

Ciência e Engenharia de Materiais

4

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Marisa Cristina Guimarães Rocha

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Joaquim Teixeira de Assis

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Jessica Verly

Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 1, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ

Ana Lúcia Nazareth da Silva

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

Luiz Carlos Bertolino

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Av. Pedro Calmon 900, Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ

RESUMO: Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Dentre as diferentes

argilas utilizadas para a preparação de nanocompósitos, as argilas bentoníticas têm sido muito utilizadas. O presente trabalho tem como objetivo obter nanocompósitos de polipropileno (PP)/argila bentonítica organofílica, fazendo uso de argilas oriundas do município de Cubati, Paraíba. A caracterização estrutural dos compósitos indicou uma provável intercalação de parte das cadeias do PP entre as lamelas da argila, devido aos deslocamentos dos picos para ângulos de 2θ inferiores. Com relação às propriedades mecânicas, os compósitos apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. Ensaio de resistência à tração mostraram que a adição da argila não altera o módulo de Young e a tensão máxima dos compósitos. Por outro lado, a deformação na ruptura aumentou com a adição da carga.

PALAVRAS-CHAVE: polipropileno, argila bentonítica, nanocompósitos poliméricos, compatibilizantes, propriedades mecânicas

ABSTRACT: In recent years, a significant number of studies on polymer/clay nanocomposites has been developed due to the improved properties these materials have compared to those of the conventional composites. Among the various clays used for preparing nanocomposites, the bentonite clays have been the most widely used. In this context, the aim of this work is to

develop polypropylene/organoclay nanocomposites based on deposits of bentonite clays recently discovered in Cubati, PB. The composites were prepared in a twin screw extruder. The structural characterization of the produced materials indicated a possible intercalation of the polymer chains between the layers of the organoclay. The results of impact strength showed that the addition of clay as well as the initial addition of clay and compatibilizer decreased the impact strength of polypropylene. The Young's modulus and tensile strength of the polymer were not significantly affected by the filler addition. However, an increase of the elongation at break was observed.

KEYWORDS: polypropylene, bentonite clay, polymer nanocomposites, compatibilizer, mechanical properties

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila organofílica têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Os nanocompósitos polímero/argila constituem uma classe de materiais nos quais a fase inorgânica está dispersa na matriz polimérica em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila.

Dentre as diferentes argilas utilizadas atualmente para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, as argilas bentoníticas têm sido muito usadas principalmente por apresentarem características que possibilitam a obtenção de partículas em escala nanométrica, por possuírem uma razão de aspecto bastante elevada e também devido a sua disponibilidade no Brasil. Bentonitas são rochas constituídas essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (principalmente montmorilonita). São argilas de granulação muito fina, com alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e grande possibilidade de ativação.

Para melhorar a interação com o polímero, as argilas bentoníticas precisam ser modificadas organicamente, fazendo com que a argila de hidrofílica se torne organofílica. Dentre os diferentes processos utilizados para a obtenção de argilas bentoníticas organofílicas, a utilização de sais quaternários de amônio contendo cadeias com diferentes estruturas, tem sido um dos métodos mais utilizados. A presença de cátions orgânicos entre as lamelas da argila esmectítica diminui a tensão superficial dessas argilas e melhora sua compatibilidade com matrizes poliméricas.

A maioria das matrizes poliméricas utilizada na preparação de nanocompósitos é apolar, o que na maioria dos casos, dificulta a obtenção de nanocompósitos. Isso ocorre devido à ausência de grupos polares na cadeia desses polímeros capazes de interagir com grupos polares presentes nas superfícies das argilas usadas como

cargas. O polipropileno é um exemplo de polímero apolar que vem sendo muito utilizado nos últimos anos na preparação de nanocompósitos. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos com o objetivo de avaliar o uso de polipropileno graftizado com grupos polares, como anidrido maleico e ácido acrílico, em nanocompósitos polipropileno/argila organofílica.

No presente trabalho, nanocompósitos de polipropileno/argila bentonítica organofílica foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotacional e avaliados quanto a caracterização estrutural e propriedades mecânicas. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X a médio ângulo, ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto.

2 | ARGILAS

Por definição clássica argila é um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água adquire plasticidade. Quimicamente, argilas são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita e outros minerais residuais cristalinos e amorfos.

