência à tração na força máxima ( $\sigma_{max}$ ), alongamento na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) e deformação na força máxima ( $\epsilon_{max}$ ) pelo software *Bluehil-3 Testing* acoplado ao equipamento.

*Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):* As amostras foram caracterizadas por FTIR utilizando um equipamento Thermo Nicolet Nexus 4700, com varredura de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> e 64 *scans*. Para caracterização da MMT preparou-se pastilhas de KBr, em proporção 100:1 em massa, utilizando uma prensa hidráulica SKAY a 10t; Para caracterização do polímero preparou-se filmes utilizando uma prensa térmica MARCONI CNSP ASF n°32528, a 190°C a 1t. Avaliou-se os grupos funcionais presentes, índice de carbonila (calculado pela razão das absorbâncias 1720cm<sup>-1</sup>/2638cm<sup>-1</sup>) e reticulação do compósito (calculado pela razão das absorbâncias 720cm<sup>-1</sup>/2638cm<sup>-1</sup>).

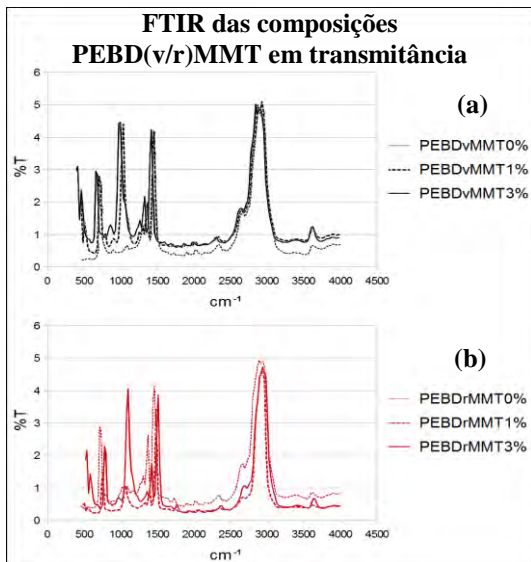
*Ângulo de contato:* O ensaio foi realizado utilizando um tensiômetro DCAT e estágio trifásico ar/água/amostra para determinação do ângulo de contato pelo método de gota d'água tipo sésil, obtendo o ângulo estático ( $\theta_{est}$ ) e dinâmico ( $\theta_{din}$ ) pela equação de Young-Laplace com gotas de 4,00µl, acompanhamento temporal de 300s, e água destilada com 9 corpos de prova por avaliação.

## Resultados e Discussão

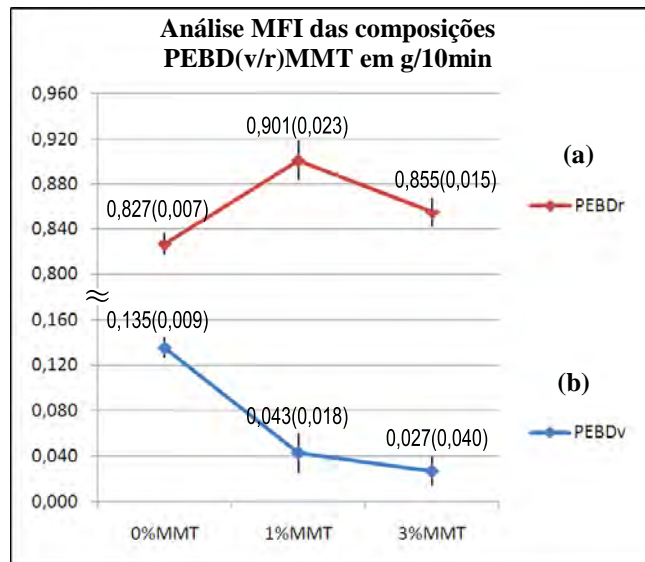
*Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):* Nas análises das regiões de 720 cm<sup>-1</sup> e 2638cm<sup>-1</sup> observou-se as absorções referentes aos grupos –CH<sub>2</sub>, sendo que a redução desta absorção pode ser relacionada com o grau de reticulação do PEBD; em 1720cm<sup>-1</sup> pode-se avaliar a formação do grupo carbonila, o que evidencia a incorporação do oxigênio na cadeia carbônica. Na Fig.1 (a) e (b) o deslocamento das curvas PEBDr PEBDv indicando sinais de degradação, aparecimento de reticulações de ligações C-C e algumas cadeias que, por sua vez, ficaram ligadas a átomos de oxigênio, dando origem a grupos carbonila. Verificou-se as absorções na região 500cm<sup>-1</sup>, onde se observam a banda relativa a vibração de íons, no plano octaédrico, do AlMgOH; em 1047cm<sup>-1</sup>, por fim foi observado a absorção referente ao vSi-O; decorridos da MMT [6-7]. Os índices de reticulação e carbonila seguiram as respectivas taxas:

