AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ARGILA ESMECTÍTICA NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM PP

K. Vaccioli¹; Walker S. Drumomd², Shirley Possidonio³, T. S. Valera¹

1 Universidade de São Paulo – Escola Politécnica- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo e-mail: <u>ticiane.valera@poli.usp.br</u> 2 –Faculdade de Tecnologia da Zona Leste (FATEC-ZL) 3 – Unifesp – Campus Diadema

Resumo

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da adição de argila do grupo esmectita (montmorilonita) nas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao oxigênio do polipropileno (PP). A argila utilizada foi uma montmorilonita natural comercial, tratada com sal quaternário de amônio (cloisite 20A[®]). Os nanocompósitos de PP/argila foram obtidos via extrusão, com composição 95% em massa de PP e 5% em massa de argila e caracterizados por ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto Izod, ensaios de permeabilidade ao oxigênio e por microscopia óptica. Os resultados de permeabilidade mostraram um aumento de cerca de 30% na propriedade de barreira ao oxigênio, comparado ao PP puro. As propriedades mecânicas do PP não foram significativamente alteradas em função da adição de argila. As microscopias ópticas corroboram com os resultados de permeabilidade, indicando que o nanocompósito apresenta dispersão fina e homogênea das partículas/lamelas de argila na matriz de PP.

Palavras chave: nanocompósitos, montmorilonita, PP.

INTRODUÇÃO

Estrutura dos argilominerais.

Argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo também conter outros minerais que não são considerados argilominerais(minerais acessórios), matéria-orgânica e outras impurezas. Quimicamente, os argilominerais, ou minerais característicos das argilas, são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros elementos tais como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio.^(1,2)

A estrutura atômica de um argilomineral é composta por duas unidades estruturais: uma unidade é formada por folhas de oxigênio ou hidroxilas em coordenação octaédrica, com um átomo de alumínio, magnésio ou ferro no centro do octaedro, e outra unidade é formada por uma folha de tetraedros de sílica.

A Figura-1 apresenta representações esquemáticas das unidades tetraédricas e octaédricas. Na unidade tetraédrica, os átomos de silício estão no centro do tetraedro e equidistantes de quatro átomos de oxigênio, representados na Figura-1b. Os tetraedros de silício formam arranjos hexagonais, de tal forma que todos os tetraedros pertencem a um mesmo plano (Figura 1b).



Figura 1 - Representação das unidades octaédricas e tetraédricas⁽³⁾.

Quando cátions trivalentes, como Al³⁺, estão presentes na estrutura octaédrica somente 2/3 das posições do octaedro são preenchidas, de modo a estabilizar o balanço de cargas da estrutura, estas folhas são denominadas de folhas dioctaédricas. A estrutura que apresenta Al³⁺ como cátion é conhecida como gibsita

(Al₂(OH)₆). Quando cátions bivalentes, como magnésio, estão presentes na folha octaédrica, todas as posições do octaedro são ocupadas e estas folhas recebem o nome de folhas trioctaédricas. A folha octaédrica que contém átomos de magnésio centrais é denominada de brucita (Mg₃(OH)₆). A Figura 2 apresenta representações das folhas dioctaédricas e trioctaédricas.

A combinação de folhas octaédricas e tetraédricas de um argilomineral é denominada de lamela ou camada e estas podem ser separadas umas das outras por materiais interlamelares tais como cátions, cátions hidratados e moléculas orgânicas. O conjunto formado por lamela e material interlamelar recebe o nome de unidade estrutural e o empilhamento de unidades estruturais compõe o cristal do argilomineral (usualmente denominado de tactóide).^(1,2)



Figura2 - Folhas octaédricas: (a) folha dioctaédrica e (b) folha trioctaédrica⁽³⁾.

Os argilominerais normalmente utilizados em nanocompósitos pertencem ao grupo das esmectitas, que são filossilicatos do tipo 2:1. Estes argilominerais são formados por dois planos ou folhas de silicatos tetraédricos, com uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, por isso a relação 2:1.^(4,5,6,7) Dentro do grupo das esmectitas, destacam-se a montmorilonita (argilomineral do grupo das esmectitas de maior exploração industrial), a hectorita e a saponita. Uma representação esquemática da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas é apresentada na Figura 3.

