

NANO-COMPOSITE POLIMÉRICO DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD RECICLADO CONTENIENDO NANO-ARCILLA

José Ricardo N. Macedo¹, Cláudio R. Passatore¹, Derval S. Rosa^{1*}

¹ Universidad Federal del ABC – UFABC - Av. dos Estados, 5001 - Barrio Bangu –
Santo André - SP – Brasil - CP 09210-971 (*dervalrosa@yahoo.com.br)

Resumen: Polietileno de baja densidad (PEBD), virgen y reciclado, fueron mezclados con nano-arcilla Montmorillonita (MMT), en un mezclador termo-cinético K-Mixer en proporciones 100/0, 99/1 y 97/3 (% en masa). Los nano-composites obtenidos fueron analizados por espectroscopia en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), por ensayo de índice de fluidez (MFI), por prueba de tracción con evaluaciones de las propiedades de módulo de Young, resistencia a la tracción en la ruptura y alargamiento en la ruptura, por ensayos de resistencia al impacto tipo Izod, y por ensayos de ángulo de contacto estático (AC_{est}) y dinámico (AC_{din}) por gota tipo sésil. La adición de MMT provocó un aumento de la resistencia mecánica más intensa en la matriz PEBCr (ensayos de tracción e impacto). Las muestras recicladas mostraron mayores valores índice de fluidez (matriz PEBCr) y menor ángulo de contacto dinámico por la mayor disminución de la hidrofobia. Por fin, la incorporación de cargas MMT provocó un aumento de las propiedades mecánicas del material post-consumo, y mostró la viabilidad de este cuando es comparado con el polímero virgen, tanto por los resultados científicos como por el beneficio agregado a la preservación ambiental.

Palabras clave: nano-composites poliméricos, polietileno de baja densidad, polímeros reciclados, montmorillonita

Introducción

A cada día son observados un aumento en las investigaciones dirigidas a la síntesis o el desarrollo de materiales híbridos, en especial, composites. Dentro de este contexto, ha sido observado un aumento de trabajos científicos con la aplicación de los nano-materiales ^[1]. El aumento en la interacción entre carga-matriz amplifica propiedades como: resistencia a la tracción y al impacto, estabilidad térmica, entre otras ^[2].

En composites ocurre la distribución de esfuerzos o tensiones por la matriz polimérica, de manera uniforme, con una segunda fase dispersa, obteniendo como resultado final el aumento en las propiedades mecánicas, sobre todo el módulo de elasticidad y la resistencia a la ruptura. Entre los polímeros, el polietileno de baja densidad (PEBD) se destaca con relación a los demás tipos, debido a su combinación de tenacidad, alta resistencia al impacto, alta flexibilidad y buena procesabilidad. No obstante, posee propiedades limitadas cuando es utilizado en algunas aplicaciones, siendo por tanto, una interesante matriz polimérica para la formación de composites y nano-composites ^[3].

En estudios actuales, matrices de poliolefinas asociadas a la arcilla montmorillonita (MMT) comprueban refuerzos en su resistencia mecánica y térmica, características necesarias en polímeros como el PEBD ^[4]. En especial, el PEBD está relacionado a una gran gama de consumo primario y secundario en la sociedad, y hay carencia de propuestas gubernamentales que estimulen el reciclado de este polímero. Lee *et al.* abordan el uso de este material en composites de madera plástica y destacan su importancia en la preparación de composites ^[5]. Así, el principal objetivo de este trabajo es caracterizar las propiedades del nano-composite PEBD-MMT, virgen y reciclado, por medio de ensayos de FTIR, MFI, Tracción, Impacto, y Angulo de contacto.

Parte Experimental

Materiales: Polietileno de Baja Densidad virgen (PEBDv) suministrado por la empresa Braskem denominado TX 7003 (densidad 0,922g/cm³ y índice de fluidez 0,27g/10min); Polietileno de Baja Densidad reciclado (PEBCr) proveniente de astillas de PEBD del proveedor Cobrevale Ind. e Com. Ltda. y suministrado y procesado por la cooperativa THALIN PLAST Ind. e Com. de Plásticos – ME; Arcilla Montmorillonita (MMT)- Bentonita organofílica modificada con sal cuaternaria de amonio (concentración del modificador 90 meq/100 g arcilla) denominada Closite 30B y suministrada por la empresa Buntech Tecnologia em Insumos (São Paulo, SP).