$$\begin{aligned} &[\text{PEBDvMMT}(0\% ; 1\% ; 3\%) - \text{Iret}: (2,5\pm 0,4; 2,4\pm 0,4; 2,5\pm 0,3) - \text{Icarb}: (0,3\pm 0,0; 0,42\pm 0,0; 0,48\pm 0,0)] \\ &[\text{PEBDrMMT}(0\% ; 1\% ; 3\%) - \text{Iret}: (2,8\pm 0,3; 4,1\pm 0,7; 3,9\pm 0,7) - \text{Icarb}: (0,5\pm 0,0; 0,54\pm 0,0; 0,52\pm 0,0)] \end{aligned}$$

*Ensaio de Índice de fluidez (MFI):* Segundo a Fig. 2 (a) e (b), a avaliação feita inicialmente comprovou que o material pós consumo, PEBDr, apresenta maior fluidez do que o material puro, como esperado e justificado por este ter passado por um adicional cisalhamento das suas cadeias poliméricas. A avaliação feita após incorporação da MMT, mostrou resultados diferentes dos iniciais do PEBDv, ou seja a adição de carga diminuiu sua fluidez, e o reprocessamento do PEBDr com carga aumentou ainda mais sua fluidez. Contudo, recentemente, Zhu *et al.* estudaram nanocompósitos de PP-MMT, onde o material quando processado com organo-montmorilonita teve sua fluidez diminuída, sendo este justificado pelo efeito de plastificação do mesmo. Na Fig. 2 (a) verifica-se esta análise, onde é atribuído ao compósito PEBDrMMT um efeito de cisalhamento maior do que de plastificação [7].



**Figura 1:** (a) Espectros de FTIR para amostra com 0, 1, 3%, em massa de MMT, e PEBD virgem. (b) Espectros de FTIR para amostra com 0, 1, 3%, em massa de MMT, e PEBD reciclado.



**Figura 2:** (a) Resultados da análise de MFI para amostra com 0, 1, 3%, em massa de MMT, e PEBD reciclado. (b) Resultados da análise de MFI para amostra com 0, 1, 3%, em massa de MMT, e PEBD virgem.

**Ensaio de Impacto:** Embora o PEBD não rompa nas condições de ensaio, seus valores na criação da trinca foram apresentados segundo Tabela 1, sugerindo maior resistência conforme adição de MMT. Segundo Canevarolo Jr *et al.*, o principal parâmetro para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto e em alguns casos, a resistência ao impacto depende mais da energia para a criação da trinca do que da energia para propagá-la, sendo que, no caso de fratura dúctil, a tensão onde ocorre o escoamento é ainda mais importante, pois além desse ponto o material polimérico deforma-se irreversivelmente. Na avaliação comprovou-se maiores valores de resistência para matriz de PEBDr [8].

