

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS, FORMADOS A PARTIR DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

K. T. Botelho, H. Wiebeck, F. R. Valenzuela-Diaz

Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos – LMPSOL
Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo - São Paulo –Brasil
kilca_tanaka@hotmail.com

RESUMO

As argilas esmectíticas sódicas encontram amplo uso industrial, sendo considerada a sua melhor qualidade quanto maior for seu inchamento em água. O seu uso tem aumentado consideravelmente nesses últimos anos pelo fato delas serem utilizadas para a síntese de argilas organofílicas, ou seja, argilas que tem um alto grau de inchamento em compostos orgânicos.

Essas argilas vêm sendo muito estudadas como aditivo de sistemas poliméricos, onde elas são incorporadas em polímeros formando um nanocompósito polímero-argila organofílica com melhores propriedades físico-químicas.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de argilas organofílicas utilizando sais quaternários de amônio para a incorporação em polímeros biodegradáveis visando melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas.

Para a caracterização das argilas foram realizada análise de DRX, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e inchamento de Foster. Para a caracterização dos polímeros e dos nanocompósitos foram realizadas análise térmica e testes mecânicos. Tais análises comprovaram as melhorias nas propriedades estudadas.

INTRODUÇÃO

As argilas esmectíticas sódicas (MMT-Na⁺) apresentam amplos usos industriais, em virtude de terem elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e, alto inchamento em água. Por conter o sódio como cátions trocáveis, são hidrofílicas.

Para os usos em que requer uma alta hidrofobicidade e solubilidade em compostos orgânicos, a troca do cátion sódio por radicais orgânicos é necessária. Esta troca do cátion sódio, por radicais orgânicos as transformam em argilas organofílicas, isto é, solúveis ou dispersáveis em meio orgânico.

A figura 1 representa a estrutura em camadas das esmectíticas formando um espaço interlamelar, onde se fixam as moléculas de água com os respectivos cátions trocáveis¹.

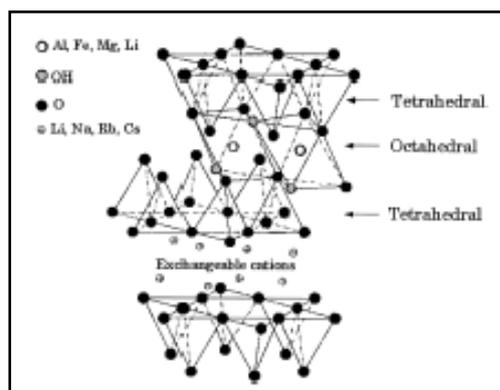


Figura 1: Ilustração da estrutura da argila

As esmectíticas e outros grupos de argilominerais tendo duas folhas tetraédricas em torno de uma central octaédrica são conhecidas como filossilicatos 2:1. O grupo da caulinita por outro lado, tendo uma folha tetraédrica e outra octaédrica são os filossilicatos 1:1².

Essas argilas com alto grau de inchamento em compostos orgânicos específicos são utilizadas em reações de polimerização, formando um sistema de nanocompósitos polímero-argila, com usos em fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos.

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial atual são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectíticas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio³. As argilas esmectíticas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados. O mesmo ocorre com as argilas organofílicas, dispersas em meio orgânico, onde ocorre a ad(ab)sorção destes compostos orgânicos, introduzindo novas aplicações industriais para esse tipo de argila.

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas (totalmente hidrofóbicas). Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos), ligados diretamente a um átomo de nitrogênio que é onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral esmectítico, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica³.

As argilas organofílicas são utilizadas como carga de polimerização para a formação de materiais híbridos, como fluido de perfuração de petróleo, como aditivo de rações animais, tratamento de água e etc^{4,5}.

O estudo de nanocompósitos com incorporação de argilas organofílicas em polímeros tem aumentado consideravelmente nesses últimos anos. Isto pelo fato do material híbrido causar uma melhoria nas propriedades mecânicas, propriedades de barreira, menor absorção de água e retardante de chama⁶.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada argila esmectita sódica (MMT-Na⁺) importada da Argentina com CTC (capacidade de troca catiônica) de 120meq/100g e inchamento de Foster em água em torno de 20mL. Sua modificação foi feita utilizando cinco sais quaternários de amônio, codificados como B, D, D1, D2 e M. As argilas organofílicas foram preparadas por troca catiônica do Na⁺ com o sal orgânico amônio.