A espessura das lamelas dos argilominerais naturais é de cerca de 1nm e as suas dimensões laterais variam de 300Å até algumas micra, dependendo do tipo de argilomineral. Estas lamelas se empilham por forças de Van der Waals, deixando entre elas um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galeria. Em particular, no caso das argilas esmectíticas, estas galerias são ocupadas por cátions metálicos trocáveis, de modo a contrabalançar as cargas negativas do argilomineral (ver Figura 3). Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por cátions

orgânicos, como, por exemplo, sais quaternários de amônio, os quais tornam a superfície hidrofílica dos filossilicatos organofílica, permitindo, assim, a intercalação de moléculas de monômeros ou polímeros em suas galerias. O espaço existente entre as lamelas pode assim, ser utilizado para a obtenção dos nanocompósitos.

Portanto, a chave para formar nanocompósitos é governar e entender as interações físico-químicas entre os cátions intercalados entre as lamelas dos silicatos e o polímero a ser inserido neste espaço interlamelar.



Figura3 - Representação da estrutura dos argilominerais do grupo das esmectitas⁽³⁾.

Nanocompósitos poliméricos com argilas esmectíticas.

As vantagens proporcionadas pelos nanocompósitos obtidos a partir da adição de argilas esmectíticas em matrizes poliméricas são muitas: eles têm melhores propriedades mecânicas; estabilidade térmica; baixa permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos; alta resistência química; retardância de chama; maior transparência em relação a compósitos convencionais, entre outras. Muitas aplicações comerciais para esses tipos de nanocompósitos já têm sido encontradas: peças mais leves e resistentes para a indústria automotiva, embalagens para alimentos, tanques de combustível, isolações elétricas, cabos com a propriedade de retardância de chama, dentre outras. ⁽⁸⁾

Permeabilidade.

A resistência ao transporte de massa (gases, vapores e solutos) através do filme polimérico, chamada de barreira, é uma das características mais importantes de materiais usados para embalagens. O transporte de massa através de filmes ocorre em quatro etapas: (I) a adsorção do gás (soluto) na superfície do filme; (II)

solubilização do gás (soluto) na matriz do filme; (III) difusão do gás (soluto) através do filme; e (IV) dessorção do gás (soluto) na outra superfície do filme⁽⁹⁾.Esse fenômeno não deve ser confundido com transporte através de poros e/ou defeitos da embalagem. O coeficiente de permeabilidade do permeante está associado aos processos de solubilização e de difusão deste soluto na matriz do filme, conforme a equação (A):

$$P = Deff \cdot S(A)$$

na qual: Pé o coeficiente de permeabilidade (g/m.s.Pa); S = coeficiente de difusão (m2/s); *Deff = c*oeficiente de sorção do permeante no filme (g/m³.Pa).

O coeficiente de difusão (Deff) descreve o movimento das moléculas que permeiam a matriz polimérica, enquanto o coeficiente de sorção (S) está relacionado à afinidade química entre matriz e o permeante (intumescimento). A força motriz para permeabilidade (sorção e difusão através da matriz) é a diferença de potencial químico do permeante nos lados do filme. Segundo a literatura, dependendo das características de cada componente (argila em camadas, cátion orgânico e a matriz polimérica e o método de preparação), três casos extremos, típicos, de compósitos "polímero-argila" podem ser obtidos na interação polímero+argilomineral.

Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as camadas do argilomineral, há a formação de um compósito pela separação entre a fase polimérica e a argila organofílica. Esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais ou convencionais. O segundo tipo de compósitos, neste caso realmente nanocompósitos, existe quando cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas, mas a delaminação ainda não é completa, existindo "pacotes" de camadas intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímeros, envolvidos por polímeros: é o "nanocompósito intercalado". O terceiro caso é outro caso extremo, pois ocorre quando todas as camadas 2:1dispersas completamente em uma matriz polimérica: este é o "nanocompósito exfoliado"⁽¹⁰⁾.

