

MATERIAIS COMPÓSITOS A BASE DE PP E MUSCOVITA

Karollyne Gomes Castro Monsores¹, Silvia Cristina Alves França²,
Luanda Silva de Moraes¹ e Shirleny Fontes Santos²

1) Centro Universitário Estadual da Zona Oeste–UEZO – 23070–200, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Correo electrónico: karollyne_sadalla@hotmail.com

2) Centro de Tecnologia Mineral–CETEM –21941–908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Correo electrónico: sfranca@cetem.gov.br; luandamoraes@yahoo.com.br; shirleny@uezo.rj.gov.br

Recibido: Septiembre 2017; Aceptado: Noviembre 2017

RESUMO

Compósitos com base em polipropileno (PP) e mica do tipo muscovita em concentrações variando de 0–20% foram obtidos via extrusão. A muscovita *in natura* foi beneficiada e caracterizada por difração de raios–X e MEV que revelaram a ausência de alterações na estrutura cristalina e manutenção da estrutura lamelar. Os compósitos de PP/mica obtidos apresentaram redução no índice de fluidez e um aumento progressivo no valor da densidade e na dureza do material. Nas análises térmicas (TG/DSC) verificou-se ligeiro aumento da temperatura de decomposição deslocamento do PP para os compósitos com 10, 15 e 20% de mica. A análise das propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração, revelou ligeiro aumento no módulo de *Young*, (de 610 MPa no PP puro para 750 MPa no PP/20%mica) atribuído à restrição da mobilidade das cadeias imposta pela presença da mica.

Palavras-chave: Compósito, muscovita, polipropileno.

ABSTRACT

Composites based on polypropylene (PP) and muscovite mica in concentrations varying from 0–20% were obtained via extrusion. The muscovite *in natura* was processed and after characterization by diffraction X-ray and SEM revealed no alterations in the crystalline structure and maintenance of the lamellar structure. The composites of PP/mica showed a reduced melt index and a progressive increase in the value of the density and hardness of the material. In thermal analysis (TG / DSC) there was slight increase in the decomposition temperature of the Polypropylene in the composites containing 10, 15, and 20% mica. The analysis of the mechanical properties by tensile tests revealed slight increase in the *Young's Modulus* (610 MPa in pure PP to 750 MPa in PP/20%mica) attributed to restricted mobility of the polymer chains imposed by the presence of mica.

Keywords: Composite, muscovite, polypropylene.

INTRODUÇÃO

O polipropileno é um polímero termoplástico que possui grande aplicação industrial por apresentar boa resistência mecânica, baixo peso específico, boa transparência, facilidade de reciclagem e elevada processabilidade, entre outras características. Sua aplicação se estende desde o uso em brinquedos e recipientes diversos (copos, alimentos, remédios, etc.) até autopeças (para-choques, pedais, carcaças de baterias, interior de estofados, lanternas, etc.) e cabos para ferramentas manuais [1, 2].

O uso do polipropileno para aplicações mais nobres, como na indústria automobilística, exige resistência melhorada que pode ser alcançada com a introdução de fibras e partículas, que contribuem também para aumento da sua estabilidade térmica [3].

Há uma gama de materiais que vêm sendo utilizados como cargas de reforço, dentre os quais destacam-se as fibras vegetais, as fibras de vidro e os minerais de natureza lamelar, como as micas e as argilas. As partículas nem sempre conseguem o resultado esperado de reforço quando comparado ao uso das fibras, no entanto, partículas são mais abundantes e geralmente apresentam menor custo geral do que as fibras, o que tem motivado a busca por sistemas de reforço de plásticos à base de material particulado [3][4].

A introdução das micas em polímeros tem se tornado cada vez mais frequente graças ao ganho de propriedades apresentadas pelos compósitos de matriz polimérica com este mineral [5–7]. A mica muscovita é de particular interesse para uso em polímeros devido ao seu baixo custo e abundância no Brasil, além das ótimas propriedades de isolamento elétrico e térmico apresentadas por este mineral [8].