Em uma pequena extensão de um depósito de argila, a natureza da mistura e a composição dos argilominerais podem variar radicalmente. Dessa forma, qualquer depósito pode conter um número grande de diferentes argilominerais. Logo, resultados de análises químicas e mineralógicas de amostras de argilas realizadas em laboratórios diferentes podem não ser sempre comparáveis. Isso ocorre porque as amostras não contêm composições idênticas dos argilominerais, o que muitas vezes, dificulta a determinação das características desse importante grupo de materiais. Os argilominerais são subdivididos em função de suas características estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações.

Atualmente as argilas apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, em fluidos de perfuração de petróleo, como cargas para polímeros, elastômeros, e papel e, mais recente no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

3 | ARGILAS BENTONÍICAS

Em 1898 o termo bentonita foi usado pela primeira vez para descrever uma argila plástica coloidal encontrada na região de Rock Creed, estado de Wyoming, EUA. Esta argila era caracterizada pela propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2%.

Posteriormente em 1978, bentonita foi definida como qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral. As bentonitas podem se apresentar na forma sódica, cálcica ou policatiônica – dependendo de qual cátion é mais predominante em sua constituição interplanar. No Brasil, o termo bentonita é utilizado para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à sua origem geológica ou composição mineralógica.

As bentonitas são compostas principalmente por argilas esmectíticas, usualmente as espécies montmoriloníticas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.

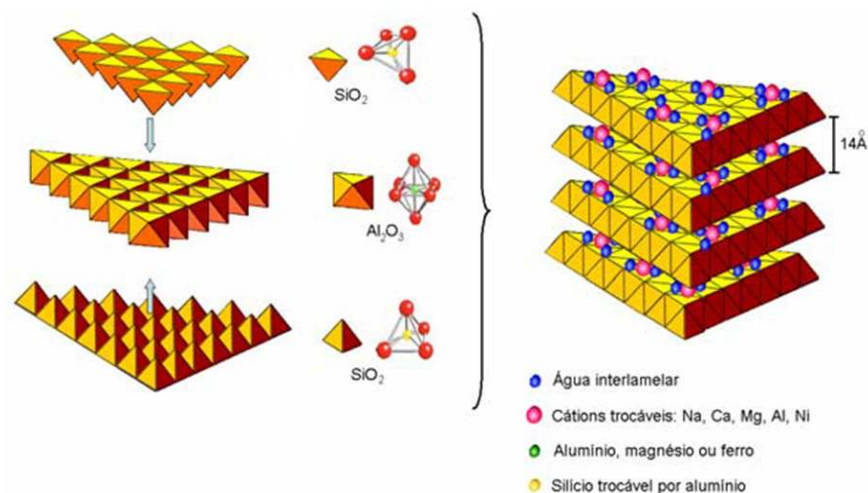


Figura 1: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas

As argilas bentoníticas podem ser classificadas em dois grupos principais: bentonitas sódicas e bentonitas cálcicas. As argilas que incham em presença de água, nas quais o Na⁺ é o cátion interlamelar predominante, são chamadas de bentonitas sódicas. As bentonitas que não incham ou incham muito pouco em presença de água são denominadas argilas cálcicas. Essas argilas apresentam como cátions interlamelares predominantes o Ca²⁺ e/ou Mg²⁺. As bentonitas cálcicas em geral são ativadas com carbonato de sódio, para somente assim, serem transformadas

em bentonitas sódicas. Outra classificação leva em consideração o tipo de cátion interlamelar presente na argila. Quando o sódio ou o cálcio estão presentes na argila como cátion preponderante, a argila é classificada como homocatiônica. Quando a argila apresenta ambos os cátions e outros, a mesma é classificada como policatiônica.

Outra característica importante das argilas bentoníticas e que tem uma influência significativa na possível aplicação dessas argilas é a capacidade de troca catiônica (CTC). Os cátions trocáveis nas argilas bentoníticas podem ser fixados nas superfícies laterais e entre as camadas do argilomineral. Em solução aquosa, os argilominerais possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície e/ou entre as camadas, sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100 g, sendo geralmente superior à dos demais argilominerais que não ultrapassam 40 meq/100 g. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e pela Turquia (8,5%). O Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, possuindo depósitos relativamente pequenos. Os depósitos mais importantes estão localizados na região nordeste, estado da Paraíba. No município de Boa Vista, PB, está concentrado cerca de 90% da produção nacional.

