

## Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica

E. M. Araújo<sup>1\*</sup>; L. R. Kojuch<sup>1</sup>; R. Barbosa<sup>1</sup>; K. C. Nóbrega<sup>1</sup>; T. J. A. de Mélo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba.

(Recebido em 05/09/2008; revisado em 10/10/2008; aceito em 27/11/2008)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

Nanocompósitos de polímero/argila têm atraído grande interesse tanto na indústria, como nas pesquisas em geral, em função da necessidade de obtenção de materiais com propriedades desejadas. Nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camadas representam uma alternativa aos compósitos convencionais, pois utilizam níveis mínimos de nanocargas. Nesse trabalho, foram preparados nanocompósitos de polietileno/polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA)/argila montmorilonita (MMT) por meio da técnica de intercalação por fusão, em um Reômetro de Torque. A argila foi usada sem tratamento (MMT) e tratada com um sal quaternário de amônio (OMMT). A influência das condições de processamento foi avaliada, isto é: 60 e 120rpm, 7 e 14min, 190 e 220°C. Os sistemas obtidos foram caracterizados por difração de raios-x (DRX) e por meio do comportamento reológico. Os resultados de DRX e do comportamento reológico indicaram que o sistema composto de polietileno/PE-g-MA/OMMT apresentou uma estrutura de nanocompósito intercalado, com uma maior distância interplanar basal e maior viscosidade, nas condições de 120rpm e 7min, independentemente da temperatura utilizada.

**Palavras-chave:** Polietileno; nanocompósitos; argila organofílica; processamento

---

### Abstract:

Polymer/clay nanocomposites have attracted great interest from the industry as well as from the researches due to the need to obtain materials with desired properties. Nanocomposites with silicates layer represent an alternative for the conventional composites because they use a small amount of nanofiller. In this work, polyethylene/polyethylene grafted anhydride maleic (PE-g-MA)/montmorillonite clay (MMT) nanocomposites were prepared by melt intercalation in a Torque Rheometer. It was used an untreated clay (MMT) and a treated clay with the quaternary ammonium salt (OMMT). The influence of the processing conditions was evaluated, that is: 60 and 120rpm, 7 and 14 min, 190 and 220°C. The obtained systems were characterized by X-ray diffraction (XRD) and rheological behavior. The results from XRD and rheological behavior indicated that the system composed of polyethylene/PE-g-MA/OMMT presented intercalated nanocomposite structure, with larger basal distance and high viscosity, in the conditions of 120rpm and 7min, independent of temperature.

**Keywords:** Polyethylene; nanocomposites; organoclay; processing

---

\* E-mail: [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br) (E. M. Araújo)

## 1. Introdução

Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica [1, 2]. A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural. Esta apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada.

Geralmente, os compósitos convencionais envolvem uma alta quantidade de carga inorgânica, maior que 10% em peso, podendo ter como consequência um aumento de rigidez e perdas nas propriedades de alongamento e tenacidade. Já os nanocompósitos, além de mostrarem um melhoramento mecânico e térmico, utilizam pequenas quantidades de argilas [3]. Isto se deve ao fato de que enquanto nos polímeros contendo cargas convencionais, as partículas de pó com dimensões da ordem de micrômetros são encapsuladas na matriz polimérica, no caso dos argilominerais as partículas de cargas são finamente divididas em pequenas nanocamadas anisotrópicas. Elas são dispersas na matriz polimérica, se auto-rearranjando em estruturas semelhantes a castelos de cartas ou esqueleto [4].

Para obter argilas compatíveis com matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaçamento interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila [5-8].

Diversos polímeros vêm sendo empregados como matrizes na preparação de nanocompósitos polímero/argila, dentre os quais, um dos mais utilizados é o polietileno (PE), devido às suas excelentes propriedades: baixo peso, baixo custo e boa processabilidade. Os nanocompósitos polímero/argila exibem em geral propriedades atraentes do ponto de vista óptico, elétrico e de

barreira, além da redução de inflamabilidade das resinas em que são empregados [6-8].

Esta pesquisa tem como objetivo produzir nanocompósitos de polietileno de alta densidade com argila sem tratamento e argila organofílica e ainda com a utilização de um agente compatibilizante como um terceiro componente, por meio da técnica de intercalação por fusão. A otimização de parâmetros de processamento foi investigada por meio de: temperatura, tempo de mistura e rotação da rosca na estrutura e no comportamento reológico dos sistemas estudados.