Observa-se na literatura que o sistema PP/muscovita embora apresente elevado potencial de propriedades ainda é mais escassamente estudado do que aqueles de PP com outros minerais lamelares, possivelmente devido à relativa resistência a tratamentos químicos apresentada pela muscovita quando comparada a outros minerais lamelares [5,9].

Neste contexto, o presente trabalho consistiu na obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno com mica do tipo muscovita para obtenção de material com resistência melhorada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento da mica. A muscovita utilizada neste trabalho consistia de um material “*in natura*” coletado na região Borborema–Seridó (RN/PB) pelo *Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)*. Deste modo, a primeira etapa do trabalho consistiu no beneficiamento da mica para retirada das impurezas e obtenção de material em granulometria inferior a 45 µm.

As amostras de mica foram moídas em moinho de facas industrial até granulometria inferior a 2 mm. O produto resultante foi separado das impurezas através do processo de mesagem, onde as impurezas são retiradas por diferença de densidade enquanto o material desliza numa mesa vibratória. Em seguida, o produto da mesagem foi moído em um moinho de facas laboratorial e peneirado a seco para obtenção de material com classificação granulométrica inferior a 45 µm.

Processamento dos compósitos. O polipropileno homopolímero foi fornecido pela empresa Quattor (densidade 0,905 g·cm⁻³). Foram preparadas misturas para processamento em extrusora

monorosca, *CHILLROLL AX PLÁSTICOS*, entre PP e concentrações de mica de 1, 2, 5, 10, 15 e 20% em peso do mineral em granulometria inferior a 45 µm. As condições de extrusão foram: 130, 175, 185°C nas zonas 1, 2, e 3 da extrusora, respectivamente e velocidade de extrusão de 34 rpm. As amostras foram obtidas na forma de filmes planos.

Técnicas de caracterização. A estrutura cristalográfica da mica foi determinada por difratometria de raios-X, com radiação Co K_α (35 kV/40 mA); 2θ na faixa de 5 a 80°. A morfologia do mineral foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento da marca *Leica*, modelo F440.

Os compósitos foram avaliados quanto a densidade (ASTM D792–08), dureza *Shore D* (ASTM D2240–05) e quanto ao índice de fluidez (ASTM D1238–10). Os compósitos foram fraturados em nitrogênio líquido, metalizados com ouro e suas superfícies foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento marca *JEOL*, modelo JSN 6490 LV.

As análises de TG/DSC foram realizadas em equipamento simultâneo da *TA Instrument* modelo Q1000. As condições de análise foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min; faixa de temperatura variando da temperatura ambiente até 700°C em atmosfera de nitrogênio.

Para realização do ensaio mecânico de tração, os corpos-de-prova (CP's) foram conformados, segundo a norma ASTM D638 (ensaio de tração – tipo I). Os testes foram conduzidos em máquina universal de ensaio tipo *Instron* modelo 5569 a uma velocidade de deformação de 45 mm/min, 25°C e 50% de umidade relativa, segundo a ASTM D638. Para esse ensaio foram usados 5 corpos de prova de cada composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da muscovita. Por se tratar de amostra *in natura*, inicialmente realizou-se o beneficiamento da muscovita. Após a primeira etapa de moagem da muscovita (até granulometria inferior a 2 mm), avaliou-se a presença de impurezas na amostra por meio de análises de microscopia óptica como mostrado nas Figuras 1(a) e (b). É possível verificar a presença de diversas impurezas, que de acordo com trabalhos anteriores realizados com amostras do mesmo material constituem-se principalmente de minerais de ferro, quartzo e feldspato [11, 12]. A muscovita foi então submetida ao processo de mesagem para retirada das impurezas, a Figuras 1(c) e (d) exibe imagens da mica, após essa etapa, sendo possível verificar a retirada das impurezas.

Para confirmar os resultados observados na microscopia óptica realizou-se a análise por difração de raios-X da amostra de mica beneficiada, Figura 2. É possível verificar que a estrutura cristalina do mineral não foi alterada e não surgiram picos de outras fases o que sugere que boa

parte das impurezas foi eliminada com o processo de beneficiamento.

