

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA E DO TEOR DE ARGILA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E BENTONITA NACIONAL

Elaine V. D. G. Líbano<sup>1\*</sup>, Élen B. A. V. Pacheco<sup>2</sup>, Leila L. Y. Visconte<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO - RJ - elainelibano@uezo.rj.gov.br

<sup>2</sup> - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, RJ

**Resumo:** O compósito polipropileno/argila nacional foi preparado pelo método de intercalação por fusão em uma extrusora dupla-rosca co-rotativa, empregando como carga uma argila bentonita natural (BENT) e modificada com o sal de amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio (BENT-org). Os teores de argila empregados no polipropileno foram 1, 3 e 5%. Avaliaram-se a influência da modificação e do teor de argila nas propriedades mecânicas destes materiais. As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de difração de raios-X (XRD) mostraram que houve a organofilização da argila. O módulo de tração e a tensão no ponto de escoamento não foram afetados pela modificação química e pelo teor de argila (BENT e BENT-org). Por outro lado, ficou evidenciado que o alongamento no ponto de escoamento diminuiu com a adição de BENT e BENT-org ao polipropileno. De acordo com os resultados de termogravimetria, constatou-se que a incorporação da argila ao polipropileno melhorou a estabilidade térmica do polímero nos compósitos com 5% de BENT e 3 e 5% de BENT-org.

**Palavras-chave:** compósitos, polipropileno, bentonita, sal quaternário de amônio

### *Influence of the chemical modification and content of the clay on the mechanical properties of polypropylene and national bentonite composites*

**Abstract:** The polypropylene/national clay composite was prepared by melt intercalation in a counter-rotating twin-screw extruder, using bentonite as filler either in the natural (BENT) form or modified with the ammonium salt, cetyltrimethylammonium chloride (BENT-org). The clay was used in 1, 3 and 5%w. The influence of the modification and content of clay on the mechanical properties of this system was analysed. The analyses of infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) showed that clay organophilization did occur. The tensile modulus and the tensile strength at the yield point were not affected by chemical modification (BENT and BENT-org) or clay content. On the other hand, it was evidenced that the elongation at the yield point decreased with the addition of BENT and BENT-org to polypropylene. According to the thermogravimetric results, it was evidenced that the incorporation of clay into polypropylene improved thermal stability of the polymer in the composites with 5%w of BENT and 3 and 5%w of BENT-org.

**Keywords:** composites, polypropylene, bentonite, quaternary ammonium salt

### **Introdução**

Materiais compósitos podem ser definidos como aqueles formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades. Nesses materiais, um dos componentes, descontínuo, fornece a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente contínuo ou matricial). O objetivo principal de produzir materiais compósitos reside em combinar diferentes materiais para produzir um único sistema com propriedades superiores as dos componentes unitários. Argilominerais constituídos de silicatos em camadas, como a bentonita, vermiculita e mica, são usadas como cargas inorgânicas em compósitos poliméricos com o objetivo de reduzir custos ou para modificar propriedades tais como módulo, dureza, estabilidade térmica, isolamento

elétrico, opacidade e brilho [1-4]. Dentre os silicatos em camadas, o mais empregado é a bentonita [(Mg, Ca)O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>.nH<sub>2</sub>O)], que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, uma argila do grupo das esmectíticas. A grande utilização dessa argila se deve à sua abundância, baixo custo e à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas [5]. As propriedades dos compósitos poliméricos podem ser melhoradas através da organofilização das argilas. Isto porque, neste processo a hidrofobicidade das argilas é reduzida e a adesão interfacial polímero/argila é promovida. Argilas são organofilizadas através de reações de troca catiônica nas quais sais quaternários alquil amônio substituem íons sódio. Esta troca catiônica promove uma expansão das distâncias interlamelares da argila, facilitando a incorporação de polímeros em suas galerias, o que facilita sua esfoliação e delaminação [6-9].

O objetivo deste trabalho é a preparação de compósitos de polipropileno com diferentes teores de bentonita organofílica através do processo de intercalação por fusão, utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotativa, e avaliar o efeito do teor e da modificação da argila nas propriedades mecânicas dos compósitos. As técnicas de FTIR e XRD foram utilizadas para a caracterização da argila modificada e os compósitos foram também analisados quanto às propriedades mecânicas, segundo a norma ASTM D882 [10], e térmica, por TGA.