As aplicações industriais para a bentonita beneficiada nacional (moída e seca) apresentam a seguinte distribuição: graxas e lubrificantes com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e para a fundição com 2,4%. Os usos industriais da bentonita ativada (sódica) distribuíram-se entre pelotização de minério de ferro com 63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2%.

4 | ARGILAS BENTONÍTICAS ORGANOFÍLICAS

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidade aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas. No campo da ciência dos materiais e, principalmente, da nanotecnologia, é importante que as argilas bentoníticas naturais sejam modificadas organicamente com o objetivo de aplicação em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de nanocompósitos. Devido às suas propriedades, a argila bentonítica tem sido uma das argilas mais utilizadas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos.

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, elas devem ser transformadas em organofílicas. O processo de organofilização da argila é a etapa

chave para que ocorra uma boa dispersão e esfoliação das lamelas do argilomineral pela matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos apolares. Além disso, o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. A adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas para preparação de nanocompósitos tem como objetivo a melhoria de propriedades mecânicas, físicas (térmicas e de barreira) e químicas das matrizes poliméricas, além da redução de peso e custo.

A organofilização da bentonita pode ser feita através de diversas rotas de modificação da argila. O processo de organofilização que envolve a troca iônica dos íons livres dos argilominerais por cátions surfactantes, principalmente íons alquilamônio quaternários, é o processo mais utilizado. Esses íons diminuem a energia superficial das partículas da argila, melhorando a sua característica de molhabilidade pela matriz polimérica. As cadeias dos cátions surfactantes se intercalam entre as camadas da argila e dependendo da densidade do empacotamento e tamanho de suas cadeias o espaçamento basal (d_{001}) das camadas da argila aumenta. Quando há uma forte interação matriz-carga, o espaçamento basal pode aumentar o suficiente para provocar a esfoliação das camadas da argila, obtendo-se nanopartículas com alta razão de aspecto e bem dispersas. Este fato faz com que os nanocompósitos polímero/argila modificada exibam uma notável melhoria nas propriedades mecânicas com baixos teores de carga (até 5% em peso) quando comparados aos compósitos convencionais.

A preferência por argilas bentoníticas na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e a capacidade de inchamento em água desses argilominerais. Isso faz com que a intercalação de compostos orgânicos seja rápida e 100% completa. Atualmente, a aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas.

As argilas organofílicas utilizadas na preparação de nanocompósitos são importadas e devido a isso têm um custo elevado em relação ao mercado nacional. A produção industrial de argila organofílica no Brasil é pequena, contando com a atuação de poucas empresas, que atualmente fornecem argilas organofílicas para os mercados de tintas, graxas e resinas de poliéster. Não há relatos de empresas nacionais que produzem argilas organofílicas para utilização em nanocompósitos poliméricos.

5 | NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nas últimas décadas, nanocompósitos poliméricos têm recebido muita atenção no setor acadêmico e industrial devido a uma melhoria notável nas propriedades desses materiais quando comparados às propriedades do polímero puro ou de compósitos

convencionais. Os melhoramentos incluem obtenção de propriedades mecânicas e térmicas superiores e a diminuição da permeabilidade a gases, entre outros.

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados pela adição de uma pequena quantidade em peso de cargas inorgânicas (<5%), tais como argila e outros minerais, que são finamente dispersos em uma matriz polimérica em escala nanométrica. Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais por possuírem a fase de reforço com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Além disso, a utilização de teores de carga inferiores a 5% em peso faz com que esses materiais possuam menor densidade e que mantenham a sua boa processabilidade, quando comparados aos compósitos convencionais.

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e matriz polimérica), do método de preparação dos compósitos, e da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila é adicionada a uma matriz polimérica: um microcompósito ou compósito convencional; um nanocompósito de estrutura intercalada; e um nanocompósito de estrutura esfoliada. Os três tipos de estruturas estão ilustrados na Figura 2.

