

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE MISTURA E TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS PP/BENTONITA¹

*Florêncio Gomes de Ramos Filho²
Tomás Jeferson Alves de Melo³
Suédina Maria de Lima Silva³*

Resumo

Sistemas polipropileno (PP)/bentonita foram preparados por intercalação por fusão empregando uma extrusora dupla rosca contra-rotativa. A bentonita incorporada ao PP foi uma sódica comercial com teores nominais de 1 e 3 % em massa e modificada com um sal orgânico. Dois métodos de mistura foram utilizados de acordo com a forma de alimentação da bentonita à extrusora operando a 210 °C e 60 rpm: (i) alimentação direta da bentonita e do PP e (ii) preparação prévia de um concentrado PP/bentonita (1:1). Após a escolha da melhor forma de incorporação da bentonita ao PP, sistemas foram obtidos a 180 °C e 210 °C para avaliar a influência da temperatura de processamento. O método de mistura que resultou na melhor dispersão das bentonitas ao PP e nos maiores valores de propriedades mecânicas foi o da extrusão do concentrado PP/bentonita com o PP. A temperatura de processamento que resultou nos maiores valores de propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita foi 210 °C.

Palavras-chave: Nanocompósito; Polipropileno; Bentonita

¹ 60º Congresso Anual da ABM de 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte/MG

² PPGEQ/CCT/UFCG – Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 – Bodocongó – Campina Grande/PB

³ DEMa/CCT/UFCG – Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 – Bodocongó – Campina Grande/PB
e-mail: suedina@dema.ufcg.dema.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos são materiais compostos nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma dimensão de ordem nanométrica. A utilização de nanocargas permite o melhoramento das propriedades de barreira, estabilidade térmica, retardância de chama e propriedades mecânicas com emprego de baixos teores de carga (até 5% em massa) (BOESEL, 2001, RAY & OKAMOTO, 2003, p. 1539). Os nanocompósitos polímero/argila foram inicialmente sintetizados por um grupo de pesquisadores da Toyota (RAY & OKAMOTO, 2003, p. 1539). Eles obtiveram nanocompósitos de nylon-6/argila organofílica. A partir destes trabalhos, os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse acadêmico e industrial devido a sua notável melhoria nas propriedades quando comparados ao polímero puro e aos compósitos convencionais (RAY & OKAMOTO, 2003, p. 1539).

As bentonitas estão sendo muito empregadas em estudos sobre preparação de nanocompósitos poliméricos visto que estas argilas são naturalmente abundantes, de baixo custo e principalmente porque elas podem ser expandidas e mesmo intercaladas por moléculas orgânicas sob condições apropriadas, resultando no aumento da compatibilidade dos polímeros hidrofóbicos com a argila (SOUZA SANTOS, 1992).

Na literatura, existem vários trabalhos sobre nanocompósitos de polipropileno/argila preparados pelo método de intercalação por fusão (KAWASUME et al., 1997, p. 6333, MAILHOT, 2003, p.163, KUOKAWA, 1996, p. 1481). Nestes estudos, o PP foi quase sempre usado com um agente de dispersão, devido à baixa polaridade do PP torna-se difícil esfoliar e dispersar homogeneamente as camadas de silicato em uma escala nanométrica no polímero (RAY & OKAMOTO, 2003, p. 1539). Porém, o grupo de pesquisa do DEMA/UFMG (RAMOS FILHO, 2004, ANDRADE, 2003) tem realizados trabalhos sobre as condições de processamento na obtenção de nanocompósito PP/bentonita sem o emprego de agentes de dispersão, apresentando resultados promissores. Visando, portanto, dar continuidade aos estudos iniciados pelo grupo de pesquisa, objetivou-se neste trabalho avaliar a influência do método de mistura da bentonita ao polipropileno e da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas do sistema PP/bentonita.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