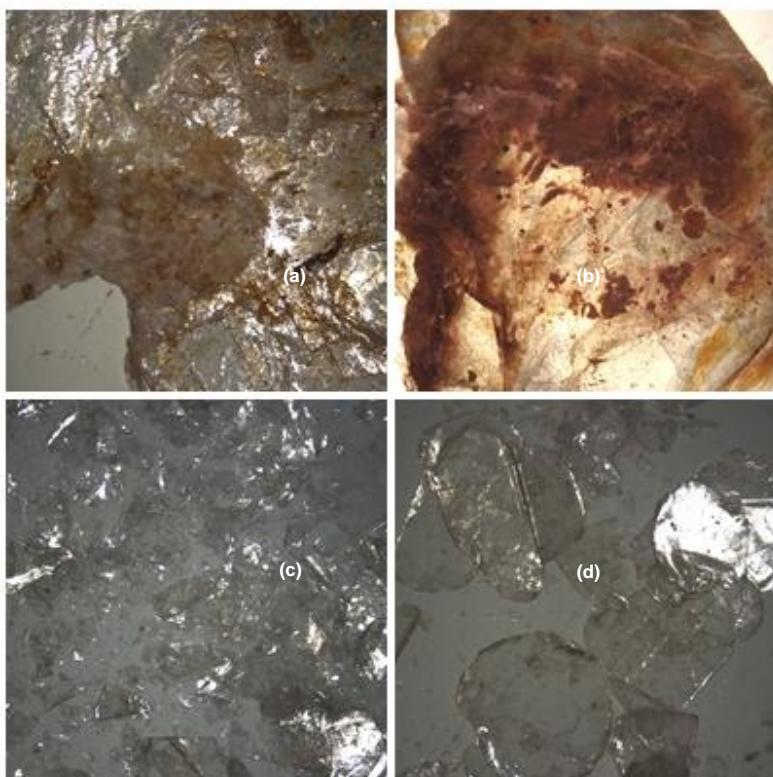


Figura 1. Microscopia ótica por reflexão da Muscovita: a) e b) antes da mesagem e c) e d) após a mesagem.

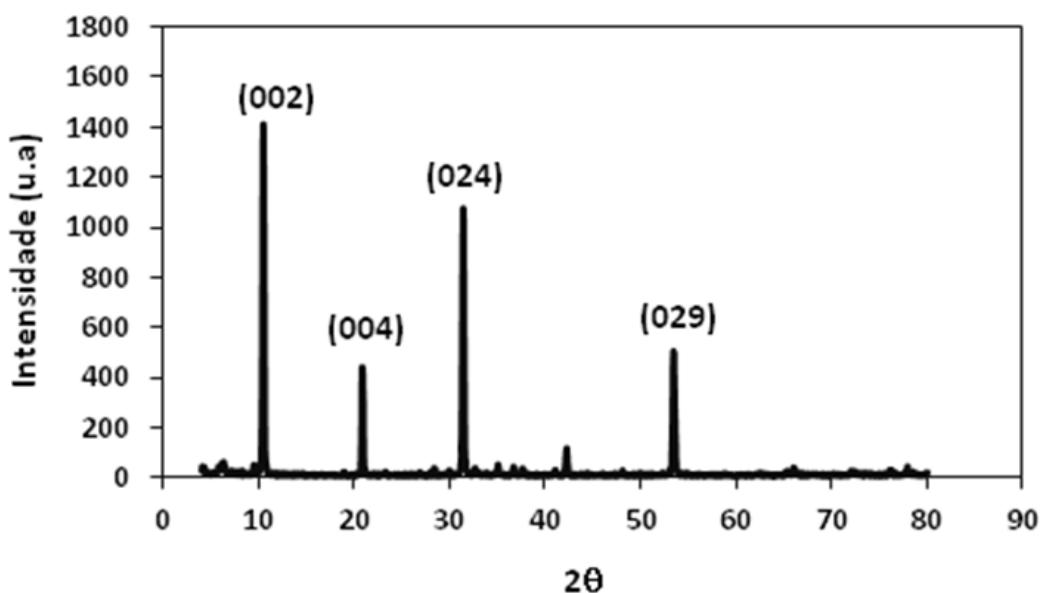


Figura 2. Difratograma de raios-X da mica muscovita.