12° Congreso Brasileño de Polímeros (12° CBPol)

Preparación de las Composiciones: Fueron preparadas 3 composiciones involucrando PEBDv y otras 3 con PEBDr conteniendo las proporciones, en masa, de 0; 1 y 3% de MMT. Las mezclas fueron preparadas utilizando un mezclador termo-cinético (K-Mixer) con 2000 rpm en los 10s iniciales y 3800 rpm en los 15s finales, intentándose mantener el tiempo controlado a 4 picos de 215°C.

Preparación de las Placas: Fueron preparadas 15 placas de dimensiones de 120 x 80 x 3mm en prensa hidráulica MH – 8MN de laboratorio utilizando moldes con 220°C y tiempos de pre-calentamiento/calentamiento/enfriamiento de 60s/30s/90s, respectivamente.

Preparación de los Cuerpos de prueba: Fueron estampados 15 cuerpos de prueba del tipo II, según la ASTM-D-638, para ensayos de tracción en una prensa de corte hidráulica y 18 cuerpos de prueba del tipo A para ensayos de Impacto, según ASTM-D-256.

Ensayos de Índice de fluidez (MFI): El análisis de MFI fue realizado en un Plastómetro CEAST Melt Flow modular Line, siguiendo la ASTM D1238, utilizando 2160g de peso, matriz de 2,095 mm y temperatura de 190°C. Diez cortes fueron realizados cada 120s para el material antes y después de la preparación de los composites.

Ensayos de Impacto: El ensayo fue realizado utilizando un equipo de Impacto Izod y Charpy XJC25D, según ASTM D256. Se evaluó la resistencia al impacto de los composites en kJ/m^2 .

Ensayos de tracción: El ensayo fue realizado, según ASTM D638, utilizando una máquina universal de tracción INSTRON 5900 con celda de carga 500kgf, velocidad de la garra de 50mm/min. Se evaluó el módulo de Young (E), resistencia a la tracción en la fuerza máxima (σ_{max}), alargamiento en la ruptura (σ_{rup}) y deformación en la fuerza máxima (ϵ_{max}) por el software *Bluehil-3 Testing* acoplado al equipo.

Espectroscopia en la región del infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): Las muestras fueron caracterizadas por FTIR utilizando un equipo Thermo Nicolet Nexus 4700, con barradura de 400 a 4000 cm^{-1} y 64 *scans*. Para caracterización de la MMT se prepararon pastillas de KBr, en proporción 100:1 en masa, utilizando una prensa hidráulica SKAY a 10t; Para la caracterización del polímero se prepararon películas utilizando una prensa térmica MARCONI CNSP ASF n°32528, a 190°C a 1t. Se evaluaron los grupos funcionales presentes, índice de carbonilo (calculado por la razón de las absorbancias $1720\text{cm}^{-1}/2638\text{cm}^{-1}$) y reticulación del composite (calculado por la razón de las absorbancias $720\text{cm}^{-1}/2638\text{cm}^{-1}$).

Ángulo de contacto: El ensayo fue realizado utilizando un tensiómetro DCAT y etapa trifásico aire/agua/muestra para la determinación del ángulo de contacto por el método de gota de agua tipo sésil, obteniendo el ángulo estático (θ_{est}) y dinámico (θ_{din}) por la ecuación de Young-Laplace con gotas de 4,00 μl , seguimiento temporal de 300s, y agua destilada con 9 cuerpos de prueba por evaluación.