## **Experimental**

### *Materials*

O polipropileno (índice de fluidez = 3,5g/10min a 230°C/2,16kg) foi fornecido pela Suzano Petroquímica S.A. (Rio de Janeiro, RJ). A bentonita empregada foi a argila policatiônica (BENT) fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) (Campina Grande, PB). O cloreto de sódio (NaCl) foi fornecido pela Vetec, e o cloreto de cetiltrimetilamônio (-CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>), de nome comercial Genamin-ctac 50 ET, foi fornecido pela Pharma Special (Santana de Parnaíba, SP).

### *Metodologia*

Os cátions inorgânicos presentes na BENT foram primeiramente trocados por íons sódio. Nesta reação, foram utilizados 20g de argila natural (BENT), 100g de NaCl e 200 mL de água deionizada. A BENT, o NaCl e a água foram mantidos a 55°C por 72 horas sob agitação constante. O produto foi centrifugado com água deionizada (3000mL) para a remoção dos ânions Cl<sup>-</sup>. A argila na forma homo-iônica sódica (BENT-Na) foi seca em estufa com circulação de ar a 60°C, por 48 horas.

Para obter-se a argila organicamente modificada, a argila BENT-Na (20g) foi dispersa com o cloreto de cetiltrimetilamônio (24g) em água deionizada (400mL) a 70°C, por 72 horas, sob agitação constante. O produto foi centrifugado com água deionizada (3000mL) a fim de se remover os ânions Cl<sup>-</sup> presentes no sal orgânico empregado. A argila organofílica (BENT-org) foi seca em estufa com circulação de ar a 60°C, por 48 horas, e depois armazenada em dessecador.

Na obtenção dos sistemas estudados, inicialmente foram preparados concentrados do polipropileno (PP) com a bentonita modificada ou não modificada, contendo 25%*m* de argila. Esses concentrados foram preparados em extrusora dupla-rosca co-rotativa (TECK TRIL, model DCT 20) com diâmetro de rosca 20 mm e L/D = 36, com uma velocidade de 300 rpm e temperaturas de 120°C para a zona 1, 165°C para a zona 2, 190°C (zonas 3 a 9) e 200°C no cabeçote. O concentrado foi adicionado ao PP em quantidades necessárias para obtenção de teores finais de 1, 3 e 5 % em massa de argila nos sistemas PP/argilas modificada e não modificada. A velocidade de processamento e o perfil de temperatura foram os mesmos empregados para a preparação do concentrado. Após a extrusão, as amostras foram picotadas e secas em estufa a 70°C por 2 horas e, em seguida, moldadas por compressão de acordo com a norma ASTM D882 [10], na temperatura de 180°C, por 3 minutos e resfriados em uma outra prensa com circulação de água.

As medidas de difração de raios-X (XRD) das argilas BENT, BENT-Na e BENT-org foram conduzidas em aparelho Rigaku Miniflex com radiação K<sub>α</sub> do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kv, corrente de 40 mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2 a 35° e velocidade de varredura 2°/min.

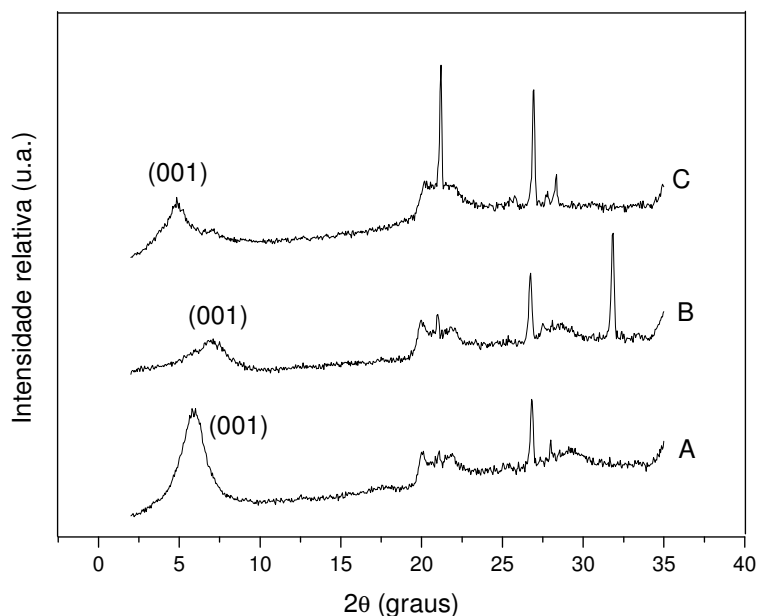
Os sistemas PP/BENT e PP/BENT-org foram submetidos a ensaios mecânicos segundo a norma ASTM D882. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Instron Testing Machine (modelo 4294), empregando uma velocidade de deformação de 5mm/min.

