

# CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEAD/ARGILA BENTONITA VARIANDO-SE A QUANTIDADE DE SAL BROMETO <sup>1</sup>

*Amanda Dantas de Oliveira*<sup>2</sup>  
*Gustavo de Figueiredo Brito*<sup>2</sup>  
*Edcleide Maria Araújo*<sup>3</sup>  
*Tomás Jeferson Alves de Mélo*<sup>3</sup>  
*Renata Barbosa*<sup>4</sup>

## Resumo

Neste trabalho, nanocompósitos de polietileno/argila bentonita foram produzidos variando-se a quantidade de sal de amônio 1-5%. O sal quaternário de amônio usado foi o brometo de cetil trimetil amônio. O sal, a argila e a matriz polimérica do tipo polietileno (PEAD) foram introduzidos em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque Haake. Os nanocompósitos poliméricos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), propriedades mecânicas (tração e impacto) e de inflamabilidade (UL 94HB). As propriedades mecânicas das misturas mostraram um aumento na rigidez em relação ao polímero puro. Já o teste de inflamabilidade mostrou que a adição da argila na matriz polimérica acelera a velocidade de queima da mesma.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos; Polietileno; Argila bentonita.

## CHARACTERIZATION OF HDPE/BENTONITE CLAY NANOCOMPOSITES WITH DIFFERENT AMOUNT OF BROMIDE SALT

## Abstract

In this work polyethylene/bentonite clay nanocomposites were produced with different amount of quaternary ammonium salt (1-5 wt.%). The quaternary ammonium salt used was cethyltrimethylammonium bromide. The salt, clay and polymer matrix were such as polyethylene (HDPE) were introduced in a Torque Rheometer Haake internal mixer. The polymer nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), mechanical properties (tension and impact) and flammability (UL 94HB). The mechanical properties of samples showed an increase in the rigidity in relation to pure polymer. The flammability test showed that the clay addition in the polymer matrix accelerate the burning rate of the polymer.

**Key words:** Nanocomposites; Polyethylene; Bentonite clay.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *Alunos de graduação do curso de Engenharia de materiais- amandaeng@bol.com.br, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG.*

<sup>3</sup> *Profs. Doutores do curso de Engenharia de materiais - edcleide@dema.ufcg.edu.br, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG.*

<sup>4</sup> *Aluna de doutorado do curso de Engenharia de Processos, UFCG.*

## 1 INTRODUÇÃO

Os termos Nanotecnologia e Nanocompósitos vêm revolucionando o mundo da ciência, trazendo muita expectativa a este setor que tem como principal característica sua diversificação. O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas. As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A multiplicidade de aplicações é imensa e demanda conhecimentos multidisciplinares, baseados na física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo.<sup>(1,2)</sup> Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados.<sup>(3)</sup> Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais.

Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área de superfície (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem a bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos.<sup>(4)</sup>

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de polietileno com argilas esmectíticas provenientes das jazidas brasileiras, surge a idéia de estudar e produzir nanocompósitos de polietileno e argila proveniente dessas jazidas.<sup>(5)</sup>

A matriz de polietileno é um dos polímeros mais usados devido às excelentes propriedades que esse polímero apresenta, tais como: baixo peso, baixo custo e boa processabilidade. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com os grupos polares existentes na superfície das partículas das argilas usadas como cargas, dificultando a interação e a dispersão no polietileno. Por isso a necessidade da utilização de um compatibilizante ao sistema para melhorar a afinidade matriz-argila.

Os nanocompósitos possuem maior estabilidade térmica e menor inflamabilidade quando comparados aos polímeros puros e podem apresentar também caráter autoextinguível. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa.<sup>(6)</sup> A inflamabilidade é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e

alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão.<sup>(6)</sup>

Neste trabalho, nanocompósitos de polietileno/argila bentonita foram produzidos variando-se a quantidade de sal de amônio 1-5%. O sal quaternário de amônio usado foi o brometo de cetil trimetil amônio, o mesmo foi utilizado como compatibilizante. O sal foi misturado à argila e introduzido à matriz polimérica do tipo polietileno (PEAD) por meio de técnicas convencionais de processamento. Os nanocompósitos poliméricos foram caracterizados por Difração de raios-X (DRX), propriedades mecânicas (Tração e Impacto) e de inflamabilidade (UL-94HB).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Materiais**

- Polietileno de alta densidade, PEAD (JV-060U), fornecido pela Braskem-Camaçari – BA.
- Argila bentonita Brasgel PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste - Campina Grande - PB;
- Brometo de Cetil Trimetil Amônio utilizado como compatibilizante - Fornecido pela VETEC - São Paulo-SP.

