

## **INFLUÊNCIA DE ARGILA ORGANOFÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO**

Akidauana D. B. de Oliveira<sup>1</sup>, [akidauanabrito@hotmail.com](mailto:akidauanabrito@hotmail.com)

André W. B. Rodrigues<sup>1</sup>, [andrewesley@bol.com.br](mailto:andrewesley@bol.com.br)

Pankaj Agrawal<sup>1</sup>, [pankaj@ig.com.br](mailto:pankaj@ig.com.br)

Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>, [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br)

Tomás J. A. Mélo<sup>1</sup>, [tomas@dema.ufcg.edu.br](mailto:tomas@dema.ufcg.edu.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó

**Resumo:** Este trabalho consistiu na modificação da argila Brasgel PA com tensoativo iônico Praepagen WB e sua incorporação em matriz polimérica de PP com 20% em peso de compatibilizante. Os resultados obtidos foram: as técnicas utilizadas de FTIR e DRX demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, transformando a argila sódica hidrofílica em argila organofílica; o tensoativo Praepagen WB promoveu aumentos significativos na distância  $d_{(001)}$  da argila; a DRX da mistura polímero/compatibilizante/argila mostrou que houve a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada; e as propriedades mecânicas sob tração (módulo e resistência a tração máxima) foram reduzidas e a resistência ao impacto aumentou dos sistemas quando comparadas com o PP puro.

**Palavras-chave:** polipropileno, nanocompósitos, argila organofílica.

### **1. INTRODUÇÃO**

O Estado da Paraíba tem uma das maiores fontes de argilas bentonitas do Brasil, onde as principais jazidas estão localizadas no Município de Boa Vista que representam a maior produção nacional de bentonita bruta e beneficiada (Amorim, 2004). As bentonitas possuem uma diversidade de aplicações industriais com alto valor agregado, tais como: *cosméticos, fármacos, tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, como agente catalítico de craqueamento, e na indústria de exploração de petróleo, como constituinte dos fluidos de perfuração* (Santos, 2004). Recentemente, estas argilas estão sendo aplicadas como carga nanométrica em matrizes poliméricas, visando obter materiais com alto desempenho, denominados de nanocompósitos devido às partículas de argila se encontrar na escala de nanômetros, aproximadamente com 1nm de espessura e 70 a 150 nm de comprimento (Lebaron & Wang, 1999; Mélo et al., 2004; Mélo et al., 2005).

A maioria destes trabalhos utiliza argilas bentonitas organofílicas comerciais do tipo Cloisite® e Nanofil® vendidas pela empresa americana Southern Clay Products, Inc. que domina o mercado, pois há pouco registro de publicações com outros tipos de argilas comerciais, principalmente no Brasil. A mistura de argilas bentonitas organofílicas com polímeros para formação de nanocompósitos tem recebido atenção especial devido às inúmeras vantagens em comparação com os compósitos tradicionais.

Usualmente os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (maior que 10% em peso) para se ter uma melhora nas propriedades. Todavia, o teor elevado de carga pode deteriorar outras propriedades, como o aumento na densidade do produto e perda na tenacidade devido à incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica. Além do mais, a processabilidade e a dispersão da carga são dificultadas pelo aumento na viscosidade que também contribui para elevar o nível de torque durante o processo, aumentando o consumo de energia e o desgaste dos equipamentos. Por outro lado, os nanocompósitos formados com argilas bentonitas modificadas, em teores menores que 5% em peso, apresentam uma estrutura física que favorece diversas propriedades como: a) temperatura de distorção térmica (HDT) mais alta; b) elevado módulo elástico e resistência à tração máxima no escoamento; c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química; e) barreira contra a permeação de líquidos e gases, por exemplo, em aplicações de filmes para embalagens, sem comprometer a densidade (Lebaron & Wang, 1999; Mélo et al., 2004; Mélo et al., 2005; Mélo et al., 2007). Este trabalho teve como objetivo a modificação da argila Brasgel PA sódica comercial com o tensoativo iônico Praepagen WB e sua incorporação em matriz polimérica de polipropileno e compatibilizante. A influência da modificação foi avaliada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). A formação de nanocompósitos foi avaliada por difração de raios-X(DRX), e a propriedades foram avaliadas por ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