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em aparelho TA Instrument Dupont (USA), modelo Q500, empregando-se 10mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de 25°C a 700°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

## Resultados e Discussão

Foram realizadas análises de XRD nas amostras de argilas com a finalidade de verificar a eficácia da modificação. A Fig. 1 (A, B e C) mostra os difratogramas de raios-X das argilas BENT, BENT-Na e BENT-org, respectivamente. A análise de XRD da BENT (Fig. 1A) revela o pico característico (plano (001)) da bentonita em 2 $\theta = 5,84^\circ$ . O difratograma mostra também que essa bentonita possui como impureza o quartzo, representado pelos picos em 2 $\theta = 20,10^\circ$ , 21,11° e 26,82° [11]. Os difratogramas de raios-X das argilas (A, B e C) evidenciam que ocorreram

mudanças no deslocamento do pico de difração característico (plano (001)) da BENT natural ( $2\theta = 5,84^\circ$ , distância interplanar de  $15,13 \text{ \AA}$ ) com os dois tratamentos empregados para o processo de troca catiônica. No difratograma da BENT-Na, observou-se uma diminuição da distância interplanar de  $15,13 \text{ \AA}$  (BENT) para  $12,61 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 7,01^\circ$ ), confirmando a troca dos cátions (cálcio e potássio) presentes na argila pelo íon  $\text{Na}^+$ . A BENT-org apresentou dois picos em  $2\theta = 4,83$  e  $7,02^\circ$ , correspondendo a valores de distâncias interplanares de  $18,29$  e  $12,59 \text{ \AA}$ . O pico em  $2\theta = 7,02^\circ$  possivelmente é devido a alguma quantidade de argila não intercalada que permaneceu na mesma posição da BENT-Na.



**Figura 1: Difratogramas das argilas BENT (A), BENT-Na (B) e BENT-org (C)**

A Tabela 1 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de tração para o polipropileno (PP) puro e seus compósitos com 1, 3 e 5% em massa de BENT e de BENT-org.

**Tabela 1. Propriedades mecânicas do PP puro e dos compósitos PP/BENT e PP/BENT-org**

| Amostras                | Módulo de tração (MPa) | Tensão no ponto de escoamento (MPa) | Alongamento no ponto de escoamento (%) |
|-------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| PP                      | $479 \pm 72$           | $32 \pm 1$                          | $26 \pm 2$                             |
| PP/1% <i>m</i> BENT     | $499 \pm 58$           | $34 \pm 1$                          | $22 \pm 1$                             |
| PP/3% <i>m</i> BENT     | $602 \pm 60$           | $33 \pm 1$                          | $19 \pm 1$                             |
| PP/5% <i>m</i> BENT     | $573 \pm 63$           | $31 \pm 1$                          | $19 \pm 1$                             |
| PP/1% <i>m</i> BENT-org | $573 \pm 61$           | $30 \pm 1$                          | $22 \pm 1$                             |
| PP/3% <i>m</i> BENT-org | $577 \pm 43$           | $30 \pm 1$                          | $20 \pm 1$                             |
| PP/5% <i>m</i> BENT-org | $588 \pm 29$           | $29 \pm 1$                          | $18 \pm 1$                             |

Não foram observadas mudanças no módulo de tração dos compósitos preparados com as duas argilas (BENT e BENT-org) em relação ao PP puro, pois as variações nos valores encontrados estão dentro do desvio padrão. A tensão no ponto de escoamento para os compósitos com 1, 3 e 5% m de BENT não sofreu mudança em relação ao polímero puro. Para os compósitos preparados com a BENT-org também não foram observadas mudanças significativas da tensão no ponto de escoamento quando comparados com o PP puro (32 MPa). Todos os compósitos com a BENT e com a BENT-org apresentaram uma diminuição do alongamento no ponto de escoamento em relação ao PP puro.