Assim a inserção de argila em matrizes poliméricas pode melhorar muito a propriedade de barreira do material, pois se entende que as camadas impermeáveis da argila forçam o permeante a percorrer um caminho tortuoso através do nanocompósito. Há relatos na literatura de que a permeabilidade de gases pode ser reduzida de 50 a 500 vezes mesmo para baixos teores de nanoargilas^(11,12).

MATERIAIS E MÉTODOS

<u>Materiais</u>

Para a obtenção do nanocompósito de PP/argila foi utilizado como matriz polimérica um polipropileno homopolímero comercial fornecido pela empresa Braskem e como carga a argila organofílica natural e comercial Cloisite 20A[®], (tratada com o sal orgânico cloreto de dimetil dialquilamônio). Trata-se de uma argila do grupo esmectita, uma montmorilonita, fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc.

Caracterização da argila Cloisite 20A®.

Análise química de fluorescência de raios-X: a argila esmectítica Cloisite 20A[®] foi analisada por um espectrômetro de Fluorescência de raios-X, Axios advanced da marca PANalytical, e por ensaio de perda ao fogo (PF) efetuado a 1050°C por 1h.

Difração de raios-X: *p*ara determinar o espaçamento basal da argila foi utilizado um difratômetro Philips XPERT-MPD com radiação k α de Cu (1,5405Å). A amostra foi analisada sob a forma de pó. O feixe de raios X varreu a amostra variando o ângulo de difração (20) de 1 a 90°, com passos de 0,01°.

Análise térmica: a argila Cloisite 20A[®]foi analisada por termogravimetria (TG) e por análise térmica diferencial (DTA), no equipamento Netzsch STA -449F1.

Obtenção do nanocompósito.

O nanocompósito PP/argila, contendo 95% em massa de PP e 5% em massa de argila, foi preparado em extrusora de rosca dupla, acoplada a um reômetro de torque (Thermo-Haake polylab system PTW-16). O equipamento apresenta quatro zonas de aquecimento, nas quais foram utilizadas temperaturas na faixa de 180 a 200°C, com velocidade de rotação da rosca de 100 rpm.

Obtenção dos corpos de prova.

Corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência ao impacto Izod e ensaios de permeabilidade ao oxigênio foram moldados por injeção, utilizando-se uma máquina injetora Demag Ergotech modelo 35/115.

Ensaios mecânicos.

Ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-638, em uma máquina Kratos, com célula de carga de 500 kgf, a temperatura ambiente, com velocidade de 20 mm/min. Os ensaios de resistência ao impacto Izod sem entalhe foram realizados de acordo com a norma ASTM D-256, utilizando um equipamento Tinius Olsen, com um pêndulo de 3 Joules, à temperatura ambiente.

Ensaio de permeabilidade.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados no equipamento Oxitran, da marca Mocon, modelo 2/21, de acordo com o método ASTM F1927-07. As análises foram realizadas em corpos de prova injetados com espessura de 0,8mm.

Análise por microscopia óptica

O nanocompósito PP/argila foi analisado em um microscópio óptico Olimpus modelo BX-50, com luz polarizada, com o auxílio de um estágio a quente Metter Toledo modelo FP-82HT. As amostras foram prensadas entre duas placas de vidro e aquecidas até 200°C. As fotomicrografias foram obtidas com câmera CCD acoplada ao microscópio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados pela análise química de fluorescência de raios-X da argila esmectítica cloisite 20A[®]pode ser observado na Tabela 1.

	Tabela	<u>- Anan</u>		0163061		alus-7 u	a arylia	CIDISILE	<u>207 .</u>	
* valores expressos em %										
SiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P_2O_5	PF
41,0	14,4	3,58	< 0,10	1,72	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	38,2

Tabela1 - Análise de fluorescência de raios-X da argila Cloisite 20A[®].