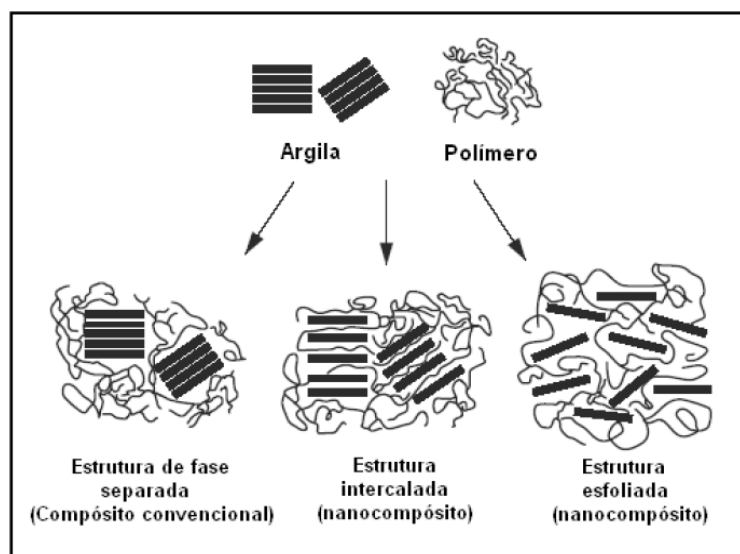


Figura 2: Estruturas obtidas com a incorporação de argila em uma matriz polimérica

Os compósitos poliméricos convencionais se caracterizam por uma estrutura de fase separada, onde as cadeias do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila. Com isso, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito, onde a argila nesse material terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades. No nanocompósito intercalado ocorre à inserção das cadeias da matriz polimérica entre as camadas do argilomineral, ocasionando um aumento da distância interplanar basal, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila (tactóides), que são mantidos por forças de van der Waals. No nanocompósito esfoliado, a quantidade de cadeias

intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância interplanar basal a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Dessa forma, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homoganeamente dispersas na matriz polimérica.

A obtenção de nanocompósitos por meio da adição de argilas organofílicas a matrizes poliméricas tem como principal objetivo a redução de peso do material final, além da melhoria das propriedades mecânicas, físicas e químicas do polímero, quando comparados aos compósitos convencionais. As cargas nanométricas, principalmente argilominerais, substituem cargas convencionais como talco ou fibras de vidro a uma proporção de 3:1. Por exemplo, 5% de uma argila organofílica pode substituir 15-50% de uma carga como carbonato de cálcio, melhorando as propriedades de impacto do material final e, conseqüentemente, reduzindo os custos.

Os nanocompósitos polímero/argila organofílica podem ser produzidos por diferentes métodos, cujos principais são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. O método de intercalação por fusão tem sido um dos mais utilizados nos últimos anos para a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Isso se deve a não utilização de solventes e a possibilidade de utilização dos mesmos equipamentos convencionais utilizados no processamento de polímeros, o que reduz os riscos ambientais e o custo do processo. Nesse processo, a mistura da nanocarga com a matriz polimérica ocorre por cisalhamento em uma temperatura acima da temperatura de amolecimento do polímero. O método mais utilizado para obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão é o processo de extrusão.

6 | MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

O polipropileno (PP H501HC), com índice de fluidez (230°C/2,16kg) de 3,5 g/10 min foi fornecido pela BRASKEM. O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200, com índice de fluidez de 109 g/10 min (190°C/2,16 kg) foi fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda. A argila utilizada no presente estudo foi uma argila bentonítica proveniente da região de Pedra Lavada, localizada no município de Cubati, PB. A argila foi modificada com sal quaternário de amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio, em trabalho anterior realizado pelo nosso grupo.

6.2 Preparação dos nanocompósitos

Antes da preparação das misturas, amostras de polipropileno e da argila modificada organicamente foram secas em estufa a 60°C durante um período de 12 horas. Após secagem, os materiais foram misturados manualmente em concentrações pré-determinadas (Tabela 1).

Experimento	Proporção dos componentes (%)		
	PP	PP-g-MA	Argila
PP	100	-	-
PP/Argila 97/3	97	-	3
PP/PP-g-MA/Argila	92	5	3
PP/PP-g-MA	95	-	5

Tabela 1: Composição das amostras

Foram obtidos compósitos PP/argila sem e com a adição de 5% em peso do compatibilizante. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Também foi obtida uma mistura de polipropileno com o compatibilizante sem a presença da argila. O PP puro e os compósitos foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional TECK TRIL, modelo DCT-20 com perfil de temperatura de 90/120/160/180/180/190/190/200/200/210°C. A velocidade de rotação das roscas durante o processamento foi mantida em 500 rpm.