O polipropileno PPH103 (Índice de Fluidez- IF - $40 \pm 0,1$ g/10min à $230^{\circ}\text{C}/2.16\text{Kg}$, ASTM D1238) foi fornecido pela OPP Petroquímica (Recife, Brasil) e usado como recebido. De acordo com a informação do fornecedor, este tipo de polímero é suficientemente estabilizado para evitar a degradação durante processamento e a vida útil. A bentonita empregada foi a Brsgel (BRG) com uma capacidade de troca do cátion (CTC) de 84 meq/100g. Esta determinação foi feita através do método de adsorção de azul de metileno, descrito por CHEN et al (1974, p.79). A BRG foi fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/Paraíba. Estas bentonitas são compostas predominantemente de montmorilonita. De acordo com o estudo realizado por AMORIM (2003) a bentonita BRG tem como cátion trocável predominante o

Na⁺, confirmando sua natureza sódica. Este estudo também mostrou que esta bentonita o argilomieral predominante pertencente ao grupo da esmectita, provavelmente a montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita. O cátion orgânico empregado para preparar as bentonitas organofílicas foi o brometo cetil trimetil amônio (C₁₂H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻), de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec.

2.2 Metodologia

Para obter argila organicamente modificada, a bentonita (32 g) foi dispersa com o Cetremide (9,8 g) em água destilada (1600 ml) a 80 °C por 30 min sob agitação constante. O produto foi filtrado e lavado com água destilada (2000 ml) a fim de remover o Br⁻. A bentonita modificada foi seca por 48 h a 60 °C e moída, obtendo-se um pó com partículas de tamanho inferior a 74 µm. A bentonita BRG modificada foi denominada de MBRG. As amostras de argila antes e depois da modificação foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) que foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação K_α do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2 °/min.

Para avaliar a influência da forma de incorporação das bentonitas ao PP dois métodos foram estudados:

método 1 - neste método foi feita a alimentação direta na extrusora da bentonita (pó) misturada a frio ao PP (grânulos) de forma a obter um teor nominal de argila de 1 e 3 % em massa;

método 2 - neste método concentrados na proporção 1:1 de PP/bentonita foram preparados em misturador interno (Reomix 600) acoplado ao reômetro de torque Haake, operando a 210 °C e 60 rpm por 10min e com rotores do tipo "roller", para então, ser misturados ao PP e alimentado na extrusora. Este concentrado, na forma de grãos, foram dosados no PP de maneira a se obter teores nominais de 1 e 3 % em massa de bentonita no sistema PP/bentonita.

Independente do método de incorporação empregado, as misturas foram processadas em uma extrusora dupla-roscas contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake, empregando o seguinte perfil de temperatura: 150 °C na zona 1 e 210 °C nas demais zonas. A velocidade de processamento foi de 60rpm. Após a extrusão, as amostras foram resfriadas ao ar, trituradas e secas a 110 °C por 6 h. Assim, Sistemas de PP/BRG e PP/MBRG foram obtidos e a nomenclatura adotada para os sistemas estudados, em termos do teor de argila nominal, foram PP/BRG 1 e PP/MBRG 1 para os sistemas onde 1 % em massa de BRG e MBRG, respectivamente, foram empregados; e da mesma forma PP/BRG 3 e PP/MBRG 3 para os sistemas com 3 % em massa de BRG e MBRG. A influência do método de incorporação da bentonita ao PP foi avaliada por determinação do teor real de bentonita incorporado ao PP e propriedades mecânicas.

O teor real de bentonita incorporado ao PP foi determinado pela diferença de massa antes e depois da queima das amostras PP/bentonita em mufla a 550 °C por 3h e descontando o teor de água da argila (determina por TG) como descrito por BOESEL (2001). Cinco determinações foram realizadas por cada amostra.

Os sistemas PP/bentonita foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência a tração e módulo de elasticidade. Corpos de prova de

tração tipo I, segundo a norma ASTM D638, moldados por compressão a 210 °C e 12 MPa por 5 min foram testados em uma máquina universal de ensaios Lloyd LK-10kN empregando uma taxa de deslocamento de 50 mm/min.