- Polipropileno (PP) H103. IF=40g/10 min, da Brasken S.A.
- Argila Bentonita Brasgel PA (sódica ativada), da Indústria Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande-PB. A CTC (Capacidade de Troca de Cátions) da argila é de 72 meq/100g, valor calculado pelo método de azul de metileno de acordo com o descrito na literatura (Melo et al., 2004).
- Tensoativo orgânico do tipo Praepagen WB, com 75% de matéria ativa, da Clariant - Recife/PE.
- Compatibilizante Etileno - Acrilato de Metila - Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), contendo 25% de Ester e 8% de GMA, IF=6g/10 min, fornecido pela Arkema.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Modificação da argila Brasgel PA (organofilização)

Para a preparação da argila organofílica tratada com o sal iônico “Praepagen WB<sup>®</sup>”, foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 20,8g 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 20 minutos. Em seguida, adicionou-se a solução, concentração de sal quaternário de amônio (11,68g) referentes a 100% em relação à CTC da argila. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado essa etapa os materiais obtidos foram filtrados para ser retirado o excesso de sal, empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, foram desagregados com o auxílio de almofariz elétrico até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT n°. 200 (D = 0,074mm) e posteriormente caracterizados.

#### 2.2.2. Caracterização da argila após modificação

##### 2.2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das bentonitas organofilizadas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> do laboratório de DEMa/CCT/UFCG. As amostras de bentonita foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,01g de argila e 0,1 de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Esta técnica foi utilizada para avaliar a intercalação do tensoativo na argila.

##### 2.2.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação K $\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG e teve como objetivo avaliar o grau de intercalação do tensoativo na argila.

#### 2.2.3. Preparação das misturas do Polímero/Compatibilizante/Argila Bentonita

Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido na proporção de 1:1 (compatibilizante/argila) em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque da Haake. As condições de preparo do concentrado foram: 200°C, velocidades de rotores de 60 rpm, por 10 minutos. Após este procedimento a argila foi incorporada na concentração de 3 pcr (partes por cem de resina) em peso ao sistema PP/Compatibilizante (80/20 % em peso) em uma extrusora dupla rosca contra-rotativa, acoplada a um reômetro de torque da Haake. As condições de processamento na extrusora foram: 200°C em todas as zonas, velocidade de roscas de 50 rpm e alimentação constante. Os materiais extrusados foram em seguida moldados por injeção, em uma Injetora modelo Fluidmec 30/40 a 200°C, ciclo de 20s e temperatura de molde de 25°C.

#### 2.2.4. Caracterização dos nanocompósitos obtidos

##### 2.2.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação K $\alpha$  do cobre, tensão

de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a  $100^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . Tal análise teve como objetivo avaliar o tipo de nanocompósito formado.

#### 2.2.4.2. Resistência a Tração (RT)

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento Modelo AG-IS 100 Kn da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de pelo menos dez (10) corpos de prova.

#### 2.2.4.3. Resistência ao Impacto (RI)

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST, segundo a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram entalhados com entalhe com profundidade de 2,5mm antes de serem submetido ao impacto. Para os ensaios mecânicos foram obtidos resultados de uma média de pelo menos dez (10) corpos de prova.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização da argila após modificação (organofilização)

##### 3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho da argila Brasgel PA e após o tratamento com o tensoativo Praepagen WB em três concentrações, revela a presença de novas bandas (vistas na Fig 1): a  $2930\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e a  $1480\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo. A presença destas bandas indica que houve intercalação do sal nos espaços interlamelares da argila. As bandas a  $3600$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de hidroxilas da argila. Em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à banda característica de água adsorvida. E as bandas entre  $1040$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  indicam os picos característicos das ligações  $\text{Si-O-Si}$ , e, na faixa de  $530$  a  $470\text{ cm}^{-1}$ , bandas características das camadas octaédricas presentes nos silicatos.