6.3 Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

A análise estrutural dos compósitos foi realizada por difração de raios X a médio ângulo (WAXD) utilizando difratômetro Ultima IV com varredura 2θ na faixa de 0,9 a 10°, com radiação CuK α 1,54 Å, potência no tubo de 40 kV e corrente de 20 mA. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com velocidade de varredura de 1°(2 θ)/min. Os valores de espaçamentos basais apresentados para os diferentes materiais foram calculados a partir da equação de Bragg.

6.4 Avaliação das propriedades mecânicas

Ensaio de tração das diferentes amostras foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com garras para tração com distância de 50 mm e célula de carga de 5 kN. A velocidade de afastamento das garras foi de 20 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, com corpos de prova do tipo I. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

Ensaio de resistência ao impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em máquina tipo pêndulo CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhados e submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, empregando-se martelo com energia máxima de 0,5 J. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (23°C).

7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X de nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila obtidos por extrusão. O difratograma da argila bentonítica organofílica é mostrada como referência.

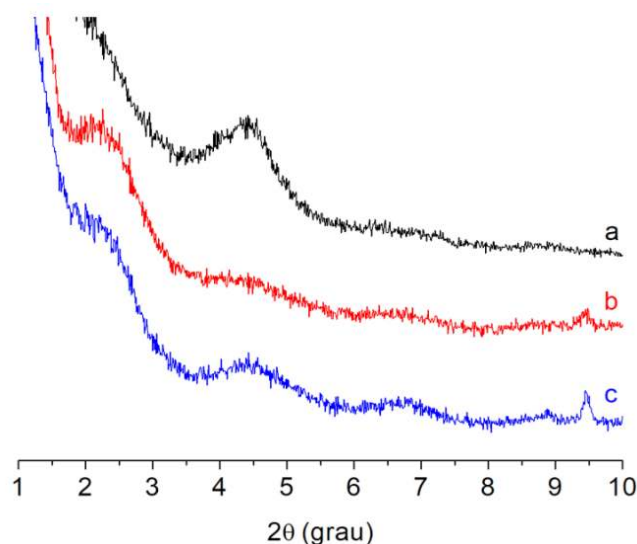


Figura 3: Difratogramas de raios X da argila organofílica (a), do compósito PP/Argila (b) e do compósito PP/PP-g-MA/Argila

Os valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila modificada organicamente e dos nanocompósitos são mostrados na Tabela 2.

Amostra	2θ (°)	Distância interplanar (Å)
Argila organofílica	4,42	20,00
	PP/Argila	2,24
PP/PP-g-MA/Argila	4,50	19,61
	6,77	13,04
	2,49	35,44
	4,44	19,88
	6,65	13,28

Tabela 2: Valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila organofílica e dos nanocompósitos obtidos

A argila bentonítica organofílica apresenta um pico de difração característico em 4,42° (2θ), que corresponde a uma distância interplanar basal de 20,00 Å do plano difratográfico 001. A distância interplanar basal observada para a amostra PP/Argila é de 39,40 Å. Esse aumento no espaçamento d_{001} pode ser atribuído a uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno entre as camadas da argila modificada

organicamente. Um segundo pico de difração foi observado em torno de $4,50^\circ$ (2θ) e corresponde a uma distância interplanar basal de $19,61 \text{ \AA}$. Esse valor de distância interplanar é muito próximo do valor observado para a argila organofílica (Tabela 2), o que pode indicar que algumas camadas da argila não foram intercaladas pelas cadeias do PP. O difratograma dessa amostra ainda apresenta um terceiro pico de difração correspondente a uma distância interplanar basal de $13,04 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,77^\circ$), que pode ser devido a uma incompleta troca catiônica e alguma montmorilonita residual. Resultados semelhantes foram observados por Araújo e colaboradores na caracterização por difração de raios X de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila bentonítica modificada organicamente.

O difratograma de raios X do nanocompósito de PP com 3% (m/m) da organoargila e 5% (m/m) do compatibilizante (PP-g-MA) mostra um pico de difração em $2,49^\circ$, correspondente a uma distância interplanar basal de $35,44 \text{ \AA}$. Esse aumento do espaçamento d_{001} pode ser atribuído a intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila. Um segundo pico de difração é observado em $4,44^\circ$ (2θ), cuja respectiva distância interplanar basal é de $19,88 \text{ \AA}$. O difratograma dessa amostra também apresenta um terceiro pico de difração que mostra uma distância interplanar basal de $13,28 \text{ \AA}$. Os resultados obtidos com a caracterização por difração de raios X sugerem que os nanocompósitos obtidos são parcialmente intercalados.

