

QUIMIOMETRIA APLICADA EM ANÁLISES TÉRMICAS DE CARGAS E NANOCARGAS

Hugo M. Tiggemann^{1*}, Tales S. Daitx¹, Fabricio Celso², Larissa N. Carli³, Raquel S. Mauler¹, Sônia M. B. Nachtigall¹

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS – hugomtiggemann@gmail.com*

2 - Universidade FEEVALE – Novo Hamburgo – RS

3 - Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul – RS

Resumo – Foram realizadas análises termogravimétricas de um conjunto de cargas, nanocargas e modificadores orgânicos usualmente empregados na preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos, onde as amostras analisadas foram obtidas comercialmente e também modificadas em laboratório. A Análise Termogravimétrica (TGA) permite acompanhar a variação de massa das amostras em função da temperatura, evidenciando processos de decomposição e evaporação. Utilizando ferramentas quimiométricas, tais como o HCA (análise por agrupamento hierárquico) e o PCA (análise de componente principal), foi possível organizar as cargas em grupos, em função de semelhanças entre as mesmas como, por exemplo, tipo de modificador orgânico presente. A análise de PCA mostrou que a técnica apresenta um grande potencial de aplicação, podendo ser mais explorada na indústria de polímeros e de outras *commodities*.

Palavras-chave: *Quimiometria; Análise termogravimétrica; Cargas; Nanocargas; Modificadores Orgânicos.*

Introdução

A adição de cargas inorgânicas a matrizes poliméricas pode reduzir o custo do material e melhorar algumas de suas propriedades mecânicas e térmicas, entre outras. O efeito das partículas inorgânicas nas propriedades mecânicas depende principalmente de sua forma, tamanho, concentração, presença e tamanho de agregados, características de superfície, além das propriedades intrínsecas da matriz. A dispersão da carga, o tipo de partícula e a interação partícula – matriz são, também, muito importantes [1]. Cargas de medidas micrométricas como talco, carbonato de cálcio e fibra de vidro, tem sido muito usadas. Nos últimos anos, uma carga que vem apresentando um interesse especial como reforço é a wollastonita [2]. Outras cargas inorgânicas que levam a uma grande melhoria nas propriedades das matrizes poliméricas, tais como na estabilidade térmica e desempenho mecânico, mesmo em baixo teor, são os aluminossilicatos, dispersos em escala nanométrica, tais como a montmorilonita e a haloisita, as quais apresentam estrutura em multicamadas e tubulares, respectivamente [3].

A análise de TGA permite acompanhar as variações de massa que ocorrem em uma amostra com a elevação da temperatura. Estas variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição, vaporização ou oxidação. A utilização da análise de TGA serve basicamente para obtenção de informações a respeito do perfil de decomposição térmica das cargas e nanocargas.

Quimiometria é a área da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar condições ótimas de medidas e experimentos, além de extrair o máximo de informações de dados químicos. Na área da química e da indústria os sistemas multivariados têm cada vez mais importância, pois permitem a avaliação de muitas variáveis simultaneamente, considerando um sistema químico, um processo ou um produto qualquer [4]. Na técnica de Agrupamento Hierárquico (HCA), as amostras podem ser agrupadas por similaridade com o uso de diagramas bidimensionais denominados de dendogramas. A técnica de Análise por Componente Principal (PCA) permite classificar e agrupar amostras similares através do uso de gráficos bidimensionais ou tridimensionais contendo informações estatísticas. Esses métodos têm recebido recentemente grande destaque na área de ciência de alimentos e de combustíveis [5].

No presente trabalho, pretende-se classificar e agrupar amostras de cargas e nanocargas utilizadas na preparação de compósitos poliméricos a partir de dados de análise termogravimétrica tratados estatisticamente.

Parte Experimental

As análises foram feitas em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo QA 50, em atmosfera inerte de N₂ a uma vazão de 50 mL.min⁻¹ e realizadas no intervalo de temperatura de 20°C a 700°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. A quantidade de amostra utilizada foi de 10 mg a 15 mg. Foram feitas 42 análises, algumas amostras repetidas variando o operador.