### **Métodos**

O equipamento de processamento utilizado foi um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher, operando a 190°C e 60 rpm, por 7 minutos. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura do polietileno de alta densidade (PEAD) com a argila bentonita Brasgel PA sem tratamento (AST) e variando diferentes quantidades de sal Brometo. Antes da introdução do material no Haake foi realizada uma mistura a seco dos componentes, onde se utilizou uma composição fixa de 5% de argila, variando-se a quantidade do sal Brometo nos teores de 1, 2, 3, 4 e 5% e do polímero.<sup>(7)</sup>

As amostras foram granuladas em moinho de facas e moldadas por compressão, na forma de corpos de prova de tração - ASTM D638<sup>(8)</sup> e impacto - ASTM D256,<sup>(9)</sup> em prensa hidráulica à temperatura de 200°C sob pressão de 9 toneladas por 2 minutos, com pré-prensagem de 30 segundos.

### **2.1 Caracterização Mecânica**

Para o ensaio de tração, foi utilizada uma máquina universal de ensaios Lloyd Instruments 10 kN, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min para obtenção do módulo de elasticidade, resistência no escoamento e alongamento na ruptura, conforme norma ASTM D 638. Para o ensaio de impacto, os corpos de prova foram entalhados a aproximadamente 2,5 mm em entalhador Ceast modelo Resil 5.5 J, com pêndulo de 2,75 J, segundo norma ASTM D256. Foram ensaiados em média 10 corpos de prova para cada composição.

## 2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, etc., com cujas estruturas cristalinas estamos mais familiarizadas. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo (onde  $\theta$  é o ângulo de incidência):

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg. É importante frisar que ela deve ser aplicada a nível atômico, pois só assim ela poderá ser novamente aplicada a nível de planos cristalinos. A formação dos picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. As linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios-x incidentes no cristal. Quando a condição  $\lambda = 2d \sin \theta$  é obedecida, há um pico de intensidade. E é então encontrado o valor da distância interplanar basal ( $d$ ).

As análises de DRX dos nanocompósitos foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

## 2.3 Teste de Inflamabilidade Horizontal

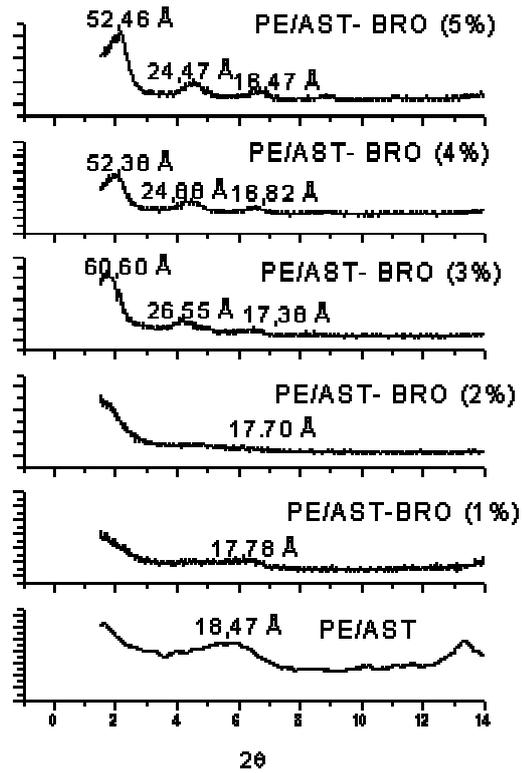
O teste de Inflamabilidade utilizado foi o horizontal, UL 94 HB. Os corpos de prova devem ter 125±5 mm de comprimento, 13,0±0,5 mm de largura e na espessura mínima de 3,0±0,2 mm. Os ensaios foram realizados no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - Norma UL 94.<sup>(10)</sup>