Após etapa final de moagem, em que foi obtido muscovita com granulometria inferior a 45 μm , avaliou-se sua morfologia por MEV, Figura 3, que revelou sua estrutura lamelar típica que não sofreu alteração em função do tratamento realizado.

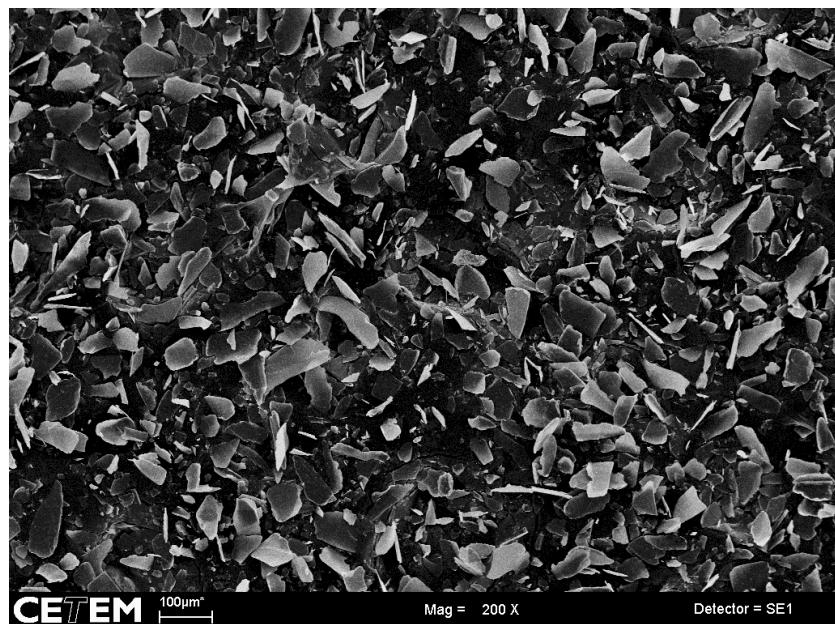


Figura 3. MEV da mica muscovita após beneficiamento.

Caracterização dos compósitos PP/mica. Na Tabela 1 são apresentados os valores de densidade, dureza e índice de fluidez das amostras obtidas por meio do processamento de mica e polipropileno.

Tabela 1. Valores de densidade, dureza e índice de fluidez dos compósitos PP/mica.

COMPÓSITOS	DENSIDADE g/cm³	DUREZA (SHORE D)	MFI g/10 min
PP Puro	0,486 ± 0,07	41,00 ± 1,00	3,743 ± 0,00
PP/1% Mica	0,518 ± 0,02	43,66 ± 0,57	1,285 ± 0,00
PP/2% Mica	0,523 ± 0,03	46,33 ± 0,57	0,979 ± 0,01
PP/5% Mica	0,547 ± 0,13	47,00 ± 0,00	1,077 ± 0,00
PP/10% Mica	0,622 ± 0,24	51,33 ± 1,15	0,916 ± 0,01
PP/15% Mica	0,640 ± 0,04	54,667 ± 0,57	0,997 ± 0,00
PP/20% Mica	0,731 ± 0,03	59,333 ± 0,57	0,785 ± 0,00

A análise dos resultados apresentados na Tabela 1 revela uma tendência ao aumento da densidade e da dureza das misturas com aumento do teor de muscovita, comportamento que sugere a ação reforçadora da mica na mistura. A diminuição do índice de fluidez com aumento da carga

também encontra paralelos na literatura e está usualmente associada à restrição do movimento das cadeias e, portanto, do fluxo, imposta pela presença da mica [13, 14].