7.2 Avaliação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas em tração do polipropileno e dos nanocompósitos PP/Argila e PP/PP-g-MA/Argila são apresentadas na Tabela 3.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP	1384 ± 20	$35,26 \pm 0,35$	13 ± 4
PP/Argila	1370 ± 10	$35,46 \pm 0,18$	37 ± 2
PP/PPMA/Argila	1377 ± 13	$36,37 \pm 0,21$	102 ± 12
PP/PPMA	1354 ± 17	$35,35 \pm 0,34$	252 ± 43

Tabela 3: Propriedades mecânicas de resistência à tração do PP, dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila e da mistura PP/PP-g-MA

O módulo de Young está associado à rigidez do material. Observa-se que o módulo de elasticidade de todos os sistemas apresentou-se próximo ao do PP puro, levando em consideração os erros experimentais. Logo, a rigidez do polipropileno não foi alterada com a adição da argila e nem com a adição do agente compatibilizante. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores na avaliação das propriedades mecânicas de nanocompósitos de Polipropileno/Argila bentonítica brasileira. García-López e colaboradores também verificaram comportamento similar ao apresentado nesta pesquisa.

A resistência à tração da amostra PP/PP-g-MA/Argila apresentou um ligeiro aumento dessa propriedade quando comparado ao polipropileno puro. Esse aumento pode ser devido à melhor dispersão da argila pela matriz de PP com a adição do compatibilizante. As outras amostras obtidas não mostraram uma alteração da resistência à tração em comparação à resistência à tração do polipropileno. A observação desse comportamento é importante uma vez que a resistência à tração da matriz polimérica não foi deteriorada. Alguns trabalhos desenvolvidos em nanocompósitos PP/argila organofílica mostraram valores de resistência à tração semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A Tabela 3 mostra que ambas as amostras de nanocompósitos obtidos apresentam um aumento significativo da deformação na ruptura quando comparados ao PP puro. Esse aumento foi ainda mais significativo com a adição do agente compatibilizante ao nanocompósito PP/Argila. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores. Esses pesquisadores verificaram que a adição da argila ao polipropileno em todos os sistemas estudados proporcionou um aumento no alongamento na ruptura. Segundo os autores, os tactóides formados pela intercalação de moléculas do polímero entre as camadas da argila são delaminados durante o processo de deformação sob tração após o limite de escoamento. Esse mecanismo provavelmente colabora para o aumento da ductilidade do material. O aumento da deformação na ruptura obtido no presente trabalho também pode ser devido a um provável efeito plastificante do agente compatibilizante nas cadeias do polipropileno. A mistura PP/PP-g-MA obtida com a adição de 5% (m/m) do agente compatibilizante apresentou um valor de deformação na ruptura de 252% (Tabela 3).

O comportamento mecânico dos nanocompósitos também foi avaliado através de ensaios de resistência ao impacto Izod. A resistência ao impacto dos diferentes materiais obtidos é apresentada na Figura 4.

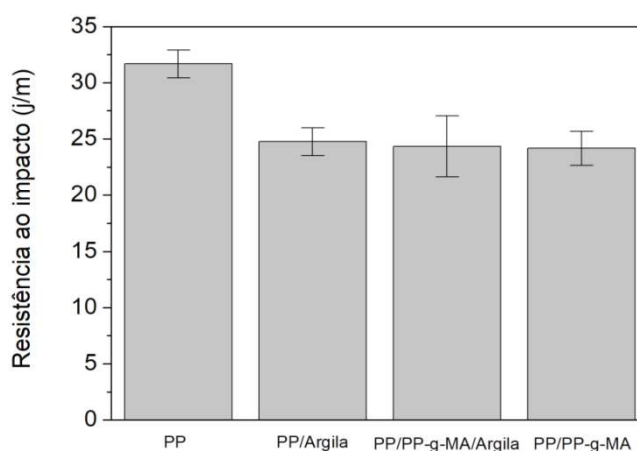


Figura 4: Resistência ao impacto Izod do PP, dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila e da mistura PP/PP-g-MA

A resistência ao impacto do polipropileno obtida foi de 31,7 J/m. Os nanocompósitos

e a mistura PP/PP-g-MA apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. A resistência ao impacto de termoplásticos geralmente é diminuída com a incorporação de cargas inorgânicas.