Após a escolha da melhor forma de incorporação da bentonita ao PP, foi realizada a avaliação do efeito da redução da temperatura de processamento na obtenção e propriedades mecânicas do nanocompósito PP/bentonita em teores de 1 e 3 % em massa de bentonitas. Os sistemas foram preparados empregando o método de incorporação que favoreceu a melhor dispersão da carga na matriz polimérica e utilizando uma extrusora dupla-roscas contrarotativa acoplada ao reômetro de torque Haake com velocidade de 60 rpm e duas temperaturas de processamento (210 °C e 180 °C). A temperatura de 180 °C foi determinada a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PP. Esta foi feita para determinar até que valor a temperatura de processamento poderia ser reduzida. A análise de DSC foi conduzida em aparelho Perkin Elmer-DSC7 operando a uma taxa de 10 °C/min, de 30 °C até 250 °C em atmosfera de ar. As transições térmicas foram determinadas na primeira corrida. A quantidade de amostra empregada foi de $10 \pm 0,2$ mg. A influência da temperatura de processamento foi avaliada por meio das propriedades mecânicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Bentonitas

Os difratogramas das bentonitas BRG e MBRG estão mostrados na Figura 1. Os resultados confirmam a presença de montmorilonita (M) na bentonita com as reflexões do plano (001) (M_{001} na Figura 2). Todas as bentonitas mostraram, também, a presença do quartzo (Q). O difratograma da bentonita modificada (também na Figura .1) revelou um deslocamento da posição do plano atômico (001). O ângulo 2θ mudou de $6,20^\circ$ (BRG) para $3,80^\circ$ (MBRG), indicado aumento da distância basal (d_{001}) com a modificação da bentonita. A distância basal (d_{001}) foi calculada a partir dos valores do ângulo 2θ de acordo com SOUZA SANTOS (1992). A bentonita BRG apresentou grande expansão interplanar basal d_{001} , passando de 1,42 nm (BRG) para 2,32 nm (MBRG), correspondendo a um aumento de 63 %. Isto confirma a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas das bentonitas.

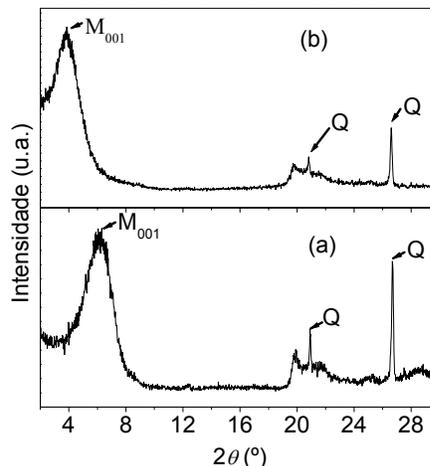


Figura 1. Análise de DRX das bentonitas: em (a) BRG e em (b) MBRG.

3.2 Influência do Método de Incorporação das Bentonitas ao PP

Sistemas PP/BRG e PP/MBRG com teores nominais de bentonitas de 1 e 3 % em massa foram preparados utilizando os métodos 1 (extrusão direta da mistura a frio das bentonitas com o PP) e o método 2 (extrusão do PP com o concentrado PP/bentonita preparado no misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake) e temperatura de processamento de 210 °C.

Os teores reais de bentonita incorporado ao PP determinados para os sistemas obtidos através dos métodos 1 e 2 são mostrados na Tabela 1. Observa-se, que para os dois métodos utilizados os teores reais de bentonita incorporado ao PP foram menores dos que os teores nominais, uma vez que na dosagem das bentonitas e do concentrado ao PP não foram descontados os teores de água e/ou de sal orgânico das bentonitas. Contudo, os sistemas obtidos através do método 1 apresentaram valores mais distantes dos teores nominais. Além disto, os desvios padrões das medidas do teor real de bentonita incorporado ao PP para os sistemas preparados pelo método 1 também foram maiores (Tabela 1) devido à má dispersão das partículas de bentonita. Por outro lado, os sistemas obtidos pelo método 2 tiveram valores de teor real de bentonita incorporado ao PP próximos dos teores nominais e menores desvios padrões em relação aos sistemas obtidos com o método 1.