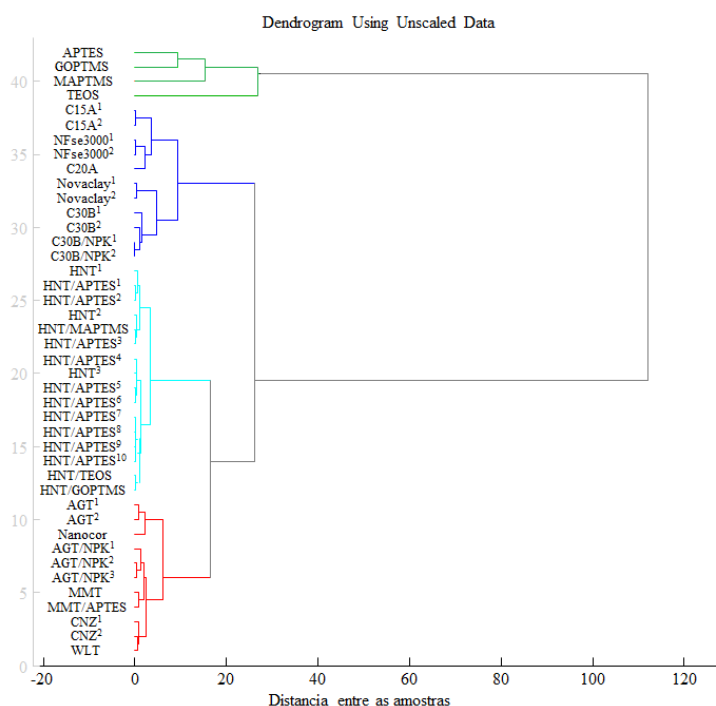
Para o estudo foram utilizadas as curvas de derivada da variação da massa com a temperatura (curvas DTG). A análise quimiométrica foi feita utilizando o pacote PLS Toolbox v.6.2 acoplado ao software MatLab. A nomenclatura utilizada e os tipos de amostras estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Nome das amostras, tipo de material e de modificadores utilizados.

| Amostra | Material | Tipo de Modificador |
|---------------|-------------------|------------------------------------|
| APTES | Organosilano | 3-aminopropiltriétoxissilano |
| MAPTMS | Organosilano | 3-metilaminopropiltrimetoxissilano |
| GOPTMS | Organosilano | 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano |
| TEOS | Organosilano | octiltriétoxissilano |
| HNT | Haloisita | - |
| MMT | Montmorilonita | - |
| Nanocor | Montmorilonita | - |
| AGT | Bentonita | - |
| CNZ | Cinzas vulcânicas | - |
| WLT | Wollastonita | - |
| C15A | Montmorilonita | Sal de amônio quaternário |
| C20A | Montmorilonita | Sal de amônio quaternário |
| C30B | Montmorilonita | Sal de amônio quaternário |
| Nanofilse3000 | Bentonita | Sal de amônio quaternário |
| Novaclay | Montmorilonita | Orgânico sem sal de amônio |
| HNT/APTES | Haloisita | 3-aminopropiltriétoxissilano |
| HNT/MAPTMS | Haloisita | 3-metilaminopropiltrimetoxissilano |
| HNT/GOPTMS | Haloisita | 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano |
| HNT/TEOS | Haloisita | octiltriétoxissilano |
| MMT/APTES | Montmorilonita | 3-aminopropiltriétoxissilano |
| AGT/NPK | Bentonita | Sais de N, P e K |

Resultados e Discussão

Primeiramente foi utilizada análise por agrupamento hierárquico (HCA) com o objetivo de avaliar o grau de similaridade entre as cargas. O dendograma é uma representação gráfica dos resultados estatísticos. Neste estudo, o dendograma representa a avaliação estatística dos dados presentes nas curvas DTG das diferentes amostras, desde a mais baixa até a mais alta temperatura, incluindo todas as etapas de perdas de massa ocorridas durante a análise. No dendograma representado na Figura 1 as amostras ficaram organizadas em ordem decrescente de teor de agente de modificação orgânico. No eixo x são mostradas as distâncias entre os grupos que foram formados. Quanto menores estas distâncias, mais similares entre si são as amostras.

**Figura 1** – Análise de HCA representada por um dendograma.

É possível observar na Figura 1 que as amostras se agrupam em quatro grupos distintos. O primeiro grupo, de cor verde, engloba os modificadores orgânicos puros, que apresentam maior perda de massa, por possuírem maior teor de material orgânico. No segundo grupo, de cor azul, ficaram as montmorilonitas industriais modificadas. No terceiro grupo, de cor azul clara, ficaram as haloisitas, que provavelmente apresentam menor teor de modificador que as montmorilonitas. No quarto e último grupo ficaram as cargas sem modificador orgânico, como as bentonitas (AGT), as montmorilonitas (MMT e Nanocor), as cinzas vulcânicas (CNZ) e a wollastonita (WLT). Esta última (WLT) só se degrada acima de 700°C, onde acontece a calcinação dos carbonatos de cálcio presentes [6].

A Análise por Componentes Principais (PCA) foi feita em duas etapas. Na primeira análise foram utilizados 3 componentes principais, que juntos somavam aproximadamente 95% de toda a informação contida nas amostras. Porém, é possível verificar pelo gráfico da Figura 2 que os organosilanos se destacaram, fato que resultou em uma aglomeração das demais cargas, dificultando a análise.