Cavalcanti e colaboradores avaliaram a resistência ao impacto de nanocompósitos de polipropileno e argila bentonítica organofílica processadas em extrusora dupla rosca com a adição do copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) como agente compatibilizante. Os autores observaram valores de resistência ao impacto dos compósitos semelhantes à resistência ao impacto do polipropileno virgem. Em outro trabalho da literatura, os autores também não observaram melhorias na resistência ao impacto com a incorporação de uma argila montmorilonita organofílica comercial no polipropileno. Alguns compósitos foram processados com a adição do polipropileno graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante e também não mostraram um aumento nessa propriedade mecânica. A resistência ao impacto da poliolefina pode aumentar com a adição de um agente compatibilizante e de uma argila organofílica, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Porém isto não é sempre observado.

8 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram que há uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno nas camadas da argila. O módulo de Young e a resistência à tração não foram afetadas significativamente com a adição da argila e do agente compatibilizante. Entretanto, há um significativo aumento da deformação na ruptura e da ductilidade do polipropileno quando esses componentes foram adicionados à matriz. A resistência ao impacto Izod diminuiu com a adição da argila e do compatibilizante. Esses resultados mostram que a argila bentonítica brasileira pode ser utilizada como carga para preparação de nanocompósitos de polipropileno.

9 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, da CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, e da FAPERJ, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, v. 28, p. 1-63, 2000.

- ARAÚJO, E. M. et al. **Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites**. Materials Science and Engineering A, v. 445-446, p. 141-147, 2007.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1.ed. Campina Grande : EDUEFCG, 2012.
- BARBOSA, R. et al. **Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants**. Materials Letters, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
- BARBOSA, R.; et al. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica, v.52, p.264-268, 2006.
- CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 2007. 145p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- CASTEL, C. D. **Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno-montmorilonita**. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CAVALCANTI, W. S. et al. **Purificação e organofilização em escala piloto de argilas bentoníticas com tensoativo não iônico e aplicação em nanocompósitos poliméricos**. Polímeros, v. 24, nº 4, p. 491-500, 2014.
- DAS, K. et al. **Crystalline morphology of PLA/clay nanocomposite films and its correlation with other properties**. Journal of Applied Polymer Science, v. 118, p. 143-151, 2010.
- FILHO, F. G. R. et al. **Nanocompósitos PP/Bentonita Verde Lodo. I – Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas**. Revista Matéria, v. 10, n. 1, pp. 24 – 30, Março de 2005.
- GARCÍA-LÓPES, D. et al. **Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion**. European Polymer Journal, v. 39, p. 945-950, 2003.
- GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. **Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio**. Cerâmica, v. 56, p. 44-48, 2010.
- HONG, C. et al. **Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 14, p. 236-242, 2008.
- MARTINS, A. B. et al. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.
- MENEZES, R. R. et al. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização físico-mineralógica**. Cerâmica, v.55, p.163-169, 2009.
- MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. **Nanocompósitos de polipropileno e argila orgnofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água**. Polímeros, v. 20, nº 2, p. 121-125, 2010.
- NÓBREGA, K. C. et al. **Preparação e caracterização de argilas bentoníticas organofílicas para a utilização em nanocompósitos poliméricos**. 2010. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de Campina Grande.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, v.54, p.213-226, 2008.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites**. Polymer, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAZ, S. P. A. et al. **Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão**. Cerâmica, v.57, p. 444-452, 2011.

RAY, S.S., OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 2009. 143p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

RODRIGUES, A. W. et al. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.

SANTOS, K. S. et al. **The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP**. Polímeros, v. 23, nº 2, p. 175-181, 2013.

SHARMA, S. K.; NAYAK, S. K. **Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties**. Polymer Degradation and Stability, v. 94, p. 132-138, 2009.

SILVA, M. V. C. **Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão**. 2011. 20p. Relatório Técnico-Científico – Universidade Federal do Pará.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. Química Nova, v.32, n.3, p.809-817, 2009.