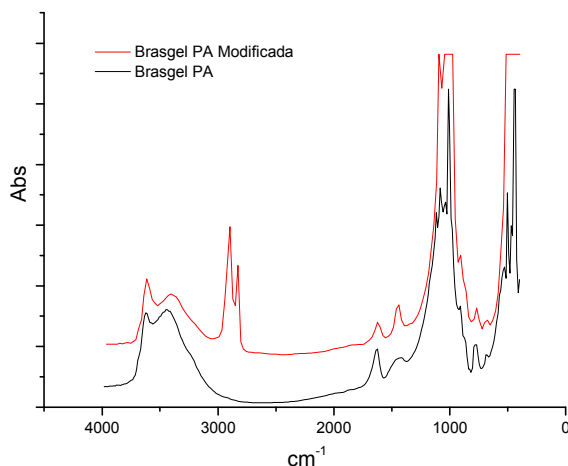


Figura 1 – Espectros de infravermelho das argilas

##### 3.1.3 Difração de Raios-X

Na Figura (2) estão apresentados os espectros de difração de raios-X da argila Brasgel PA e modificada com o tensoativo. Dos espectros de DR-X foram extraídos os valores das distâncias interplanar basal referentes às reflexões dos planos cristalinos d(001) que estão apresentados na Tabela 1. Observou-se na Fig 3 que para a argila Brasgel PA, surgiu um único pico de reflexão entre 0 a  $10$  de  $2\theta$ , referente à distância interplanar basal do plano (001) do argilomineral montmorilonita presente na argila. Para a argila Brasgel PA modificada, houve além do aparecimento do pico característico da montmorilonita em  $2\theta \sim 6,8^\circ$ , outros dois picos em  $2\theta \sim 4,6^\circ$  e  $2\theta \sim 2,3^\circ$ , ou seja, distância

interplanar basal do plano (001) de 19,21 e 38,41 Å, respectivamente. Esses picos deslocados para ângulos menores indicam que houve intercalação das moléculas do tensoativo Praepagen WB entre as lamelas da argila bentonita Brasgel PA com diferentes orientações moleculares e consequentemente gerando distâncias basais distintas.

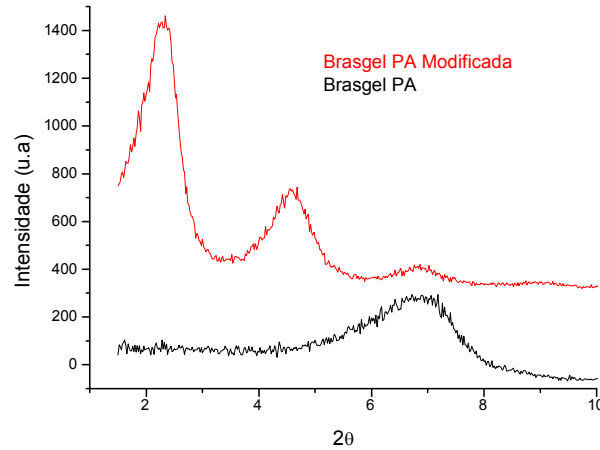


Figura 2 – Difração de raios-X das argilas

Tabela 1 - Valores da distância interplanar basal  $d_{(001)}$  das argilas

Argila	2θ			d(Å)		
	6,9	-	-	12,80	-	-
Brasgel PA	6,8	4,6	2,3	13,00	19,21	38,41

### 3.2 Caracterização dos nanocompósitos obtidos

#### 3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura (3) estão apresentados os espectros de difração de raios-X do PP e do nanocompósito com a argila Brasgel PA modificada. Do espectro de DR-X foram extraídos os valores das distâncias interplanar basal referentes às reflexões dos planos cristalinos  $d(001)$  que estão apresentados na Tabela 2. Observou-se na Fig 3 que houve o desaparecimento do pico de reflexão da montmorilonita em torno de  $2\theta \sim 6,9^\circ$  e o deslocamento dos outros dois picos para ângulos menores, quando comparados com a argila Brasgel PA modificada, conforme o comparativo feito com os valores calculados e apresentados na Tabela 1 e Tabela 2.

O desaparecimento do pico a  $2\theta \sim 6,9^\circ$  e o deslocamento dos outros dois picos para ângulos menores e, por conseguinte distâncias  $d(001)$  maiores (ver Tabela 2), indicam que ocorreu inserção das cadeias do polímero entre as lamelas o que sugere que o tipo de nanocompósito formado é predominante com estrutura intercalada. Uma investigação da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão será feita posteriormente para avaliar o grau de dispersão da argila na matriz polimérica.