Os perfis térmicos de perda de massa do polipropileno puro e das misturas PP/mica são apresentados na Figura 4. É possível verificar a presença de um único evento de perda de massa na faixa de temperatura entre 350 e 500°C correspondente à decomposição do polipropileno. Observou-se grande semelhança entre os perfis para as amostras de PP puro e do PP com composições de mica de 1, 2 e 5%, os perfis para essas amostras ficaram tão sobrepostos que não foi possível identificá-los no gráfico, no entanto é possível também observar um ligeiro aumento da temperatura de início da decomposição para as amostras de PP/10%mica, PP/15%mica e PP/20%mica, que sugerem ação reforçadora das partículas de mica na matriz polimérica de polipropileno.

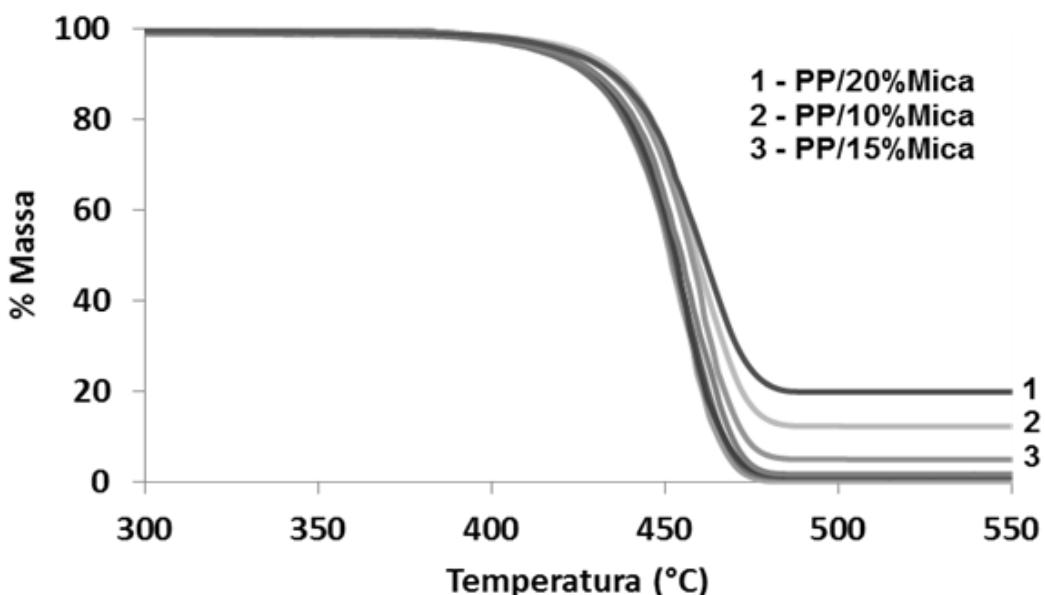


Figura 4. Análise de TGA do PP puro e dos compósitos PP/mica.

Os perfis de DSC, Figura 5, exibem o pico de fusão do PP, que tanto para o polímero puro quanto para os compósitos ocorre a cerca de 165°C. Este comportamento, analisado junto com o comportamento de perda de massa, denota que a mica não contribuiu para aumentar significativamente a resistência térmica do compósito, entretanto não se verificaram também alterações que indiquem que a presença do mineral possa estar de alguma forma desestabilizando o polímero, o que deixa campo aberto para investigação deste sistema com uso de compatibilizantes que possam melhorar a interação entre o polímero e o mineral.