## 3 RESULTADOS

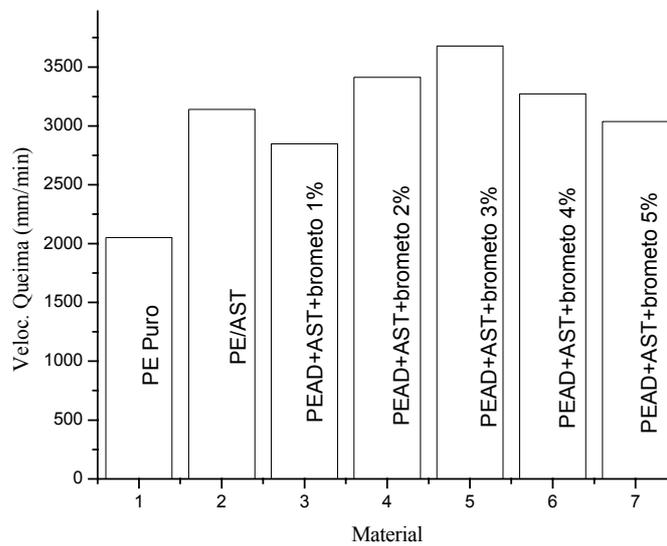
**Tabela 1.** Propriedades mecânicas das misturas do PE/Argila bentonita com e sem o sal brometo e teor de 5% em peso de argila.

Sistema	Polímero (%)	Argila (%)	COMP (%)	ME (MPa)	RT (MPa)	AR (%)	RI (J/m)
1 (a)	PE(100)			741,7 ± 15,1	22,5 ± 0,5	11,1 ± 0,7	41,7 ± 5,8
1 (b)	PE (95)	AST (5)		846,1 ± 4,6	21,6 ± 0,4	9,7 ± 0,5	44,3 ± 1,9
1 (c)	PE (94)	AST (5)	Brometo (1)	1912,6 ± 131,4	21,4 ± 0,4	4,0 ± 0,6	46,8 ± 2,6
1 (d)	PE (93)	AST (5)	Brometo (2)	845,0 ± 69,8	20,1 ± 1,4	10,2 ± 0,7	41,2 ± 2,6
1 (e)	PE (92)	AST (5)	Brometo (3)	1214,5 ± 98,1	22,7 ± 1,8	5,9 ± 1,1	97,8 ± 11,3
1 (f)	PE (91)	AST (5)	Brometo (4)	1065,2 ± 114,3	18,9 ± 0,8	6,2 ± 1,8	73,5 ± 23,4
1 (g)	PE (90)	AST (5)	Brometo (5)	1058,9 ± 47,4	17,8 ± 1,9	4,9 ± 1,3	41,2 ± 1,8

AST = argila sem tratamento, COMP = compatibilizante, ME = Módulo de Elasticidade, RT = Resistência à Tração, AR = Alongamento na Ruptura, RI = Resistência ao Impacto.



**Figura 1.** Difratomogramas do Polietileno/Argila bentonita com e sem o sal brometo e teor fixo de 5% em peso de argila.



**Figura 2.** Velocidade de Queima (mm/mim) para a matriz de polietileno e para todos os sistemas.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Mecânica

Para fim de comparação, diferentes faixas de agentes compatibilizantes (brometo 1-5%) foram utilizados para preparar nanocompósitos de polietileno/ argila bentonita. As misturas 1(b), 1(c), 1 (d), 1 (e), 1 (f) e 1 (g), foram preparadas com mesma quantidade de argila (5%) e diferentes quantidades de compatibilizantes, (Tabela 1). Foram ensaiados em média 10 corpos de prova para cada composição. Observando a Tabela 1 podemos perceber que o teor de sal exerce efeito considerável nas propriedades mecânicas dos materiais estudados. Com o aumento da quantidade de sal, o módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura dos nanocompósitos de polietileno/argila em sua maioria diminuíram. Para a resistência ao impacto o maior valor observado foi para o PEAD-AST-Brometo-3%, sendo este superior ao do PE Puro e a dos demais sistemas.

Os valores para o módulo de elasticidade dos sistemas polietileno/bentonita diminuíram com o aumento da quantidade de sal, mas foram altos quando comparados ao da matriz. O mesmo não foi observado para a resistência à tração e o alongamento na ruptura, pois os valores obtidos foram inferiores ao polietileno puro.

### 4.2 Difração de Raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos sistemas PEAD-AST e PEAD com 5% em peso de argila e 1, 2, 3, 4 e 5% em peso do sal de amônio brometo. Observa-se que o sistema PEAD-AST apresenta um pico correspondente à distância interlamelar basal ( $d_{001} = 18,47 \text{ \AA}$ ) que é próxima da posição dos picos observados para os sistemas PEAD-AST com 1 e 2% em peso do sal brometo. Provavelmente, esses teores de sal não são suficientes para intercalar a argila e favorecer uma maior interação com o polímero. Para os sistemas com 3, 4 e 5% em peso de sal, pode ser observado um deslocamento dos picos e aumento da distância para 60,6; 54,38 e 52,46  $\text{\AA}$ , respectivamente, correspondente à intercalação de um número maior das moléculas do polietileno entre as camadas da argila. Um segundo pico aparece, para cada composição, correspondendo às distâncias 26,55; 24,88 e 24,47  $\text{\AA}$ , respectivamente, evidenciando que ocorreu um pequeno aumento da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ), ou seja, pode ter acontecido uma pequena intercalação das cadeias do PE entre as camadas da argila. Observa-se ainda a formação de nanocompósitos intercalados em todos os sistemas contendo o sal brometo, devido ao deslocamento dos picos para a esquerda e um aumento no espaçamento basal, indicando uma intercalação de um número maior das moléculas do polietileno nas camadas da argila. Um segundo pico também foi identificado, podendo ser atribuído a  $d_{002}$  ou um indicativo que apenas uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas de PEAD.