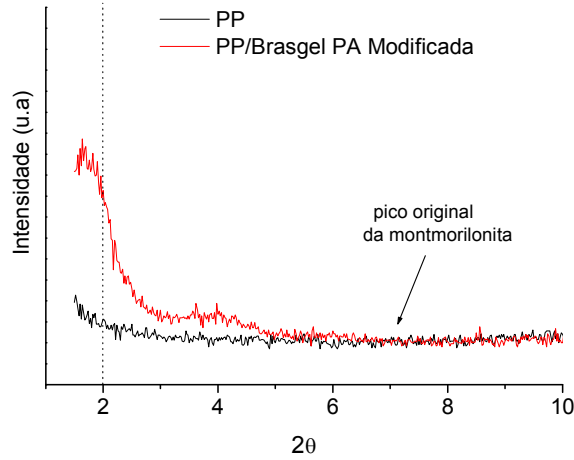


Figura 3 – Difração de raios-X do PP puro e do nanocompósitos de PP com a argila modificada.

Tabela 2 - Valores da distância interplanar basal d(001) do nanocompósito

Nanocompósitos	2θ			d(Å)		
PP/Brasgel PA Modificada	-	3,9	1,7	-	22,6	>44

### 3.3 Propriedades Mecânicas

#### 3.3.1. Resistência a Tração (RT)

As Figuras (4) e (5) apresentam os resultados dos módulos de elasticidade e resistência à tração máxima do PP e dos nanocompósitos com a argila modificada. Observa-se que o módulo do nanocompósito reduziu em torno de 30% em relação ao PP puro, contradizendo os resultados que se obtém normalmente para o módulo em nanocompósitos ou compósitos convencionais. Provavelmente, a incorporação de 20% de compatibilizante, com características elastoméricas, tenha contribuído para redução desta propriedade. O mesmo comportamento foi observado em relação à resistência à tração máxima, onde os valores foram inferiores ao do PP, conforme observado na Fig (5).

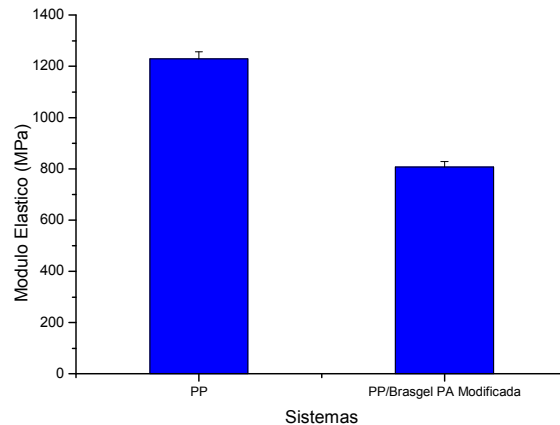


Figura 4 – Módulo de Elasticidade do PP puro e do nanocompósito com a argila modificada.

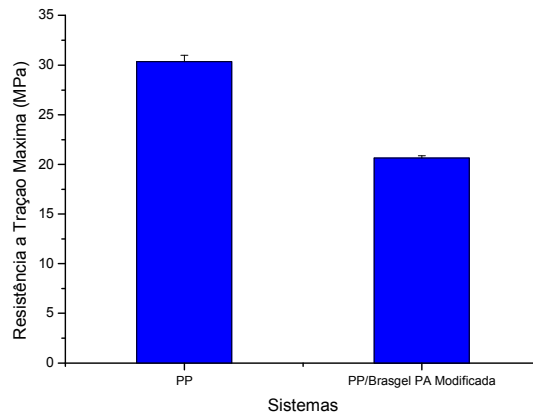


Figura 5 - Resistência à Tração Máxima do PP puro e do nanocompósito com a argila modificada.

### 3.3.2. Resistência ao Impacto (RI)

Na Figura (6) estão apresentados os resultados de resistência ao impacto do PP e do nanocompósito com a argila Brasgel PA modificada. Os resultados mostram que houve um ganho nesta propriedade com a incorporação de argila modificada. O aumento na resistência ao impacto pode estar relacionado à presença do compatibilizante com características elastoméricas, provocando um aumento na tenacidade dos sistemas.