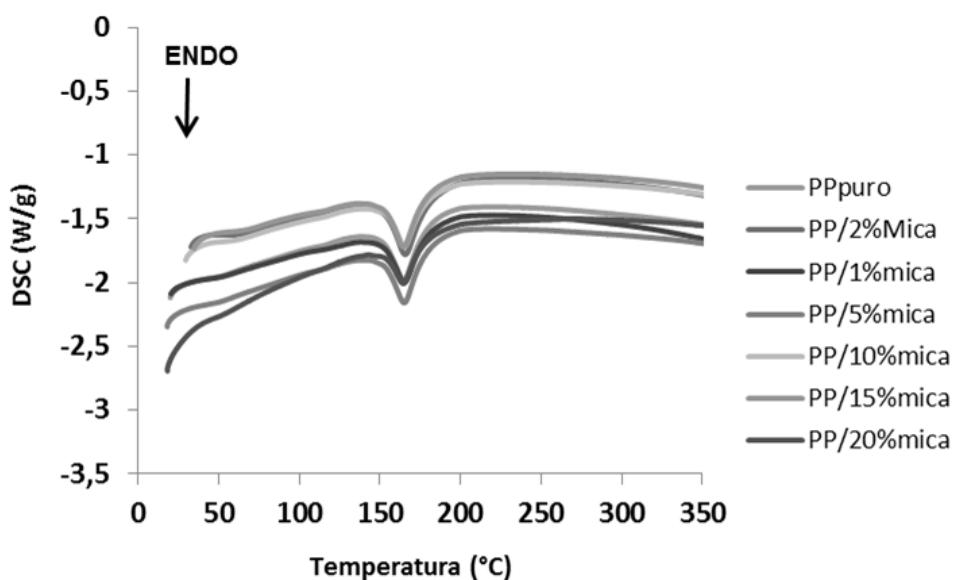


Figura 5. Análise de DSC PP puro e dos compósitos PP/mica.