Para a síntese foi feita primeiramente, uma dispersão 2% em massa de argila em água destilada e após sua homogeneização foi adicionado o sal quaternário de amônio na suspensão de argila sob agitação de aproximadamente 2 horas. Após esta etapa, a argila foi deixada em repouso por 24 horas, lavada por duas vezes, a fim de retirar todo o excesso de sal e filtrada a vácuo e deixada em estufa por 24 horas à temperatura em torno de 65°C. A amostra seca foi levada a um moinho de bolas e peneiradas em malha ABNT n° 200 (abertura de 74 micrometros).

Para a síntese dos nanocompósitos poliméricos, escolhemos primeiramente um tipo de argila organofílica sintetizada na primeira parte do trabalho. Em seguida foram preparados nanocompósitos de polímeros biodegradáveis da BASF e CORN products: Ecovio e Ecobras. Para a preparação do nanocompósito foram feitas misturas com as composições citadas na tabela 1, as quais foram preparadas através de pesagem dos materiais e mistura para homogeneização das mesmas. O material granulado foi processado em uma extrusora dupla rosca da Haake, modelo Rheomix PTM16/25D com L/D 26 com temperatura em torno de 160°C em todas as zonas de aquecimento. Concluída a etapa do processamento, o material foi injetado para obtenção de corpos de prova para estudo de ensaio dos materiais.

Tabela 1: Formulação dos nanocompósitos processados.

Amostra	Ecovio Puro (%)	Nano ⁽¹⁾ (%)	Branco ⁽²⁾ (%)
A	90	10	*****
B	50	50	*****
C	*****	100	*****
D	80	10	10
E	90	*****	10

⁽¹⁾Ecobras + 10% Argila Organofílica

⁽²⁾Ecobras + 10% CaCO₃

Para a caracterização das argilas organofílicas e dos nanocompósitos poliméricos, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Inchamento de Foster, Espectroscopia na região do Infravermelho (IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise térmica e Teste de tração.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inchamento de Foster

Para a determinação do inchamento de Foster foi utilizada uma proveta graduada de 100mL de volume. Um grama de argila organofílica foi introduzida lentamente e, em pequenas quantidades na proveta contendo os 100mL de diferentes compostos orgânicos. A massa de argila adicionada foi deixada em repouso por 24 horas e assim, observou-se seu inchamento.

Na figura 3 esta ilustrada o gráfico com o resultado dos inchamentos de dois

tipos de argilas organofílicas em diferentes compostos orgânicos, tais como estireno, metacrilato de metila, nitrobenzeno, anilina, clorofórmio e tolueno, comprovando a hidrofobicidade da argila sintetizada, ou seja, um alto resultado de inchamento mostra o aumento da afinidade da argila com compostos orgânicos.

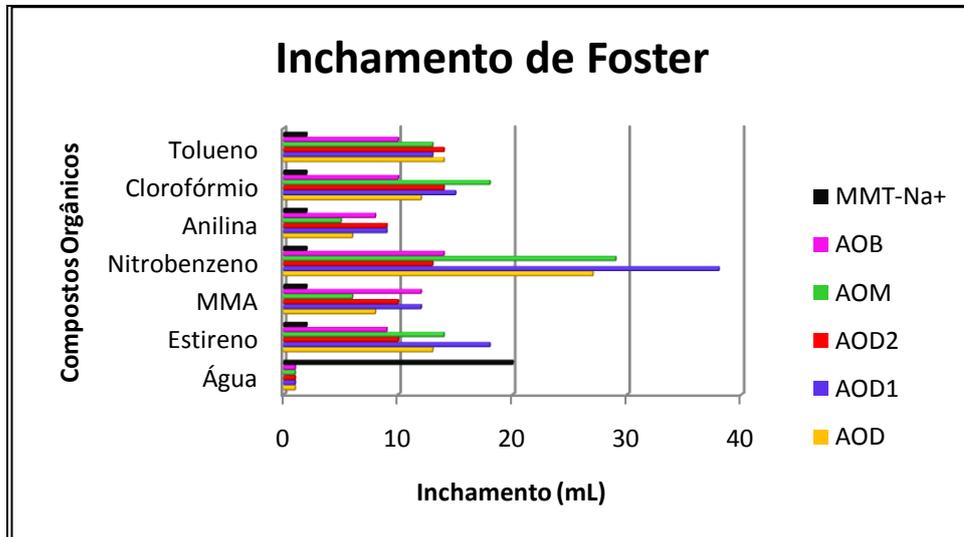


Figura 2: Inchamento de Foster

Difração de Raios-X

Os picos de DRX mostraram um aumento no espaçamento basal da argila organofílica quando comparada com a esmectítica sódica. Na figura 4 apresenta o difratograma da argila esmectítica sódica (MMT-Na⁺) e das organofílicas AOB, AOD, AOD1, AOD2, AOM.