**Ensaio Mecânicos:** O PEBD puro apresentou valores correspondentes ao ensaio, que mostraram maior magnitude para  $E$  e menores para  $\sigma$  e  $\epsilon$  conforme adição de MMT. Resultados estes justificáveis pela interação da MMT com a matriz, e verificados por Shahabadi *et al.* que também avaliou a dispersão da carga pela matriz, comprovando maiores propriedades do que em métodos convencionais. Segundo Tabela 1, comprovou-se maiores valores de  $E$ ,  $\sigma_{(max/rupt)}$  e  $\epsilon_{(max/rupt)}$  para matriz de PEBDr, o que sugere uma melhor dispersão da carga pelo material proveniente dos pós consumo e processamentos [9].

**Tabela 01:** Valores médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão da resistência ao impacto, módulo de elasticidade, resistência à tração na força máxima e na ruptura e alongamento na força máxima e na ruptura.

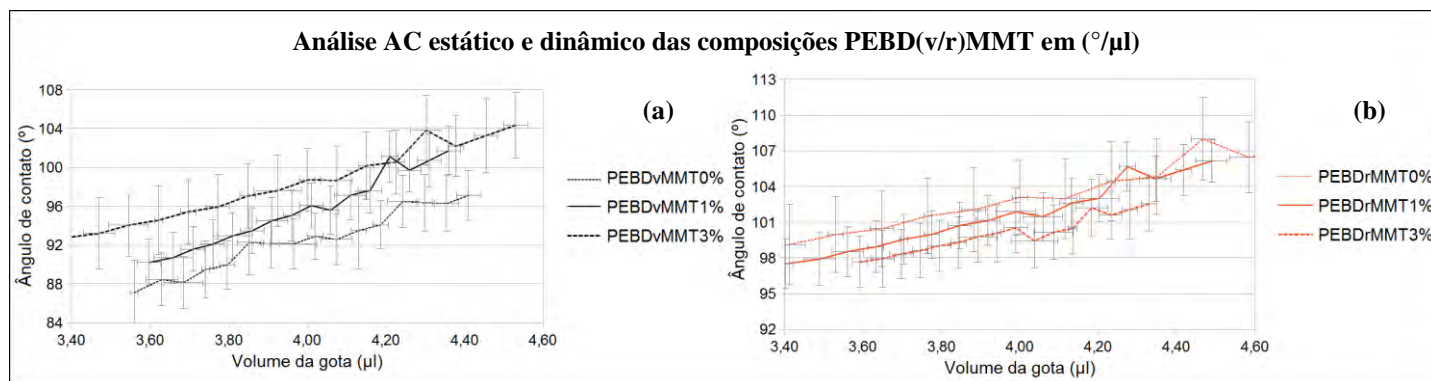
	MMT (% g)	Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	$E$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{max}$ (% mm)	$\epsilon_{rup}$ (% mm)
PEBDv	0	261,4±15,5	128,1±8,3	15,7±0,9	4,4±0,2	725,2±77,6	730,8±76,3
	1	265,8±11,2	130,6±11,8	14,1±1,0	4,1±0,3	663,3±59,7	671,1±60,2
	3	298,9±29,9	158,9±7,2	12,1±2,2	3,4±1,7	455,5±188,2	476,5±176,2
PEBDr	0	407,5±22,1	236,3±18,5	18,7±1,0	5,2±1,4	984,1±39,9	992,1±41,2
	1	415,1±32,9	258,9±14,2	13,8±2,0	3,9±1,3	763,2±82,4	779,7±74,4
	3	464,9±52,8	280,8±12,1	13,9±1,6	4,0±0,5	740,7±113,1	753,1±107,9