A curva de difração de raios-X da Cloisite $20A^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ é apresentada na Figura 4. A análise por difração de raios-X da argila mostrou o pico de difração correspondente ao plano (001) da argila a $2\theta = 3,76^{\circ}$ (denominada M (d₀₀₁), na Figura 4). A distância interplanar correspondente a este pico, calculada pela Lei de Bragg, foi de d₀₀₁= 23,48Å. Pode-se observar o pico correspondente à difração de segunda ordem (planos (002)), por volta do ângulo de $2\theta = 7,12^{\circ}$ (denominada M (d₀₀₂), na Figura 4).

Outros planos cristalinos presentes na Cloisite $20A^{\mbox{\tiny B}}$ foram denominados de M (picos referentes a fase montmorilonita) e outras fases cristalinas foram denominados de F = feldspato e Q = quartzo.



Figura 4 - Curva de difração de raios-X da argila Cloisite 20A[®].

As Figuras 5 (a) e 5(b) apresentam os resultados de análise térmica por DTA e TG da argila. A curva de DTA da argila mostra 2 picos endotérmicos, denominados de 1 e 2 na Figura 5a, e um pico endo-exotérmico, denominado de 3. Estes picos correspondem a: 1- perda de massa associada à perda de água fracamente adsorvida ou perda de água livre adsorvida sobre a superfície ou bordas das partículas de argila (até cerca de 200°C); 2 – perda de massa associada à desidroxilação da lamelas do argilomineral montmorillonita (entre 600 a 800°C); 3 – formação de novas fases (entre 800 e 1000°C) ⁽¹³⁾.

Os múltiplos picos exotérmicos denominados de 4 e o pico exotérmico denominado 5 na Figura 5a, representam, respectivamente: decomposição do sal quaternários de amônio presente na argila Cloisite 20A e decomposição de resíduos carbonosos orgânicos residuais. A presença de múltiplos picos denominados de 4 indica que a decomposição do sal acontece em etapas.

A partir da associação entre os eventos observados na curva DTA da argila e os observados na análise termogravimétrica pode-se verificar que: a argila perde 1,9% de água (referente ao pico 1 da Figura 5a); perde 6% em massa referente à desidroxilação (pico 2 na Figura 5a); e perda 26,4% de massa referente a decomposição do sal quaternário (múltiplos picos 4).



Figura 5 - (a) análise térmica diferencial DTA ; (b) análise termogravimétrica TG.

A Figura 6 apresenta fotomicrografias obtidas por microscopia óptica do PP puro(a) e do compósito PP/argila(b). A análise por microscopia óptica do nanocompósito PP/argila apresentou morfologia de dispersão fina e homogênea das partículas/lamelas de argila na matriz polimérica.



Figura 6 - Imagens obtidas por microscópio óptico com aumento de 100x do PP puro (a) e do nanocompósito PP/argila (b).

Resultado dos ensaios mecânicos

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto Izod sem entalhe são apresentados na Tabela 2. Esses valores representam médias de pelos menos 10 corpos de prova. As propriedades avaliadas no ensaio de resistência à tração foram: resistência à tração (obtida no ponto de tensão máxima, que para os corpos de prova ensaiados foi o ponto de ruptura), alongamento no ponto de ruptura, resistência à tração no ponto de escoamento e módulo de elasticidade.

Os compósitos PP/argila apresentam redução nos valores de propriedades mecânicas, em relação ao PP puro, porém a redução observada não é muito pronunciada. Observa-se redução de cerca de 8% nos valores de módulo de elasticidade do PP com a adição de argila, de 15% nos valores de resistência à tração e de cerca de 10% nos valores de resistência ao impacto.

Tabela 2 - Resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração e ao impacto Izod.

Resistencia a liação					
		Resistência à			
Amostra	Resistência à	tração no ponto	Módulo de	Alongamento na	
	tração na ruptura	de escoamento	Elasticidade	ruptura (%)	
	(MPa)	(MPa)	(MPa)		
PP (puro)	28 ±1	12 ±1	500 ±24	654 ±84	
PP/argila	24 ±1	13 ±1	370 ±17	306 ±66	

Resistência à tração

Resistência ao impacto Izod

PP ()	ouro)	PP/argila		
kJ/m ²	J/m	kJ/m ²	J/m	
2,5 ±0,3	31 ±2	2,0 ±0,2	28 ±3	

Ensaio de permeabilidade ao oxigênio

A Tabela 3 apresenta valores de taxa de transmissão de O_2 (por unidade de área da amostra) e de permeação de O_2 (considerando a espessura e a área da amostra). A presença de argila reduz a permeabilidade do O_2 na matriz de PP, formando uma barreira física que dificulta a difusão do gás no interior do PP.