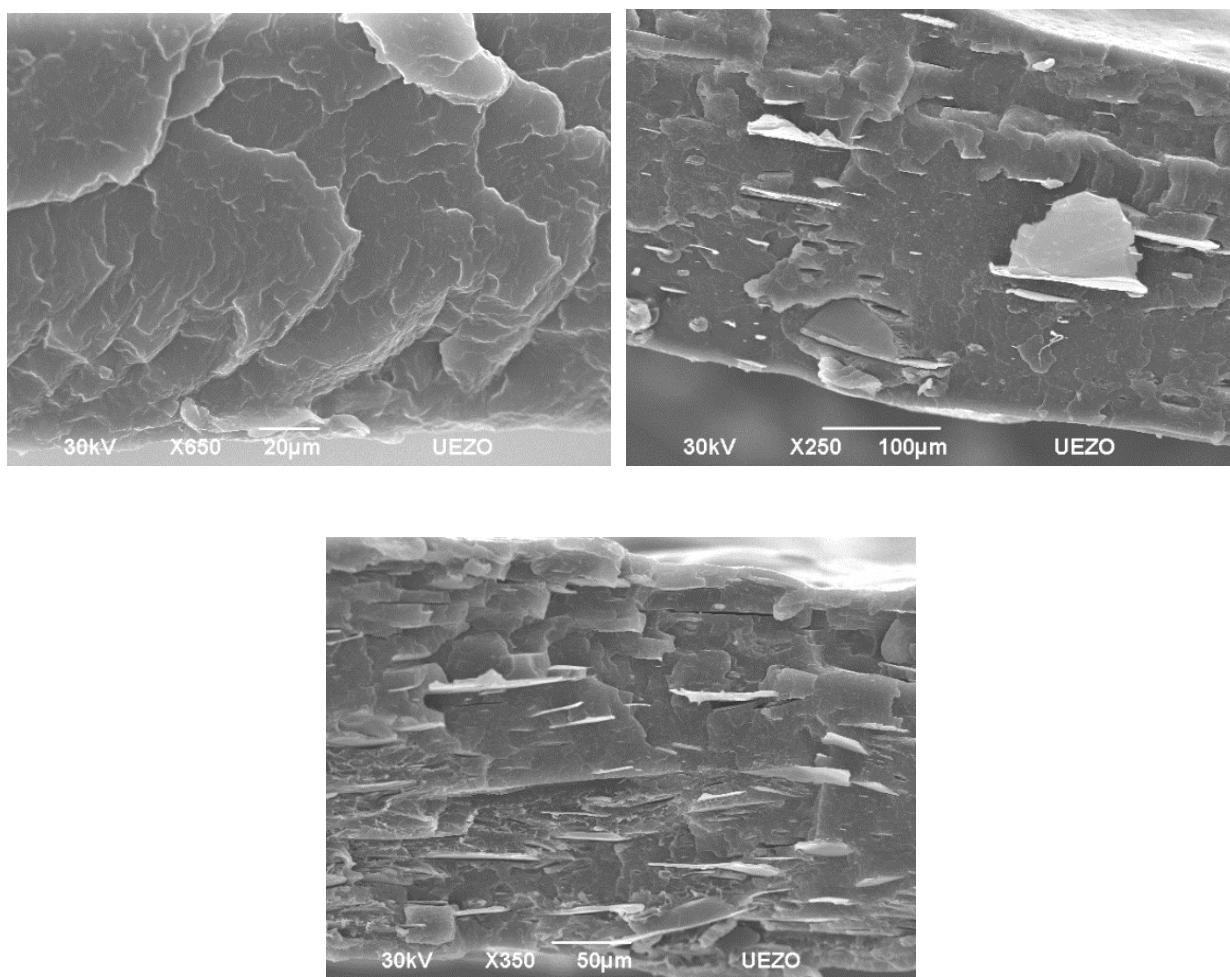


Figura 6. MEV das amostras: a) PP Puro, b) PP com 10% mica, e c) PP com 20% mica.

A Figura 6 exibe imagens da análise de MEV realizada da superfície de fratura do polímero puro e das amostras de compósitos com 10 e 20% de mica. É possível verificar que a mica se

encontra bem distribuída no polímero e orientada em sua direção basal, muitas vezes a carga inorgânica é ejetada da matriz polimérica por ocasião da fratura, estando isso associado à má adesão entre as fases, entretanto no material em questão não se observou a ocorrência deste tipo de vazio em larga extensão [3, 15].

Como pode ser visto na Figura 7, o módulo de elasticidade também apresentou um ligeiro, mas gradativo aumento, com aumento da concentração de mica no polímero, saindo de 610 MPa no PP puro para 750 MPa no compósito PP/20% mica corroborando os dados já discutidos, e estando associado à presença da carga inorgânica mais rígida na matriz dúctil que tende a fragilizar o material.

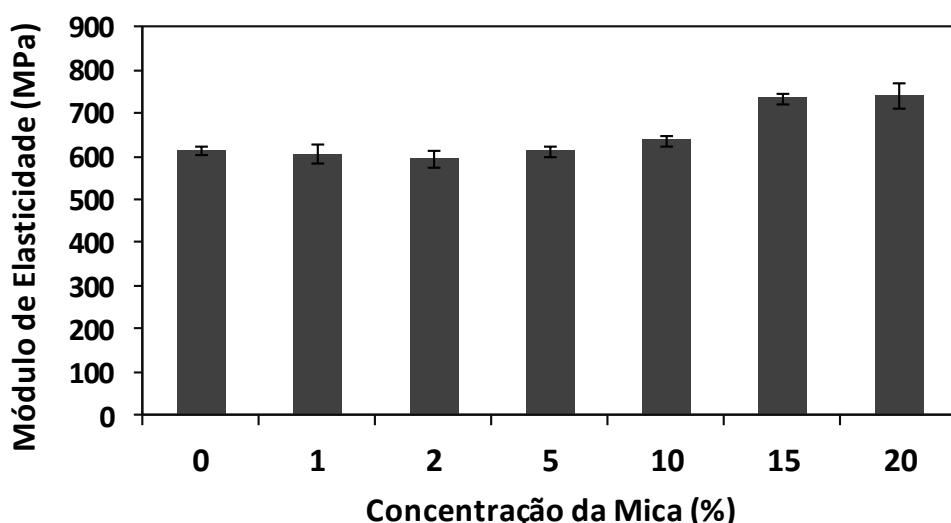


Figura 7. Módulo de elasticidade do PP puro e dos compósitos PP/Mica.

Para este estudo, optou-se por não utilizar nenhum compatibilizante para melhorar a interação entre polímero e carga, nem estabilizantes para o polipropileno, com intuito de analisar a influência direta da muscovita na estrutura do polipropileno. Dentre os vários tipos de argilas e micas que vem sendo testada em compósitos, a muscovita ainda é um sistema menos explorado, porém os dados obtidos evidenciam grande potencialidade do mineral para sistema PP/mica, pois mesmo sem aditivos já se observou uma ação reforçadora desta mica na matriz polimérica e não se observaram sinais de que as partículas estejam degradando as propriedades da matriz polimérica. Estes resultados devem servir de incentivo à continuidade do estudo desse sistema, agora com introdução de aditivos e/ou modificações químicas com vistas a alcançar ainda melhor ajuste das propriedades.