## 2. Metodologia

### 2.1. Materiais

Foi utilizada a argila Brasgel PA, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande-PB. Para tornar a argila organofílica e, portanto, compatível com o polímero, foi utilizado o sal quaternário de amônio do tipo Praepagen WB (Cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido pela Clariant/PE. A matriz polimérica foi o polietileno de alta densidade (PEAD), fornecido em forma de grânulos pela Braskem/BA. Também foi utilizado o compatibilizante polar Polybond 3009 (PE-g-MA), MFI = 5g/10min, com percentual de funcionalidade de 1%, fornecido pela Crompton/SP.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Obtenção da argila bentonita organofílica

Foram preparadas dispersões contendo água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20min. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o sal quaternário de amônio Praepagen. A agitação foi mantida por mais 20min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2000mL de água destilada, empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de um almofariz até a

obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 ( $\phi = 0,074\text{mm}$ ). A argila, depois de todo esse procedimento, torna-se organofílica, podendo então ser adicionada à matriz polimérica de polietileno [5-7].

### 2.2.2. Preparação e Caracterização dos nanocompósitos

Inicialmente um concentrado foi produzido na proporção de 70/30% (PE-g-MA/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, na Temperatura de 190°C, 60 rpm durante 7 minutos, tanto para a argila sem tratamento (MMT) quanto para a argila organofílica (OMMT). O material

obtido foi triturado e em seguida diluído na matriz de polietileno de alta densidade na proporção final de 91/6/3% (matriz/PE-g-MA/argila), utilizando-se o misturador interno. Foram variados o tempo de mistura (7 e 14 min), a velocidade de rotação dos rotores (60 e 120 rpm) e as temperaturas (190 e 220°C). O material retirado do misturador foi prensado entre duas placas de metal a fim de se obter um corpo de prova liso e homogêneo. As variações de processo foram realizadas a fim de simular as condições de extrusão as quais o material será submetido. As análises foram feitas em duplicata.

As amostras obtidas foram nomeadas como mostram as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras obtidas em 190°C

Temp. (190°C)	60rpm	60rpm	120rpm	120rpm
	7min	14min	7min	14min
<b>MMT</b>	MMT190607	MMT1906014	MMT1901207	MMT19012014
<b>OMMT</b>	OMMT190607	OMMT1906014	OMMT1901207	OMMT19012014

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras obtidas em 220°C

Temp. (220°C)	60rpm	60rpm	120rpm	120rpm
	7min	14min	7min	14min
<b>MMT</b>	MMT220607	MMT2206014	MMT2201207	MMT22012014
<b>OMMT</b>	OMMT220607	OMMT2206014	OMMT2201207	OMMT22012014

### 2.2.3. Caracterização por Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura  $2\theta$  entre 2 a 12° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar basal (d), por meio da equação de Bragg e, conseqüentemente, a ocorrência de intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação ao polímero, ou seja, o tipo de nanocompósito formado e, em que condições de processamento foram obtidas melhor dispersão das camadas de argila no polímero.

### 2.2.4. Caracterização em Reômetro de Torque Haake

Para a caracterização reológica, os sistemas foram misturados em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, com temperaturas de 190 e 220° C, velocidades de 60 e 120 rpm e, tempos de mistura de 7 e 14 min.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Análise de DRX para os sistemas PE/argila sem tratamento (MMT) e PE/argila organofílica (OMMT)

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados de DRX para os sistemas PE/argila sem tratamento (MMT) e PE/argila organofílica (OMMT), variando-se as condições de processamento (rotação de rosca e tempo de mistura), numa temperatura de

190°C. Para a argila sem tratamento, não houve praticamente alteração na distância basal e nem no deslocamento do ângulo (Figura 1).

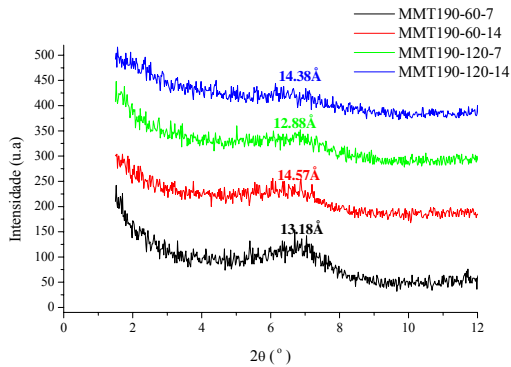


Figura 1 - Difratogramas dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) em 190°C.