Tabela 1. Valores do teor real de bentonita incorporado no PP.

Método	Sistemas	Teor Nominal (% em peso)	Teor Real de Bentonita (% em peso)
1	PP/BRG 1	1	0,561 ± 0,035
	PP/BRG 3	3	2,017 ± 0,050
	PP/MBRG 1	1	0,776 ± 0,024
	PP/MBRG 3	3	2,258 ± 0,086
2	PP/BRG 1	1	0,864 ± 0,027
	PP/BRG 3	3	2,364 ± 0,024
	PP/MBRG 1	1	0,790 ± 0,050
	PP/MBRG 3	3	2,490 ± 0,051

O módulo de Young e a resistência à tração estão apresentados nas Figuras 2 e 3 em função do teor real incorporado de argila para os sistemas obtidos com a bentonita Brasgel não modificada (BRG) e modificada (MBRG) utilizando o método 1 e método 2, respectivamente. Para os sistemas PP/bentonita sintetizados pelo método 1 (Figuras 2a e 3a), as duas propriedades diminuíram em relação ao PP com incorporação da bentonita organofílica. Possivelmente, os aglomerados de partículas de bentonita, formados neste caso (sistema utilizando método 1), tenham agido como concentrador de tensões, prejudicando estas propriedades. Por outro lado, para os sistemas obtidos pelo método 2 (Figuras 2b e 3b), o módulo de Young e a resistência à tração aumentaram com a incorporação de argila organofílica, pois para estes sistemas não houve a formação, visivelmente, de aglomerados. O aumento observado nas propriedades mecânicas não foi o que se esperava para um nanocompósito. Porém a formação ou não de um nanocompósito será avaliada em trabalhos posteriores. Quando a argila não modificada foi

incorporada ao PP pelos dois métodos o módulo e a resistência à tração tenderam a aumentar. Para estes sistemas não foi observada a formação de aglomerados, porém a dispersão não foi boa quando o método 1 foi empregado. Ao ser empregado o método 2, a resistência à tração do sistema obtido com a bentonita não modificada foi superior a do sistema obtido com a bentonita modificada.

Com base na dispersão das partículas; no teor real de argila incorporado e nas propriedades mecânicas pode-se concluir que o melhor método para incorporação da argila foi o método 2. Este método foi utilizado na etapa seguinte deste estudo.

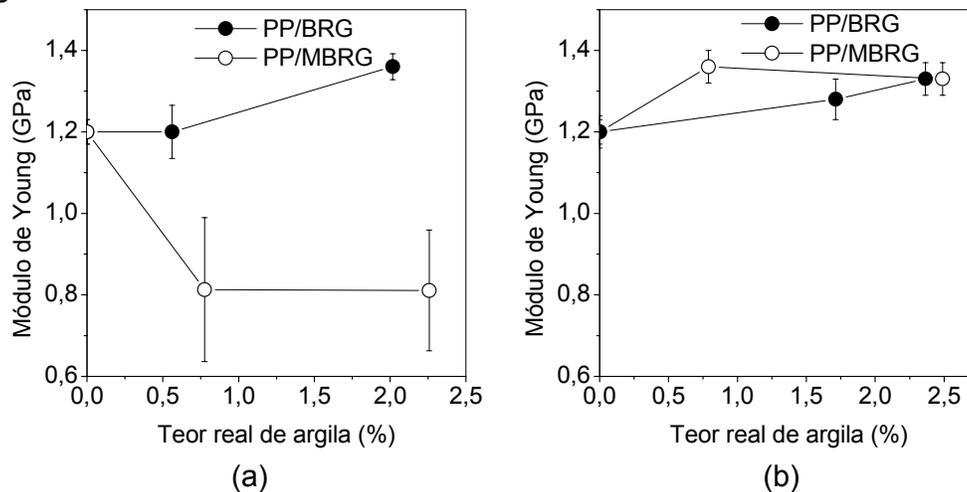


Figura 2. Valores do módulo de Young para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 em (a) e pelo método 2 em (b).