O DRX mostrou o resultado do espaçamento basal da esmectita e da organofílica. Quando 2θ equivale a 7.5° , o espaçamento basal é de 11.8 \AA para a MMT-Na⁺. Para as argilas organofílicas, 2θ decresce como mostrado na tabela>>>>. Esta intensidade de reflexão indica que o cátion do sal quaternário de amônio intercalou nas lamelas das argilas, fazendo com que houvesse a modificação, formando assim a argila organofílica.

Tabela 1.: Resultado da Difração de Raios-X

Amostras	2 θ	Espaçamento basal (Å)
MMT-Na ⁺	7,5	11,791
AOB	5,3	18,136
AOD	4,8	20,997
AOD1	5,2	20,502
AOD2	5,1	19,587
AOM	5,0	17,448

O aumento do basal no DRX, para as amostras de argilas organofílicas, em relação à sódica, mostra que o cátion do sal quaternário de amônio intercalou nas lamelas das argilas, fazendo com que houvesse a modificação, formando assim a argila organofílica.

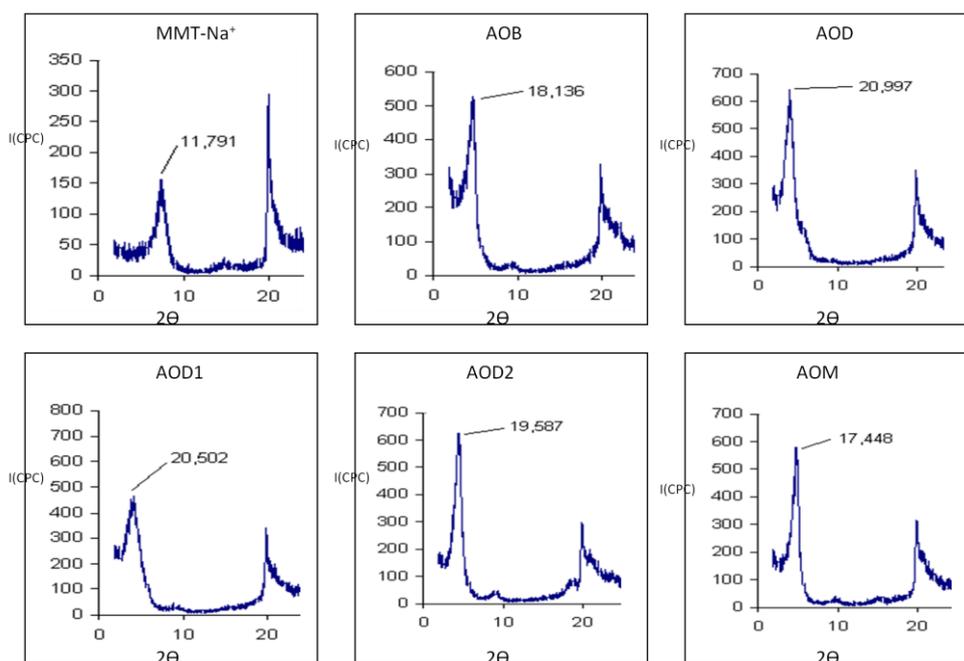


Figura 3: Difratoograma da Argila esmectítita sódica e das argilas organofílicas.

Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de luz infravermelha (IR) da argila esmectítica sódica e da argila organofílica resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, estão ilustrados na figura 4.