Resultados y Discusión

Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): En los análisis de las regiones de 720 cm^{-1} e 2638 cm^{-1} se observaron las absorciones referentes a los grupos $-\text{CH}_2$, siendo que la reducción de esta absorción puede ser relacionada con el grado de reticulación del PEBD; en 1720 cm^{-1} se puede evaluar la formación del grupo carbonilo, lo que evidencia la incorporación del oxígeno en la cadena carbónica. En la Fig.1 (a) y (b) el desplazamiento de las curvas PEBDr PEBDv indicando signos de degradación, aparición de reticulaciones de enlaces C-C y algunas cadenas que, a su vez, se quedaron enlazadas a átomos de oxígeno, dando origen a grupos carbonilo. Se verificaron las absorciones en la región 500 cm^{-1} , donde se observa el rango relativo a la vibración de iones, en el plano octaédrico, del AlMgOH ; en 1047 cm^{-1} , por fin fue observada la absorción referente al $\nu\text{Si-O}$; transcurridos de la MMT [6-7]. Los índices de reticulación y carbonilo siguieron las respectivas tasas:

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

Ensayo de Índice de fluidez (MFI): Según la Fig. 2 (a) y (b), la evaluación hecha inicialmente comprobó que el material post consumo, PEBDr, presenta mayor fluidez que el material puro, como es esperado y justificado porque este ha pasado por un adicional cizallamiento de sus cadenas poliméricas. La evaluación hecha después de la incorporación de la MMT, mostró resultados diferentes de los iniciales del PEBDv, o sea la adición de carga disminuyó su fluidez, y el reprocesamiento del PEBDr con carga aumentó aún más su fluidez. Sin embargo, recientemente, Zhu *et al.* estudiaron nano-composites de PP-MMT, donde el material cuando es procesado con organo-montmorillonita tuvo su fluidez disminuida, siendo este justificado por el efecto de plastificación del mismo. En la Fig. 2 (a) se verifica este análisis, donde es atribuido al composite PEBDrMMT un efecto de cizallamiento mayor que de plastificación [7].

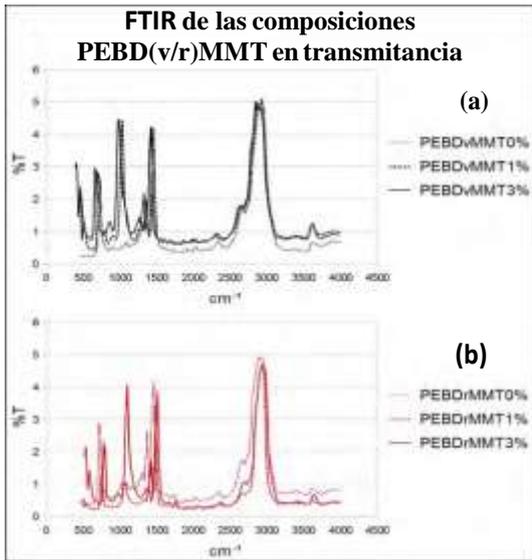


Figura 1: (a) Espectros de FTIR para muestra con 0, 1, 3%, en masa de MMT, y PEBD virgen. (b) Espectros de FTIR para muestra con 0, 1, 3%, en masa de MMT, y PEBD reciclado.

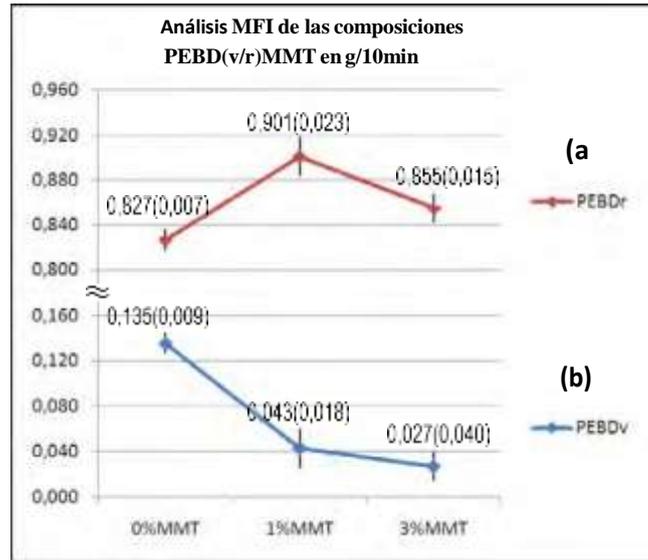


Figura 2: (a) Resultados del análisis de MFI para muestra con 0, 1, 3%, en masa de MMT, y PEBD virgen. (b) Resultados del análisis de MFI para muestra con 0, 1, 3%, en masa de MMT, y PEBD reciclado.