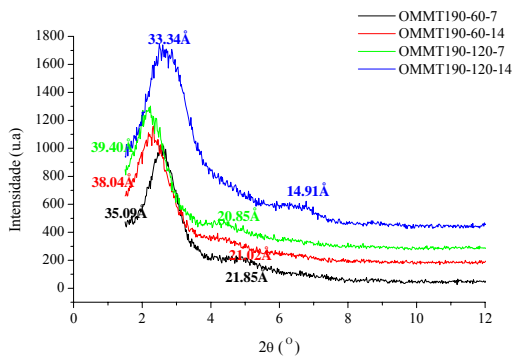


Figura 2 - Difratogramas dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila organofílica (OMMT) em 190°C.

Observa-se que os valores da distância interplanar basal variaram entre 12,88 a 14,57 Å, evidenciando um pequeno aumento da distância basal entre planos ( $d_{001}$ ), ou seja, pode ter acontecido uma pequena intercalação das cadeias do PE entre as camadas da argila sem tratamento, já que esta apresenta uma distância  $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$  e  $2\theta = 7,1^\circ$ .

Por outro lado, o sistema PE/argila organofílica (Figura 2), apresentou uma expansão da distância interplanar basal em todas as condições de processamento, comparando-se com a argila sem tratamento (MMT,  $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ ) e com a argila organofílica (OMMT,  $d_{001} = 29,2 \text{ \AA}$  e  $18,5 \text{ \AA}$ ). Observa-se a maior distância basal de 39,40 Å para o nanocompósito processado com 190°C, 120rpm e 7min, correspondente provavelmente à intercalação de um número maior das moléculas do polietileno entre as camadas da argila modificada. Nessa e nas

outras condições de processamento, o gráfico mostra um ombro em torno de 14 a 21 Å, que pode indicar que uma pequena parte das cadeias de PE foram intercaladas entre as camadas da argila organofílica.

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados de DRX para o sistema PE/argila sem tratamento (MMT) e PE/argila organofílica (OMMT), variando-se as condições de processamento (rotação de rosca e tempo de mistura), numa temperatura de 220°C. Para a argila sem tratamento, não houve alteração na distância basal e nem no deslocamento do ângulo, com uma distância interplanar basal de 13,07 Å (que corresponde à distância interplanar basal da montmorilonita, 12,5 Å), evidenciando a não alteração da distância basal entre os planos ( $d_{001}$ ).

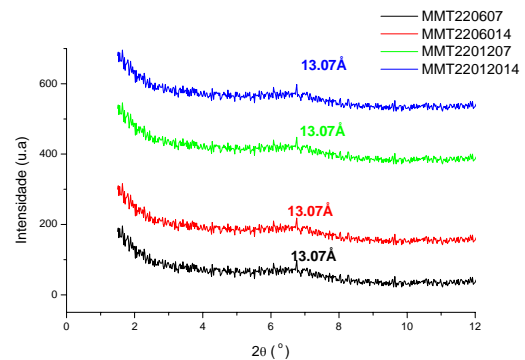


Figura 3 - Difratogramas dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) em 220°C.

Já no sistema PE/argila organofílica (Figura 4), foi apresentada uma expansão da distância interplanar basal em todas as variações de processamento, comparando-se com a argila sem tratamento (MMT).

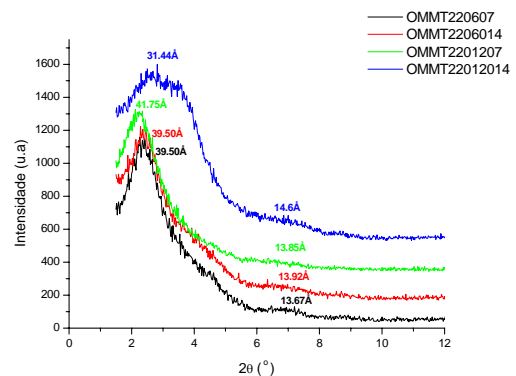


Figura 4 - Difratogramas dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila organofílica (OMMT) em 220°C.