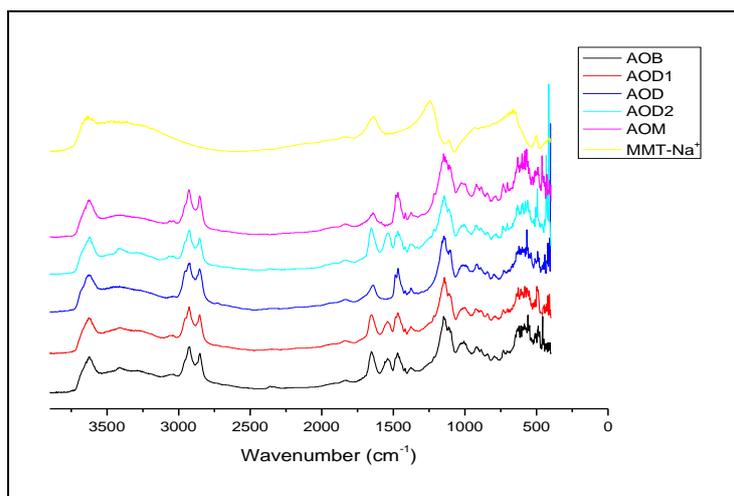


Figura 4: Infravermelho da argila esmectita sódica e das organofílicas

Nos espectros de infravermelho da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas modificadas, verifica-se o aparecimento de novas bandas de IR nestas últimas:

- bandas na faixa de 3700 cm^{-1} indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH;
- Bandas na faixa de 2800 cm^{-1} , correspondem as vibrações de estiramento do grupo CH_3 ;
- bandas compreendidas na faixa de 1500 cm^{-1} indicam vibrações do grupo CH_2 .

A presença das respectivas bandas devido aos grupos NH, CH_3 , CH_2 nos espectros de infravermelho das argilas organofílicas resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, comprovam que houve a intercalação do cátion quaternário de amônio provenientes dos sais nos espaços interlamelares da esmectítica sódica.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas micrografias, foram apresentadas diferenças existentes entre a argila esmectítica sódica (MMT-Na^+) e às argilas organofílicas sintetizadas (AOB, AOD, AOD1, AOD2, AOM).

Através da comparação das micrografias das argilas organofílicas com a argila sódica natural, observou-se que aquelas modificadas com os sais quaternários de

amônio apresentaram uma diminuição no tamanho dos aglomerados, encontrando-se assim, os grãos mais dispersos, devido a inserção do sal quaternário nas camadas da argila natural.

As figuras 4.18 a 4. representando as micrografias das argilas organofílicas mostraram que as lamelas, continuaram apresentando formas irregulares, bem como, um aumento na quantidade de microporos resultante da separação entre as camadas da argila, surgindo delaminações entre as lamelas das esmectitas.

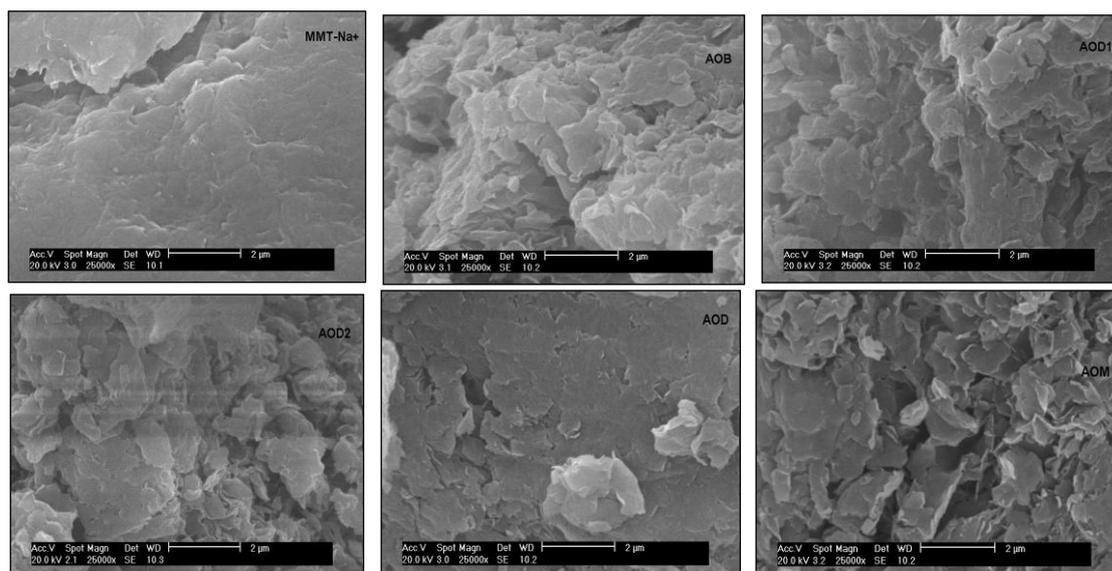


Figura 5: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Esmectítica sódica (MMT-Na⁺) e das Argilas Organofílicas AOB, AOD, AOD1, AOD2 e AOM, com aumento de 25000.