### 4.3 Teste de Inflamabilidade Horizontal, UL 94 HB

É muito difícil se obter dados absolutos válidos para todos os materiais em todas as aplicações, uma vez que as condições reais onde serão exigidos variam muito. Cada organismo de segurança ou de teste de materiais tem cadastrado um grande número de métodos, por exemplo, temperatura mínima de ignição,

velocidade de propagação da chama, densidade da fumaça, perda de massa.<sup>(11)</sup> O teste em estudo foi realizado seguindo as especificações da norma UL94HB.

Na Figura 2 está apresentando o resultado da velocidade de queima (mm/min) para o polietileno puro e para as misturas de PEAD-AST e PEAD-AST-brometo (1-5%). Podemos observar que todos os sistemas apresentaram um grande aumento na velocidade de queima quando comparados à matriz, devido ao aumento dos valores das velocidades, sendo este aumento bastante nítido para o sistema PE-AST-brometo 3%. O método por compressão não favorece a orientação de camadas no polímero e, provavelmente por causa disto, os resultados obtidos não foram satisfatórios uma vez que o esperado era que o polímero puro apresentasse uma velocidade de queima maior. Neste caso as camadas de argila não agiram como um isolante aos produtos voláteis de degradação.

## **5 CONCLUSÃO**

Neste trabalho de pesquisa foram produzidos nanocompósitos variando-se a quantidade de sal brometo (1 a 5%). As conclusões que obtivemos foram as seguintes:

- As propriedades mecânicas tendem a melhorar com a diminuição da quantidade do sal, pois foi observado que o sistema com 5% em peso de sal apresentou menores valores no módulo de elasticidade e na resistência à tração. Para a resistência ao impacto o melhor valor observado foi para o PEAD-AST- Brometo-3%.
- Por meio da técnica de Difração de Raios-X foi possível verificar que os sistemas PE/argila apresentaram estruturas de nanocompósitos intercalados.
- O teste de inflamabilidade mostrou que a adição da argila na matriz polimérica acelera a velocidade de queima da mesma.

## **Agradecimentos**

Braskem/BA pela doação do PE;  
Bentonit União Nordeste pela doação da argila;  
LABMat – Laboratório de Eng. de Materiais/CCT/UFCG.  
CNPQ pelo auxílio financeiro.  
Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI)

## REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, T. N.; SILVA, F. C.; BRUM, P. R. C.; BORSCHIVER, S. & GUIMARÃES, M. J. O. C. Gestão do Conhecimento em Nanotecnologia e Nanociência com ênfase em Materiais Poliméricos Nanoestruturados, Publicação Interna, EQ/UFRJ. 2004.
- 2 [www.comciencia.br/nanotecnologia](http://www.comciencia.br/nanotecnologia), acesso em agosto. 2004.
- 3 TIDJANI A.; WILKIE, C. A. Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 33-37. 2001.
- 4 DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 41-42. 2003.
- 5 BARBOSA, R. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil. 2005.
- 6 RAY, S. S. & OKAMOTO, M. Polymer/ Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing., *Progress in Polymer Science* 28, 1539-1641. 2003.
- 7 WANG, S.; HU, Y.; ZHONGKAI Q.; WANG, Z; CHEN. Z.; FAN, W. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na<sup>+</sup> montmorillonite. *Materials Letters* 4222, p. 1-4. 2002.
- 8 ASTM – D638 - 87b. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia.1988.
- 9 ASTM D256 – 87. Standard Test Methods Determining the Pendulum Impact of Notched Specimens of Plastics. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia 1988.
- 10 UL-94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances Underwrites Laboratories Inc. (UL). 2001.
- 11 TROMBINI, R. C. Desenvolvimento e Caracterização de Composições Polipropileno/cargas Retardantes de Chama., Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - CCET/PPCEMA/UFSCar, p, 1-196. 2004.