Ensayos de Impacto: A pesar de que el PEBD no se rompe en las condiciones de ensayo, sus valores en la creación de la fisura fueron presentados segundo Tabla 1, sugiriendo una mayor resistencia conforme adición de MMT. Según Canevarolo Jr *et al.*, el principal parámetro para cuantificar la resistencia al impacto es la energía de impacto y en algunos casos, la resistencia al impacto depende más de la energía para la creación de la fisura que de la energía para propagarla, siendo que, en el caso de fractura dúctil, la tensión donde ocurre el escurrimiento es aún más importante, pues más allá de este punto el material polimérico se deforma irreversiblemente. En la evaluación se comprobaron mayores valores de resistencia para la matriz de PEBDr^[8].

Ensayos Mecánicos: El PEBD puro presentó valores correspondientes al ensayo, que mostraron mayor magnitud para E , y menores para σ y ϵ conforme adición de MMT. Resultados estos justificables por la interacción de la MMT con la matriz, y verificados por Shahabadi *et al.* que también evaluó la dispersión de la carga por la matriz, comprobando mayores propiedades que en métodos convencionales. Según Tabla 1, se comprobaron mayores valores de E , $\sigma_{(max/rupt)}$ y $\epsilon_{(max/rupt)}$ para matriz de PEBDr, lo que sugiere una mejor dispersión de la carga por el material proveniente del post consumo y procesamientos^[9].

Tabla 01: Valores promedios y sus respectivas estimativas del desvío estándar de la resistencia al impacto, módulo de elasticidad, resistencia a la tracción en la fuerza máxima y en la ruptura y alargamiento en la fuerza máxima y en la ruptura.

	MMT (% g)	Impacto (kJ/m ²)	E (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_{rup} (MPa)	ϵ_{max} (% mm)	ϵ_{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

Ángulo de contacto: El ensayo realizado considera la medición del ángulo de contacto aparente de acuerdo con el ángulo de contacto real visto la interacción de la interfaz PEBD-H₂O. Según Carastan, este cuando es realizado por el método de la gota estática sésil, puede ser determinado por la ecuación de Bashforth y Adams, basada en la ecuación de Young-Laplace aquí utilizada. Este coloca que para ángulos donde $\theta > 90^\circ$ el líquido no moja el sólido. Catto muestra que el reprocesamiento de PP causa variación en la dispersión de cargas, trayendo en especial, una menor hidrofobia con la incorporación de material hidrófilo en la matriz. Conforme la Fig. 3 (b) se nota entonces que, para el material reprocesado PEBDr, el ángulo de contacto estático a 4,00µl decae conforme la adición de carga, sin embargo, para el material procesado por primera vez, PEBDv, aumenta conforme adición de carga pero se mantiene inferior al material reprocesado. Se nota además, que la

correlación de la tasa de retroceso del ángulo de contacto dinámico es más cercana a 1 alrededor de 4,00 μ l, comprobando la estabilidad del ángulo estático en esta región [10,11]. Se destaca que la adición de carga MMT modifica la hidrofobia del material, Fig. (a) y (b), y a su vez disminuye su ángulo de retroceso en relación al volumen de la gota, sin interferencia del procesamiento, en las respectivas tasas:

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

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

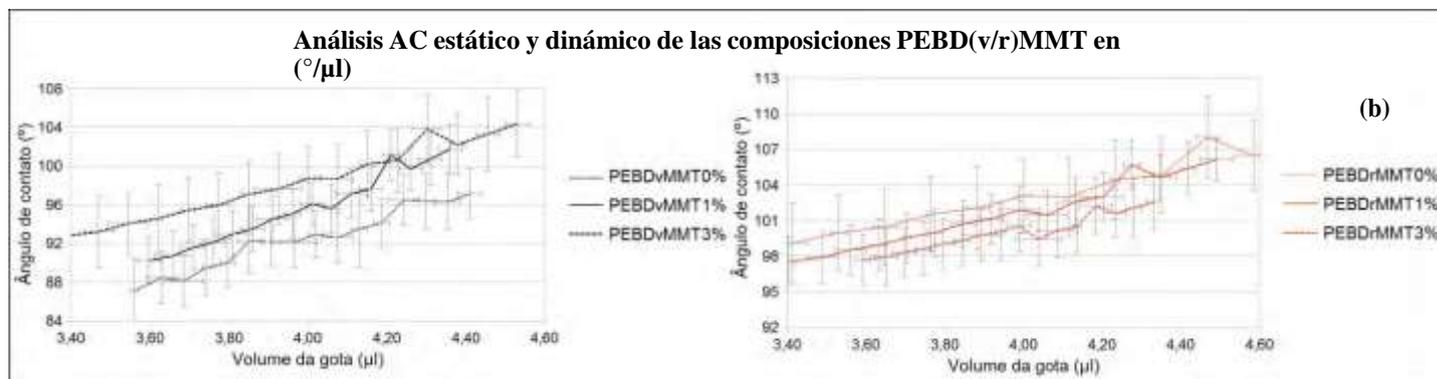


Figura 3: (a) Resultados del análisis de AC para las formulaciones PEBD virgen con MMT en masa a: (0,1,3)%. (b) Resultados del análisis de AC para las formulaciones PEBD reciclado con MMT en masa a: (0,1,3)%.

Conclusión

Se concluye que la incorporación de nano-cargas de Arcilla MMT en matriz PEBD, aumentó la resistencia a la tracción e impacto del polímero, donde estas características son reforzadas en los composites con matriz PEBDr para cargas de hasta 3% en masa. Se destaca el aumento más significativo de la resistencia mecánica, mejor desempeño de fluidez en la fusión y menor ángulo de contacto dinámico por la superficie en todos los composites, en especial en los obtenidos con el PEBDr en los contenidos de 3% de MMT, lo que es una ventaja en la preparación de composites ecológicamente amigables.

Agradecimientos

Les agradezco ilimitadamente a mis padres y hermanos, y a todos mis familiares, amigos y colegas. En especial al equipo de investigadores, técnicos, mi tutor el Prof. Derval S. R. y CAPES - JTC por el fomento de la investigación. Por fin, a las instituciones MH Equipamentos y ThalimPlast Coop. El tutor agradece a la FAPESP Proceso 2012/13445-8.

Referencias

1. Narang, Shilpa; Mehta, Rajeev; Upadhyay, S. N. *Ind. & Ing. Chem. Research*, 2013, 52, 11.
2. Morales, Ana R.; de la Cruz, Carolina V. M.; Peres, Leila; et al. *Pol. Cienc. Y Tecnología*, 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. Y Tecnología*, 2012, 22, 1.
5. Lee, Chia-Huang; Hung, Ke-Chang; Chen, Yong-Long; et al. *Holzforshun*, 2012, 66, 8.
6. G. Vasconcelos, C. Fonseca, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Porto, 2008.
7. Zhu, Shipeng; Chen, Jinyao; Li, Huilin; et al. *J. of Appl. Polym. Science*, 2013, 128, 6.
8. Canevarolo JR. Sebastião V. *Ciencia de los polímeros: Un texto básico para tecnólogos e ingenieros*. Ed.; Artliber, 2005.
9. Shahabadi, S. I. S.; Garmabi, H. *Exp. Polym.* 2012, 8, 6.
10. A. C. Catto, R. M. Campomanes S., Escuela de Ingeniería de la Universidad Federal de Río Grande do Sul, 2012.
11. D. J. Carastan, Universidad Federal del ABC – Santo André, 2011