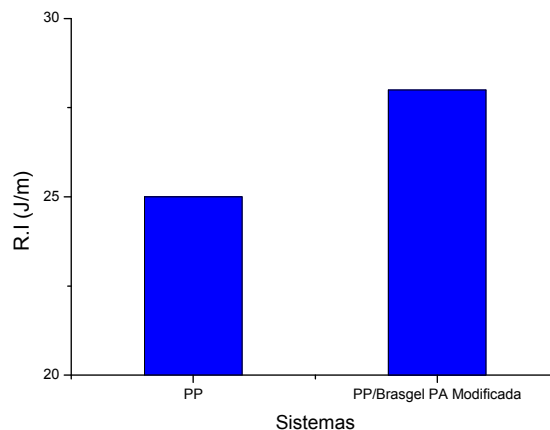


Figura 6 - Resistência ao Impacto do PP puro e do nanocompósito com as argilas modificadas.

## 4. CONCLUSÕES

- As técnicas utilizadas de espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, transformando a argila sódica hidrofílica em argila organofílica;
- O tensoativo Praepagen WB promoveu aumentos significativos na distância interplanar basal da argila;
- A difração de raios-X da mistura polímero/argila mostrou que houve a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada;
- As propriedades mecânicas sob tração (módulo e resistência à tração máxima) foram reduzidas e a resistência ao impacto aumentou dos sistemas quando comparadas com o PP puro.

## 5. AGRADECIMENTOS

A Brasken, a Clariant e a Bentonit pelo fornecimento dos materiais; Ao PIBIC/CNPq/UFPG; Aos financiadores de projetos que deram suporte a esta pesquisa: CNPq, CNPq/FAPESQ-PB, CNPq/Universal 2008, RENAMI/CNPq, Bolsa de Produtividade PQ-2/CNPq.

## 6. REFERÊNCIAS

- Amorim, L.V, 2004; Dantas, J.D.; Farias, K.V.; Barbosa, M.I.R.; Ferreira, H.C.; Anais do Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – Sulmat, Joinville, Vol. 1, 1-11., 2004.
- Santos, P.S. *Tecnologia de Argilas*, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo; Vols. 1 e 2, 1975.
- Lebaron, P. C.; Wang, Z. P. *Applied Clay Science*, 15, 11. 1999.
- Mélo, T.J.A.; Araújo, E.M.; Ferreira, H.C.; Carvalho, L.H.; Lira, H.L.; Santana, L.N.L.; Neves, G.A.; Junior, M.M.; Pontes, M.K.G.; Araújo, I.S. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 112, 175, 2004.
- Mélo, T.J.A.; Filho, F.G.; Rabello, M.S.; SILVA, S.M.L. *Polymer Degradation and Stability*, 89, 383. 2005.
- Mélo, T.J.A.; Araújo, E.M., Barbosa, R.; Rodrigues, A.W.B.; Ito, E.N. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*, 445, 141. 2007.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

### Abstract

## INFLUENCE OF ORGANOCLAY ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Akidauana D. B. de Oliveira<sup>1</sup>, [akidauanabrito@hotmail.com](mailto:akidauanabrito@hotmail.com)

André W. B. Rodrigues<sup>1</sup>, [andreweslev@bol.com.br](mailto:andreweslev@bol.com.br)

Pankaj Agrawal<sup>1</sup>, [pankaj@ig.com.br](mailto:pankaj@ig.com.br)

Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>, [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br)

Tomás J. A. Mélo<sup>1</sup>, [tomas@dema.ufcg.edu.br](mailto:tomas@dema.ufcg.edu.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó

This work was the modification of clay Bragel PA with ionic surfactant Praepagen WB and its incorporation into the polymer matrix of PP with 20 wt% compatibilizer. The results were: swelling of Foster indicated that the hydrophobic character of the clay was improved after modification with the surfactant, the techniques of FTIR and XRD showed that the process was efficient organophilization used, turning the clay into sodium hydrophilic organoclay, the surfactant Praepagen WB cause a significant increase in the distance d(001) clay concentrations of up to 200% and saturated at 300% of CTC TG indicated for the PP and the modified clay systems with the onset of weight loss was around 250 ° C, and for systems with modified clay was more stable, the XRD of the mixture polymer / compatibilizer / clay showed that there was the formation of nanocomposites with intercalated structure, and mechanical properties under tension (modulus and strength maximum traction) were reduced and the impact resistance of the systems increased when compared with pure PP.

**Keywords:** polypropylene, nanocomposites, organoclay.