Análise Térmica

Na figura 6 estão ilustrados as análises térmicas comparativas das blendas formadas pelos dois polímeros biodegradáveis estudados (Ecovio e Ecobras) e dos seus respectivos nanocompósitos.

A curva de TGA dos materiais híbridos mostram-se uma diminuição na decomposição quando comparado com o polímero puro e com o compósito formado a partir do CaCO₃. Com a TGA, esta comprovada que as blendas e os materiais nanocompósitos exibem uma estabilidade térmica maior que o polímero biodegradável. Isto pode ser atribuído à afinidade da argila com o polímero, ou seja, uma interação entre as lamelas da argila com a estrutura polimérica.

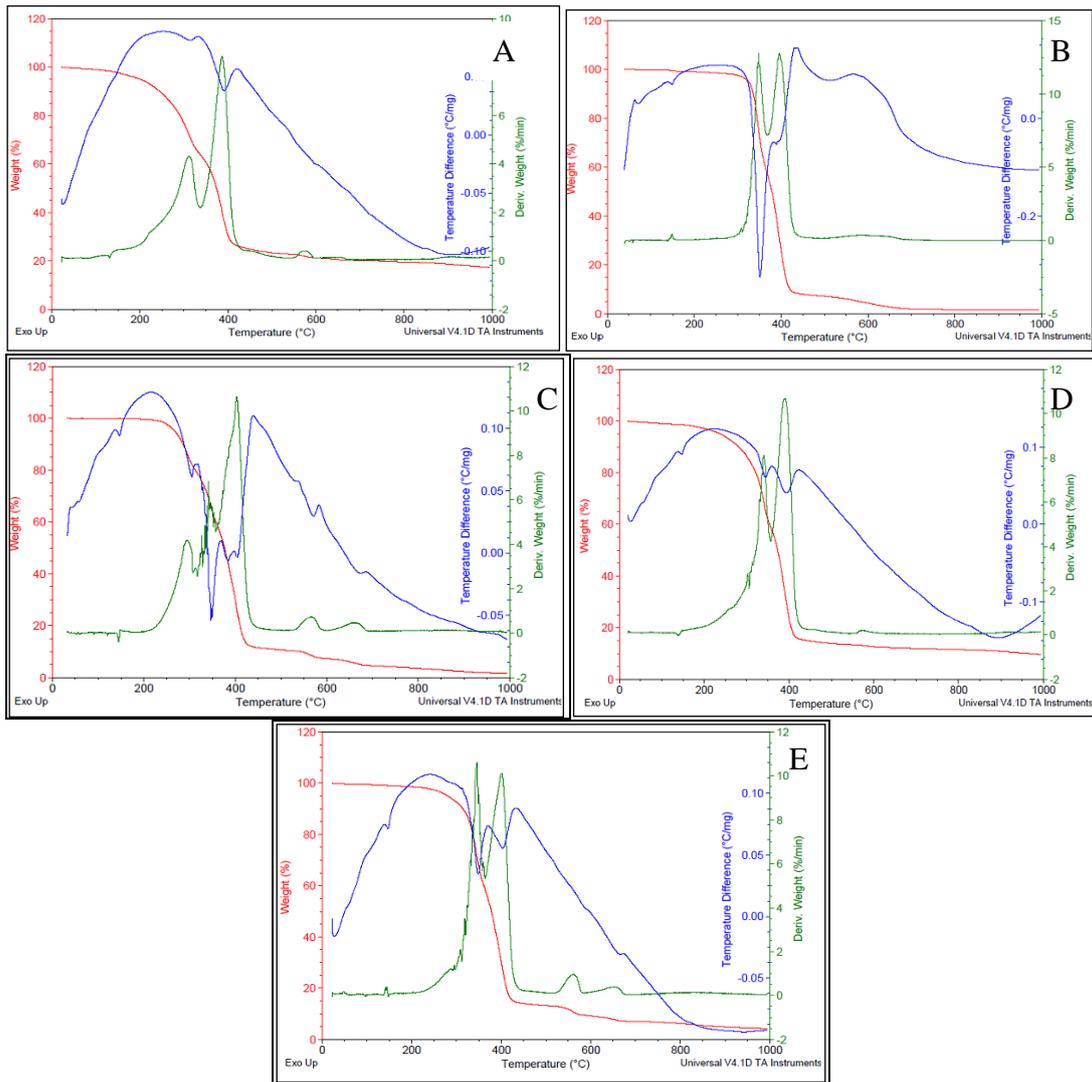