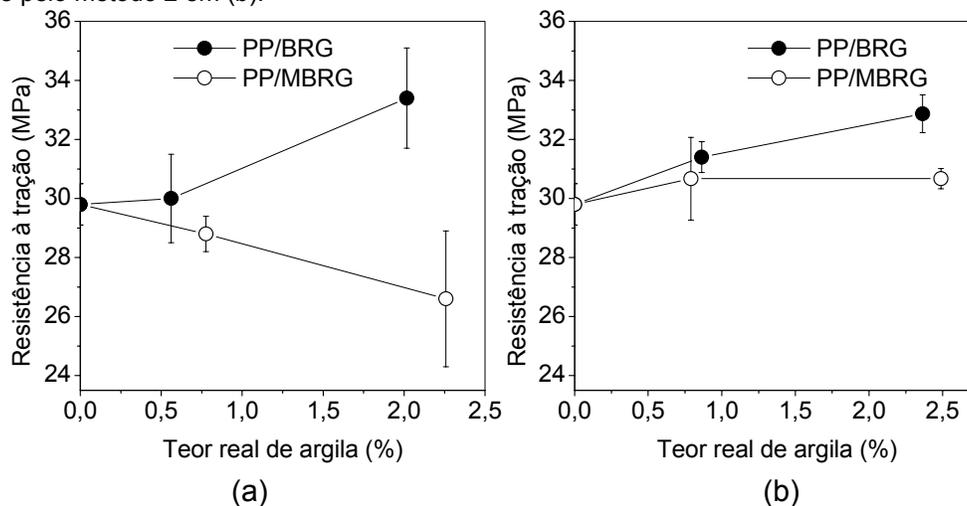


Figura 3. Valores da resistência à tração para os sistemas PP/MBRG obtidos pelo método 1 em (a) e pelo método 2 em (b).

3.3 Influência Temperatura de Processamento

Após a escolha do método 2 como o melhor método de incorporação das bentonitas ao PP, avaliou-se o efeito da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Neste caso, teores de 1 e 3 % em massa de bentonita foram empregados. Com base no resultado de DSC mostrado na Figura 4, verifica-se que a 210 °C o PP já está no estágio de

degradação e que reduzindo a temperatura para 180 °C o PP ainda está no estado fundido sem ainda sofrer degradação apreciável. A temperatura de início da degradação do sal orgânico incorporado à bentonitas é em torno de 180 °C (RAMOS FILHO, 2004). Por esta razão, sistemas PP/bentonita com teores nominais de 1 e 3 % em massa de bentonitas foram processados nas temperaturas de 180 °C e suas propriedades mecânicas foram comparadas com as dos sistemas processados a 210 °C. Os resultados das propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita obtidos a 180 °C e 210 °C e utilizando o método 2 para incorporação das bentonitas ao PP estão apresentados abaixo.

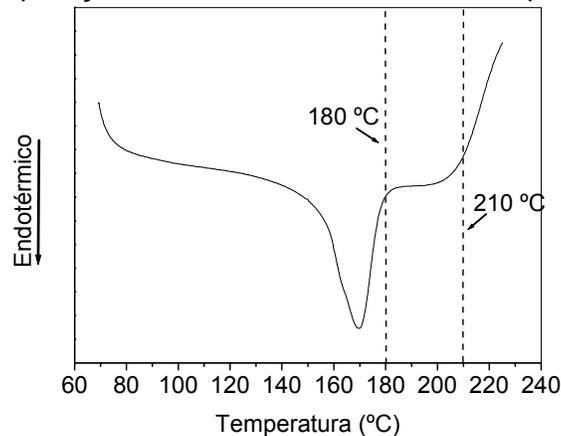


Figura 4. Termograma do PP. As linhas tracejadas mostram as temperaturas de processamento de 180 °C e 210 °C.