Tabela 3 - Análise da taxa de permeabilidade ao Oxigênio.

Amostra	taxa de transmissão de O ₂ (mL/m ² .dia)	Permeação de O_2 (mL.µm/m ² .dia)		
PP (puro)	57	50585		
PP / argila	40	38192		

CONCLUSÃO

A argila esmectítica Cloisite $20A^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ foi intercalada na matriz polimérica, apresentando dispersão fina e homogênea de partículas/lamelas na matriz de PP. As propriedades mecânicas do PP não foram significativamente alteradas em função da adição de argila. O nanocompósito de PP/argila apresentou um aumento de cerca de 30% na propriedade de barreira ao oxigênio, quando comparado ao PP puro. Esse resultado pode ter grande importância na indústria alimentícia que utiliza embalagens rígidas ou filmes de polipropileno para proteger alimentos, muitas vezes contra a presença/ação do O₂.

REFERÊNCIAS.

(1) Souza, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas, Fundamentos, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 2 Ed., vol 1, 1989.

(2) Souza, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas, Aplicações, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 2 Ed., vol 2, 1989.

(3) Demarquette, N. R.; Carastan, D.; Valera, T. S. *Clay containing styrenic compounds*. Publicado no livro intitulado: *Recent Advances in Polymer Nanocomposites*, que teve como organizadores Sabu Thomas e Gennady Zaikov. Editora Nova Science Publishers, New York, 2008, páginas 327-378.

(4)Herrera, N.N.; Letoffe, J,M; Putaux, J.L.; David, L.; Bourgeat-Lami, E. Langmuir 20, 5, 1564-1571, 2004

(5) Messersmith, P.B.; Giannelis, E.P. Chem. Mater., 5, 1064–6, 1993.

(6)Tabtiang, A.; Lumlong, S.; Venables, R.A. Polym. Plast. Technol. Engng., 39, 293–303, 2000.

(7)Messersmith, P.B.; Giannelis, E.P. Chem. Mater., 6, 1719–25, 1994.

(8) Liang, Y.; Qian, J.; Cho, J.W.; Psihogios, V.; Lan, T. Applications of Plastic

Nanocomposites; Additives 2002, Clearwater Beach, FL USA (março 24-27, 2002).

(9)Rodrigues, T. A. F., Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis.

2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.

(10)Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007

(11)Bharadwaj, R. K. Macromolecules, 34, 9189, 2001.

(12)Mergen, I. Z. "Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos"; dissertação de mestrado, Engenharia Química – Poli/USP
(13)Delbem, M.F.; Valera, T.S.; Valenzuela-Diaz, F.R.; Demarquette, N.R. Química

Nova, 33, 2, 309-315, 2010.

EVALUATION OF INFLUENCE OF THE ESMECTITE CLAY IN THE PP COMPOSITES

K. Vaccioli; T. S. Valera

Universidade de São Paulo – Escola Politécnica- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo e-mail: <u>ticiane.valera@poli.usp.br</u>

ABSTRACT

In this work, the effect of organophilic smectite clay addition on the mechanical properties and oxygen permeability of polypropylene (PP) was evaluated. The clay was a commercial natural montmorillonite treated with ammonium quaternary salt (Cloisite 20A[®]). The composites were prepared by extrusion, and contained 5 wt.% of clay. Thematerials were characterized by mechanical tests: tensile and impact strength, by oxygen permeability tests and by optical microscopy. The results showed a decreasein oxygen permeability of about 30%, when compared to pure PP. The mechanical properties of PP were not significantly altered due to the addition of clay. The optical microscopy confirmed the permeability results, indicating that the composites exhibit fine and homogeneous dispersion of the particles / layer in the PP matrix.

Keywords: nanocomposites, montmorillonite, PP.