CONCLUSÕES

Obtiveram-se compósitos com base em polipropileno e mica muscovita, sem uso de

compatibilizantes nem outros tipos de aditivos. Os materiais obtidos apresentaram uma tendência ao aumento da densidade e da dureza e diminuição da fluidez com aumento do teor de mica. Observou-se também ligeiro aumento do módulo de elasticidade dos compósitos e boa dispersão da carga na matriz polimérica, conforme observado por MEV.

As análises térmicas (DSC e TGA) revelaram ligeiro aumento da temperatura de início da degradação do polímero para os compósitos com maiores teores de mica. No DSC não foi possível verificar nenhuma alteração significativa na temperatura do pico de fusão do polipropileno.

Os resultados obtidos evidenciam potencialidade do sistema PP/muscovita mas também sugerem a necessidade de estudo do sistema com ação de aditivos e estabilizantes que possam melhorar a interação entre a matriz e a carga.

Agradecimentos. Agradecimentos à faperj pelo suporte financeiro e ao cetem pela concessão da amostra de mica utilizada no trabalho e pelas facilidades laboratoriais.

REFERÊNCIAS

- [1] Bischoff E, Santos KS, Liberman SA, Mauler RS “Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **23(6)**, 832 (2014)
- [2] Qiu F, Wang M, Hao, Y, Guo S “The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites”, *Composites: Part A*, **58**, 7 (2014)
- [3] Carvalho GMX, Mansur HS, Vasconcelos WL, Oréfice RL “Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **17(2)**, 98 (2007)
- [4] Marinelli AL “Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18(2)**, 92 (2008)
- [5] Akil HM, Rasyid MFA, Sharif J “Effect of compatibilizer on properties of polypropylene layered silicate nanocomposite”, *Procedia Chemistry*, **4**, 65 (2012)
- [6] Rashid ESA, Rasyid MFA, Akil HM, Ariffin K, Kooi CC “Effect of ion exchange treatment on the properties of muscovite filled epoxy composite”, *Applied Clay Science*, **52**, 295 (2011)
- [7] Alves TS, Barbosa R, Carvalho LH, Canedo EL “Inflamabilidade de nanocompósitos de polipropileno/argila organofílica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **24(3)**, 307 (2014)
- [8] Escócio VA, Visconde LLY, Carvalho MBM, Nunes RCR, Altstadt V “Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos tpu/mica preparados em reômetro de torque”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **21(3)**, 240 (2011)
- [9] Omar MF, Akil HM, Ahmad ZA “Static and dynamic compressive properties of mica/polypropylene composites”, *Materials Science & Engineering A*, **528**, 1567 (2011)
- [10] Albizzati E, Amor SE, Bencker RF “*Polypropylene handbook polymerization, characterization, properties, processing, application*”. Cincinnati: Manser Publishers 1996
- [11] Santos SF, França SCA, Ogasawara T “Method for grinding and delaminating muscovite”, *Mining Science & Technology*, **21**,7 (2011)
- [12] Viera EV, Silva EEP “Caracterização do rejeito de beneficiamento de mica da paraíba objetivando a fabricação de cosméticos”, *Ambiente Mineral: Revista Brasileira de Mineração e Meio-ambiente*, **55** (2010)
- [13] Ramos SMLS, CARVALHO LH, SPIETH E, RIVADULA RSM “Efeitos da estabilização do polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **3(4)**, 26 (1993)
- [14] Ota WN, Amico SC, Satyanarayana KG “Studies on the combined effect of injection temperature and fiber content on the properties of Polypropylene–Glass fiber composites”, *Composites Science & Technology*, **65(6)**, 873 (2005)
- [15] Lopes PE, Sousa JA “Influênciadas condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de Polipropileno com fibras de vidro”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **9(1)**, 85 (1999)