As Figuras 5a e 5b mostram os resultados do módulo de Young e resistência à tração, respectivamente, dos sistemas PP/bentonitas obtidos nas duas temperaturas de processamento (180 °C e 210 °C). Nota-se que o PP processado a 180 °C apresentou valores destas propriedades superiores ao PP processado a 210 °C. Isto indica que o PP sofreu degradação durante o processamento a 210 °C, como visto no resultado de DSC (Figura 4), prejudicando estas propriedades. Porém, com a incorporação das bentonitas não modificadas e modificadas houve uma tendência de queda destas propriedades, quando a temperatura de processamento de 180 °C foi empregada. Em outras palavras, os sistemas PP/bentonita processados a 210 °C apresentaram valores de módulo de Young e resistência à tração superiores aos apresentados pelo PP puro. O contrário foi observado para os mesmos sistemas processados a 180 °C, onde os valores do módulo de Young e resistência à tração foram inferiores aos do PP puro.

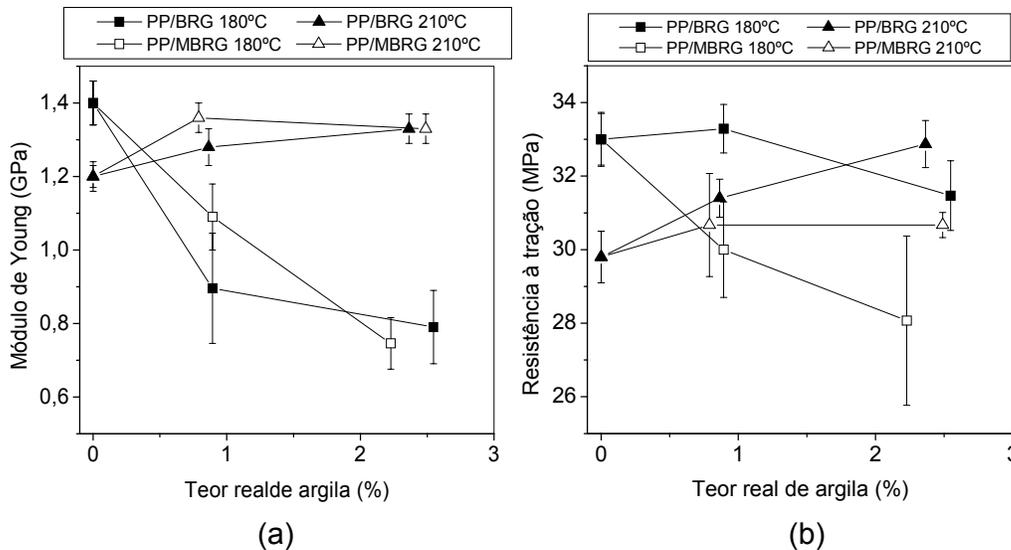


Figura 5. Módulo de Young (a) e resistência à tração (b) dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG obtidos a 180 °C e 210 °C.

Pode-se dizer que o maior nível de degradação do PP ao ser processado a 210 °C gerando grupos polares como hidroxila e carbonila ao longo da cadeia polimérica (Rabello, 2000), aumenta a interação polímero-silicato em camada. Este aumento pode ter contribuído para os maiores valores de propriedades mecânicas dos sistemas PP/BRG e PP/MBRG quando processados a 210 °C. Uma vez que, segundo VAIA e GIANNELI (1997, p. 8000), uma favorável condição para formação de uma estrutura de nanocompósito intercalado e/ou delaminado é a maximização da magnitude e número de interação polímero-silicato em camada modificado e minimização da interação apolar não favorável entre o polímero e o sal orgânico, ou seja, o polímero precisa ter interação com o silicato em camada e com o sal orgânico. Outro ponto a ser observado é que a resistência à tração para os sistemas obtidos com a bentonita não modificada (BRG) foi maior do que a dos sistemas obtidos com a bentonita modificada (MBRG). O módulo de Young não foi influenciado pela modificação da bentonita. Com base nestes resultados, ficou evidenciado que a temperatura de processamento de 210 °C foi a mais eficiente para a preparação dos sistemas PP/bentonita.