A maior distância basal apresentada foi de 41,75Å para a argila processada com 220°C, 120rpm e 7min, observando-se então que para essas condições a distância basal foi maior que para o material processado a 190°C. Esse aumento da distância basal também se deve provavelmente à intercalação de um número maior das moléculas do polietileno entre as camadas da argila modificada. Nessa e nas outras condições de processamento, o gráfico mostra um ombro (em torno de 13 a 14 Å), que pode indicar que um número menor das cadeias de PE foi intercalado entre as camadas da argila.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de torque em função do tempo para os sistemas PE/Argila sem tratamento (MMT) e PE/Argila organofílica (OMMT), com tempos de 7 e 14min para temperatura de 190°C.

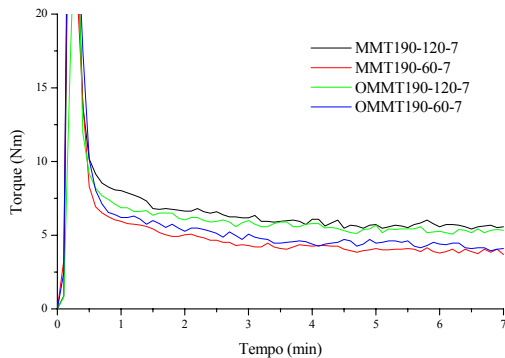


Figura 5 - Curvas de torque dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-MA/Argila organofílica (OMMT) em 7 minutos.

Para o sistema com o tempo de mistura de 7 min (Figura 5), pode ser visualizado que os maiores valores de torque encontram-se para o sistema PE/argila sem tratamento (MMT) e PE/argila organofílica (OMMT), com o perfil de 120 rpm. O aumento do torque nesses sistemas pode evidenciar um aumento da viscosidade do PE, provavelmente devido à intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila. Isto pode ser atribuído à rotação de 120 rpm que pode ter favorecido a uma maior cisalhamento e, conseqüentemente a uma maior penetração das cadeias do polímero na argila, tornando-as confinadas, aumentando assim a viscosidade do sistema, como também verificado pelo maior espaçamento obtido por DRX.

Na Figura 6, são mostradas as curvas dos sistemas PE/argila sem tratamento (MMT) e PE/argila organofílica (OMMT), com o tempo de mistura de 14 min. Pode ser observado que até

aproximadamente 7 minutos de mistura, todas as curvas apresentam comportamento similar, em se tratando das mesmas condições de processamento. A partir daí, a curva do sistema PE/argila sem tratamento (MMT) com 120 rpm se distanciou das outras e o torque do sistema com argila organofílica (120 rpm) começa a diminuir. Provavelmente, a presença do sal quaternário deve ter influenciado a mistura, ou seja, como o tempo foi maior, o sal pode ter se degradado e, por isso, a viscosidade do sistema diminuiu.

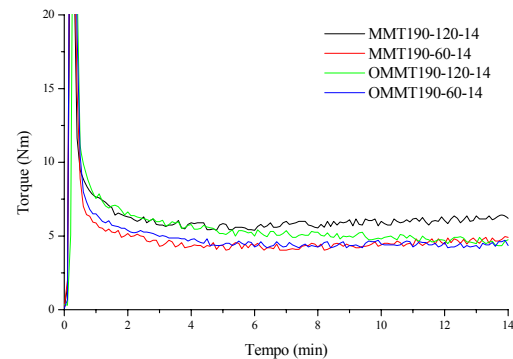


Figura 6 - Curvas de torque dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-MA/Argila organofílica (OMMT) em 14 minutos.

Nas Figuras 7 e 8 são mostradas as curvas de torque em função do tempo para os sistemas de PE/Argila sem tratamento (MMT) e PE/Argila organofílica (OMMT), com tempos de 7 e 14min para temperatura de 220°C.

Para o sistema com o tempo de mistura de 7min (Figura 7), pode ser visualizado que os valores de torque para o sistema PE/PE-g-MA/argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-MA/argila organofílica (OMMT), com o perfil de 120rpm são praticamente iguais, e também são os maiores apresentados. A rotação de 120rpm pode ter favorecido a uma maior penetração das cadeias do polímero na argila, tornando esses sistemas mais viscosos, devido ao maior torque, conforme também observado por DRX.

Um comportamento similar é apresentado para o sistema com tempo de mistura de 14min (Figura 8), onde os valores de torque para o sistema PE/PE-g-MA/argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-MA/argila organofílica (OMMT), com o perfil de 120rpm são praticamente iguais a partir de 7min de processo, e também são os maiores apresentados. Por outro lado, em relação ao gráfico anterior (Figura 7), os sistemas PE/PE-g-MA/argila sem tratamento e PE/PE-g-MA/argila organofílica com o

perfil de 120rpm apresentam torques diferentes, com um valor um pouco maior apresentado para a argila sem tratamento.