Figura 6- Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito: **A** (90% Ecovio puro + 10% Nano⁽¹⁾), **B** (50% Ecovio puro + 50% Nano⁽¹⁾), **C** (100% Nano⁽¹⁾), **D** (80% Ecovio puro + 10% Nano⁽¹⁾ + 10% Branco⁽²⁾), **E** (90% Ecovio puro + 10% Branco⁽²⁾).

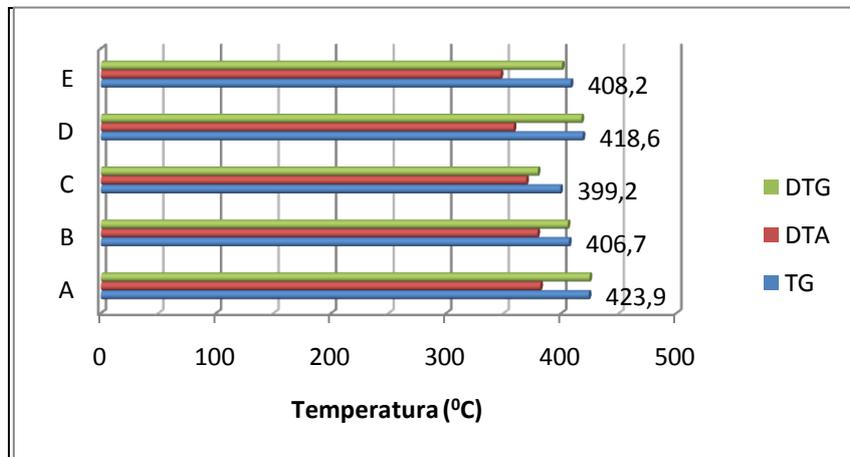


Figura 7: Grafico de barras comparativo das análises térmicas

Teste de Tração

Nos gráficos 8 e 9 estão expostos os resultados comparativos de tração realizados nos corpos de provas dos nanocompósitos de polímeros biodegradáveis e argila organofílica.

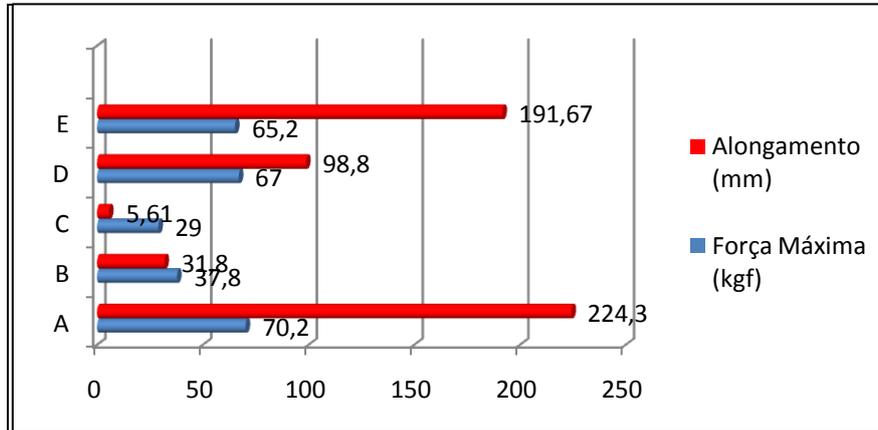


Figura 8: Gráfico de barras comparativo polímero biodegradável estudado: Alongamento(mm) X Força Máxima(kgf)

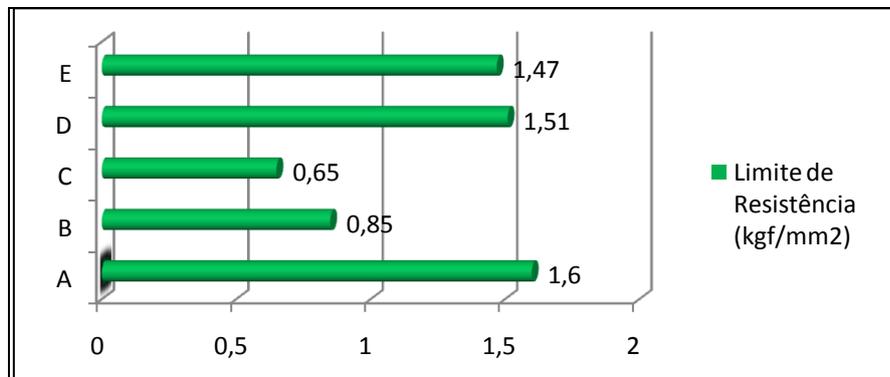


Figura 9: Gráfico de barras do limite de resistência (kgf/mm²) do polímero biodegradável estudado.