**Ângulo de contato:** O ensaio realizado considera a medição do ângulo de contato aparente de acordo com o ângulo de contato real visto a interação da interface PEBD-H<sub>2</sub>O. Segundo Carastan, este quando realizado pelo método da gota estática sessil, pode ser determinado pela equação de Bashforth e Adams, baseada na equação de Young-Laplace aqui utilizada. Este coloca que para ângulos onde  $\theta > 90^\circ$  o líquido não molha o sólido. Catto mostra que o reincorporamento de PP causa variação na dispersão de cargas, trazendo em especial, uma menor hidrofobicidade com a incorporação de material hidrofílico na matriz. Conforme a Fig. 3 (b) nota-se então que, para o material reprocessado PEBDr, o ângulo de contato estático a 4,00µl decai conforme a adição de carga, contudo, para o material processado pela primeira vez, PEBDv, aumenta conforme adição de carga mas mantém-se inferior ao material reprocessado. Nota-se ainda, que a

correlação da taxa de recuo do ângulo de contato dinâmico é mais próxima a 1 em torno de 4,00 $\mu$ l, comprovando a estabilidade do ângulo estático nesta região [10,11]. Destaca-se que a adição de carga MMT altera a hidrofobicidade do material, Fig. (a) e (b), e por sua vez diminui seu ângulo de recuo em relação ao volume da gota, sem interferência do processamento, nas respectivas taxas:

[PEBDvMMT(0% ; 1% ; 3%) -  $\Theta_{din}/\Delta v_{gota}$  (16,7 $\pm$ 3,4; 10,6 $\pm$ 2,4; 9,1 $\pm$ 1,2)]

[PEBDrMMT(0% ; 1% ; 3%) -  $\Theta_{din}/\Delta v_{gota}$  (12,3 $\pm$ 3,0; 10,7 $\pm$ 1,9; 10,6 $\pm$ 2,5)]



**Figura 3:** (a) Resultados da análise de AC para as formulações PEBD virgem com MMT em massa a: (0,1,3)%.  
(b) Resultados da análise de AC para as formulações PEBD reciclado com MMT em massa a: (0,1,3)%.

## Conclusão

Concluiu-se que a incorporação de nanocargas de Argila MMT em matriz PEBD, aumentou a resistência a tração e impacto do polímero, onde estas características são reforçadas nos compósitos com matriz PEBDr para cargas de até 3% em massa. Destaca-se, o aumento mais significativo da resistência mecânica, melhor desempenho de fluidez na fusão e menor ângulo de contato dinâmico pela superfície em todos os compósitos, em especial nos obtidos com o PEBDr nos teores de 3% de MMT, o que é uma vantagem na preparação de compósitos ecologicamente amigáveis.

## Agradecimentos

Agradeço ilimitadamente aos meus pais e irmãos, e grato pelo apoio de todos familiares, amigos e colegas. Em especial a equipe de pesquisadores, técnicos, meu orientador Prof. Derval S. R. e CAPES - JTC pelo fomento da pesquisa. Por fim, as instituições MH Equipamentos e a ThalimPlast Coop. O orientador agradece a FAPESP Processo 2012/13445-8.

## Referências

1. Narang, Shilpa; Mehta, Rajeev; Upadhyay, S. N. *Ind. & Eng. Chem. Research*, 2013, 52, 11.
2. Morales, Ana R.; da Cruz, Carolina V. M.; Peres, Leila; et al. *Pol. Cienc. E Tecnologia*, 2010, 20, 1.
3. Singh, B.; Kumar, Lokesh; Gupta, M.; et al. *J. of Appl. Polym. Science*, 2013, 127, 1.
4. Morales, Ana R.; de Paiva, Lucilene B.; Zattarelli, Daniela; et al. *Pol. Cienc. E Tecnologia*, 2012, 22, 1.
5. Lee, Chia-Huang; Hung, Ke-Chang; Chen, Yong-Long; et al. *Holzforshun*, 2012, 66, 8.
6. G. Vasconcelos, C. Fonseca, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
7. Zhu, Shipeng; Chen, Jinyao; Li, Huilin; et al. *J. of Appl. Polym. Science*, 2013, 128, 6.
8. Canevarolo JR. Sebastião V. *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Ed.; Artliber, 2005.
9. Shahabadi, S. I. S.; Garmabi, H. *Exp. Polym.* 2012, 8, 6.
10. A. C. Catto, R. M. Campomanes S., Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
11. D. J. Carastan, Universidade Federal do ABC – Santo André, 2011