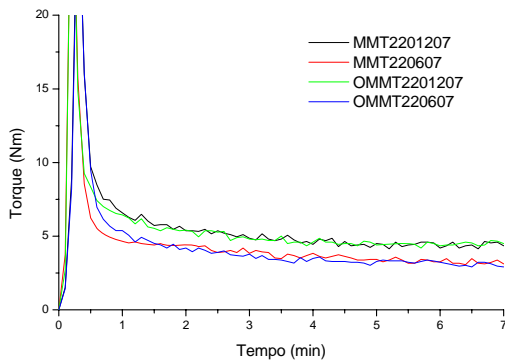
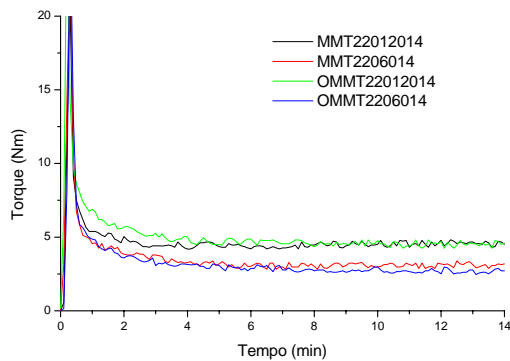


Figura 7 - Curvas de torque dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-



MA/Argila organofílica (OMMT) em 7 minutos.

Figura 8 - Curvas de torque dos sistemas PE/PE-g-MA/Argila sem tratamento (MMT) e PE/PE-g-MA/Argila organofílica (OMMT) em 14 minutos.

#### 4. Conclusões

Nesta pesquisa, foram realizadas comparações entre os sistemas compostos de PE/PE-g-MA/argila sem tratamento e PE/PE-g-MA/argila organofílica, variando-se as condições de processamento (rotação da rosca, tempo de mistura e temperatura). Foi observado por DRX que o sistema PE/PE-g-MA/argila organofílica (OMMT) apresentou uma estrutura de nanocompósito intercalado, com uma expansão na distância interplanar basal para todas as condições de processamento estudadas e que a maior distância basal foi apresentada para as condições de 120rpm e 7min, tanto para 190 quanto para 220°C. Para os sistemas com os tempos de mistura de 7 e 14min, os maiores valores de torque foram encontrados com o perfil de 120 rpm, nas

duas temperaturas estudadas, evidenciando um aumento da viscosidade. Portanto, comparando-se os sistemas estudados, de PE com argila sem tratamento e argila organofílica, foi possível observar que dentre os parâmetros de processamento (temperatura, rotação da rosca e tempo de mistura), os que apresentaram maior viscosidade e maior expansão das lamelas da argila e, provavelmente, maior incorporação do polímero, foram os sistemas operando a 120rpm, independentemente da temperatura e, com um tempo de mistura de 7min.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro PIBIC/CNPq, à Braskem pelo fornecimento do PEAD, à Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila, à RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), ao MCT/CNPq e ao LABMat – Laboratório de Eng. de Materiais/CCT/UFCG.

#### Referências

- [1] Bourbigot, S.; Devaux, E.; Flambard, X. *Polym. Degrad. and Stab.*, 75, p. 397 (2002).
- [2] Beyer, G. *Plast. Add. & Comp.*, p. 22 (2002).
- [3] Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Progress in Polym. Sci.*, 28, p.1539 (2003).
- [4] Zilg, C.; Diestsche, F.; Engelhardt, T.; Milhaust, R. *Plástico Industrial*, p. 64 (2000).
- [5] Barbosa, R. "Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD". Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB (2005).
- [6] Araújo, E.; Melo, T. J. A.; Oliveira, A. D.; Araujo, H. L. D.; Araujo, K. D.; Barbosa, R. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6, n° 1, p. 38 (2006).
- [7] Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Lira, H. L.; Carvalho, L. H.; Ávila Jr., M. M.; Pontes, M. K. G. & Araújo, I. S. - *Mat. Sci. and Eng. B*, 112, p. 175 (2004).
- [8] Wang, K. H.; Choi, M.H.; Koo, C.M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. *Polymer*, 42, p. 9819 (2001).