Para os resultados de tração, os materiais nanocompósitos apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, quando comparadas com o material compósito e com o polímero natural. As blendas de Ecovio e Ecobras processadas juntamente com a argila organofílica, demonstraram uma diminuição do alongamento, um aumento na força máxima e um aumento também no limite de resistência, quando comparados com o compósito de polímero biodegradável formado a partir do CaCO₃.

CONCLUSÕES

As técnicas de preparação de nanocompósitos em matriz polimérica foram abordadas neste trabalho. Perspectiva-se uma maior atenção ao estudo das interações químicas que ocorrem na interface inorgânica/orgânica, onde o conhecimento da físico-química de interfaces é importante para o desenvolvimento de nanocompósitos com propriedades inovadoras, tais como as melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas, como comprovado neste trabalho.

A síntese de argilas organofílicas para o sistema de polimerização não é tão simples, pois para cada polímero a ser produzido, há um sal quaternário de amônio mais indicado para modificar a argila para a melhor incorporação.

Em se tratando de argilas organofílicas, utiliza-se na maioria das vezes esmectítas sódicas, pelo fato delas terem um maior inchamento em água e ter uma CTC (Troca catiônica) alta, o que faz com que a qualidade da argila modificada se torne melhor que se utilizarmos uma outra argila.

Por fim, subentende-se que o desenvolvimento de métodos preparativos de nanocompósitos para aplicações tecnológicas é indissociável das tecnologias de processamento de polímeros.

REFERÊNCIAS

1. XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R.L. Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, In: J. Colloids and Interface Solids 277 p. 116-1120 , 2004.
2. ODOM, I.E Smectite clay minerals: properties and uses, in: Phil. Trans. R. Sac. Lond. A 311, 391-400 – (1984)
3. VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K., GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. (Chem. Mater. 1994)
4. T KIM, H. S., LIM, T., LEE, C. H., CHOI, H. J., JHON, M. S., Preparation and Rheological Characterization of Intercalates Polystyrene / Organophilic Montmorillonite Nanocomposite (Wiley, New York, 2002).
5. MAZUMDAR, S. K.; “Composites Manufacturing: Materials, Product, And Process Engineering”, New York, 2002.
6. TSENG, C., WU, J., LEE, H., CHANG, F. Preparation and Characterization of Polystyrene - Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization (Wiley, New

York 2002).

STUDY OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES, SYNTHESIZED FROM THE ORGANOCLOYS AND BIODEGRADABLE POLYMERS

ABSTRACT

The smectitic clays (MMT-Na⁺) have a broad range of industrial applications. The smectitic clays which the exchangeable cation sodium predominates have much more applications in this class of mineral¹. The sodium smectitic clays are hydrophilic in character with a high water Foster swelling. For uses in organic medium, where a high hidrofobicity and swelling are necessary, we must transform them in the organoclay form. This is accomplished by the cation exchange reaction of the sodium smectitic clay water dispersion with quaternary ammonium salts. In this paper, it was used the smectitic clays (MMT-Na⁺) from Argentina with CEC of 120meq/100g and swelling in water close to 20mL. Its modification was made using five quaternary ammonium salts. We characterize both sodium smectitic clay and the organoclay by X-ray diffraction (XRD) providing that occurred a basal expansion at the MMT-Na⁺ for the five quaternary ammonium salts, Foster swelling and Infrared Spectra.

After the synthesis, was done extrusion the two biodegradable plastics with the aim to incorporate the organoclay in these polymers. For characterization the biodegradable polymers, the proper choice is the thermal analysis and the mechanical test. Such analysis was effectuated in to pure plastic and the polymers nanocomposite, to proven of the resistance to the high temperature and the increased the mechanical properties of the modified polymers when compared with the pure biodegradable plastics.

Keywords: Biodegradable polymers, organoclays, nanocomposites, mechanical and thermal properties.