A Tabela 2 mostra os valores de degradação térmica do PP e dos compósitos com a BENT e BENT-org.

**Tabela 2: Valores de degradação térmica do PP e dos compósitos com a BENT e BENT-org**

| Amostras        | T <sub>inicial</sub> (°C) | T <sub>máxima</sub> (°C) |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| PP              | 363                       | 411                      |
| PP/1% mBENT     | 362                       | 413                      |
| PP/3% mBENT     | 363                       | 416                      |
| PP/5% mBENT     | 368                       | 418                      |
| PP/1% mBENT-org | 361                       | 417                      |
| PP/3% mBENT-org | 377                       | 416                      |
| PP/5% mBENT-org | 384                       | 415                      |

T<sub>inicial</sub> = temperatura inicial de degradação; T<sub>máxima</sub> = temperatura máxima de degradação.

A presença da argila sem tratamento, BENT, nos teores de 1 e 3 m %, não modificou a T<sub>inicial</sub> dos compósitos em relação ao PP puro. Já o compósito com 5% m de BENT apresentou um ligeiro aumento na T<sub>inicial</sub> de 5°C. A T<sub>máxima</sub> do compósito com 1 % m de BENT não apresentou qualquer variação (413°C). Os compósitos com maiores teores de BENT (3 e 5% m) mostraram um pequeno aumento, de 5 e 7°C, respectivamente, quando comparados ao PP puro. Para os compósitos com a BENT-org houve uma melhora na T<sub>inicial</sub> apenas para aqueles com maiores teores de carga (3 e 5% m). As T<sub>máxima</sub> dos compósitos com 1, 3 e 5% m de BENT-org foram levemente superiores à observada para o PP puro. Este comportamento pode ser atribuído à esfoliação das camadas de argila na matriz de PP, que retém a difusão do oxigênio [11].

## Conclusões

A argila organofílica foi obtida a partir de uma argila bentonítica nacional sintetizada com o sal de amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio. Os resultados mostraram a presença dos grupos característicos do sal e a intercalação deste entre as camadas da argila, a partir das técnicas de FTIR e DRX.

A modificação orgânica e o teor de argila (BENT e BENT-org) mostraram não ter influência no módulo de tração e na tensão no ponto de escoamento para todos os sistemas estudados. De forma geral, independente do teor de carga incorporado, os sistemas contendo argila modificada e não modificada apresentaram valores de alongamento no ponto de escoamento levemente inferiores aos obtidos para o polímero puro.

A incorporação da argila ao PP teve influência na estabilidade térmica do polímero. Entre os sistemas estudados os mais estáveis foram aqueles contendo 5% m de BENT e 3 e 5% m de BENT-org.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Bentonit União Nordeste (BUN), à Suzano Petroquímica, à Haztec Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A., à Koleta Ambiental S.A. e ao Centro de Reciclagem Rio (CRR).

### **Referências Bibliográficas**

1. M. Sarkar; K. Dana; S. Ghatak; A. Banerjee *Bull. Mater. Sci.*, 2008, 31, 23.
2. H.G.B. Premalal; H. Ismail; A. Baharin *Polym. Test.*, 2002, 21, 833.
3. N. Othman; H. Ismail; M. Mariatti *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 1761.
4. J.A. Razak; H.M. Akil; H. Ong. *J. Thermoplastic Compos. Mater.* 2007, 20, 195.
5. C. Saujanya; S. Radhakrishnan, *Polymer* 2001, 42, 6723.
6. B. Mailhote; S. Morlat; J.L. Gardette; S. Boucard; J.Duchet; J.F. Gérard *Polym. Degrad. Stab* 2003, 82, 163.
7. S.S. Ray; M. Okamoto *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539.
8. Z. Zhao; T. Tang; Y.Q in; B. Huang *Langmuir*, 2003, 19, 7157.
9. M. Modesti; A. Lorenzetti; D. Bon; S. Besco *Polym. Degrad. Stab* 2006, 91, 672.
10. ASTM (American Society for Testing and Materials) D 882-91 – Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, USA, p. 194-202, 1986.
11. S.S. Araújo; G.P. Paiva; L.H. Carvalho; S.M.L. Silva *Revista Matéria* 2004, 9, 426.