4 CONCLUSÕES

A análise de DRX mostrou que bentonita organofílica foi sintetizada a partir da bentonita sódica comercial Brasgel (BRG). Ela apresentou grande expansão interplanar basal d_{001} devido a sua elevada CTC e natureza sódica. O método de incorporação que resultou na melhor dispersão das bentonitas no PP e nos maiores valores de propriedades mecânicas foi o da extrusão do concentrado PP/bentonita com o PP. A temperatura de processamento mostrou ter influenciado as propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Os sistemas obtidos a 210 °C tiveram os maiores valores de propriedades mecânicas em relação aos sistemas obtidos a 180 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste-BUN pela doação da argila, a OPP/BRASKEN pela doação do PP, a CAPES pela concessão da bolsa, a RENAMI pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMORIM, L.V. Melhoria e Recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo, Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - CCT/DEP/UFCG, 2003.
- 2 ANDRADE, D.L.A.C.S. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão. Dissertação de Mestrado do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 106p, 2003.
- 3 BOESEL, L. F., BOESEL, L. F. Nanocompósitos de Poli(teraftalato de etileno) e Argila, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - CCET/PPCEMa/UFSC, 2001.
- 4 CHEN, T.J., SOUZA SANTOS, P., FERREIRA, H.C., ZANDONADI, A.R., CALIL, S.F., CAMPOS, L.V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas, **Cerâmica**, n. 20, p. 79-86, 1974.
- 5 KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay, **Macromolecules**, v. 30, n. 20, p. 6333-6338, 1997.
- 6 LEE, J.Y. & LEE, H.K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite, **Materials Chemistry and Physics**, n. 85, p. 410-415, 2004.
- 7 MAILHOT, B., MORLAT, S., GARDETTE, J., BOUCARD, S., DUCHET, J., GÉRARD, J. Photodegradation of polypropylene nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, n. 82, p. 163-167, 2003
- 8 RABELLO, M. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, , 2000.
- 9 RAMOS FILHO, F.G. Preparação de nanocompósitos polipropileno/bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Dissertação de Mestrado do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB (2004).
- 10 RAY, S.S. & OKAMOTO, M. Polymer/lareyed silicate nanocomposites: a review from preparation to processing,. **Progress in Polymer Science**, n. 28, p. 1539-1641, 2003.
- 11 SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**, São Paulo-SP: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 3, 2 ed. (1992).
- 12 VAIA, R.A & GIANNELIS, E.P. Polymer melt intercalation in organically modified layered silicates: model predications and experiment, **Macromolecules**, n. 30, p. 8000-8009, 1997.

OPTIMIZATION OF THE METHOD OF MIXTURE AND PROCESSING TEMPERATURE ON THE PP/BENTONITE NANOCOMPOSITES¹

*Florêncio Gomes de Ramos Filho²
Tomás Jeferson Alves de Melo³
Suédina Maria de Lima Silva³*

Abstract

Systems polypropylene (PP)/bentonite were prepared by melt intercalation in a counter-rotating twin-screw Haake extruder. The incorporate bentonite to PP a commercial sodium bentonite Brasgel (BRG) with nominal contents of 1 and 3 wt% and modified with an organic salt. Two mixture methods were used in agreement with the feeding form of the bentonite to the extruder: (i) direct feeding of the bentonite and of PP and (ii) previous preparation of a concentrate PP/bentonite (1:1). After the choice in the best form of incorporation of the bentonite to PP, systems were obtained 180 °C and 210 °C to evaluate the influence of the processing temperature. The mixture method that resulted in the best dispersion of the bentonites into PP and in the largest values of mechanical properties it was the extrusion of the concentrate PP/bentonite with PP. The processing temperature that resulted in the largest values of mechanical properties of the systems PP/bentonite was 210 °C.

Key-words: Nanocomposite; Polypropylene; Bentonite.

¹ 60° Congresso Anual da ABM de 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte/MG

² PPGEQ/CCT/UFCG – Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 – Bodocongó – Campina Grande/PB

³ DEMa/CCT/UFCG – Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970 – Bodocongó – Campina Grande/PB
e-mail: suedina@dema.ufcg.dema.edu.br