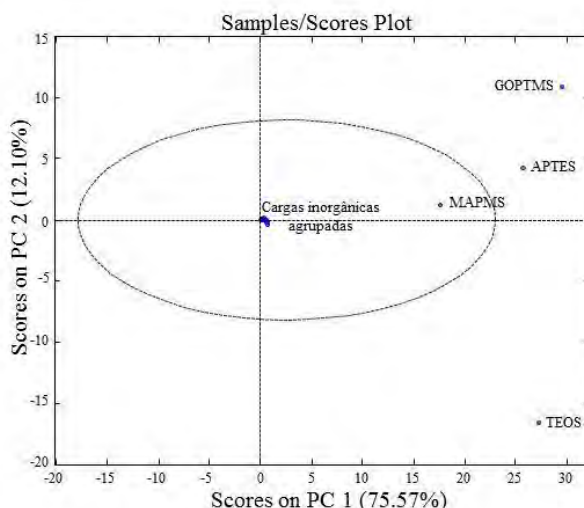


Figura 2 – Análise de PCA englobando as cargas e os organosilanos (Componentes PC1 e PC2).

Na segunda análise de PCA foram retirados os modificadores à base de organosilanos, o que resultou em uma análise mais limpa, melhorando a separação em grupos. Também foram utilizados 3 componentes principais, somando 93% de toda informação. Apesar de ter baixado o percentual de informação de 95% para 93% houve uma melhor distribuição dos pontos relativos às cargas, permitindo melhorar a análise, conforme mostrado na Figura 3.

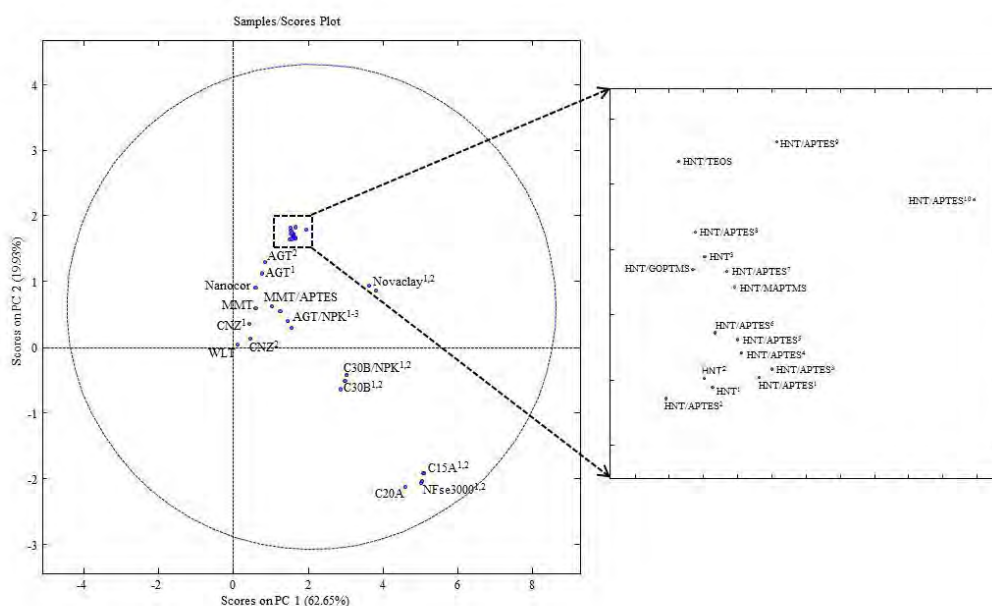


Figura 3 – Análise de PCA englobando somente as cargas (Componentes PC1 e PC2).

Na Figura 3 pode-se observar que houve uma mudança nos grupos obtidos anteriormente pelas análises de HCA. Agora, as argilas montmorilonita estão separadas pelo tipo de modificador orgânico. Por exemplo, a argila

Novaclay, que tem um modificador orgânico sem sal de amônio quaternário, aparece separada das argilas Cloisite C30B, que contém sal de amônio quaternário. Por outro lado, as argilas C15A, C20A e NFse3000 estão próximas, pois todas contêm o mesmo tipo de modificador orgânico. Uma distribuição semelhante foi observada para as bentonitas e as haloisitas.

Considerando o componente PC3, o gráfico em três dimensões permite observar algumas diferenças que não são vistas nos gráficos em duas dimensões. Embora o componente 3 (PC3) represente somente 10% das informações, é possível verificar na Figura 4 diferentes alturas correspondentes a diferentes contribuições desse componente nas respostas. Assim, por exemplo, as amostras AGT/NPK, que tem diferentes teores do mesmo modificador, aparecem separadamente no gráfico da Figura 4. Ainda, percebe-se que a amostra de wollastonita (WLT) é muito diferente das demais.

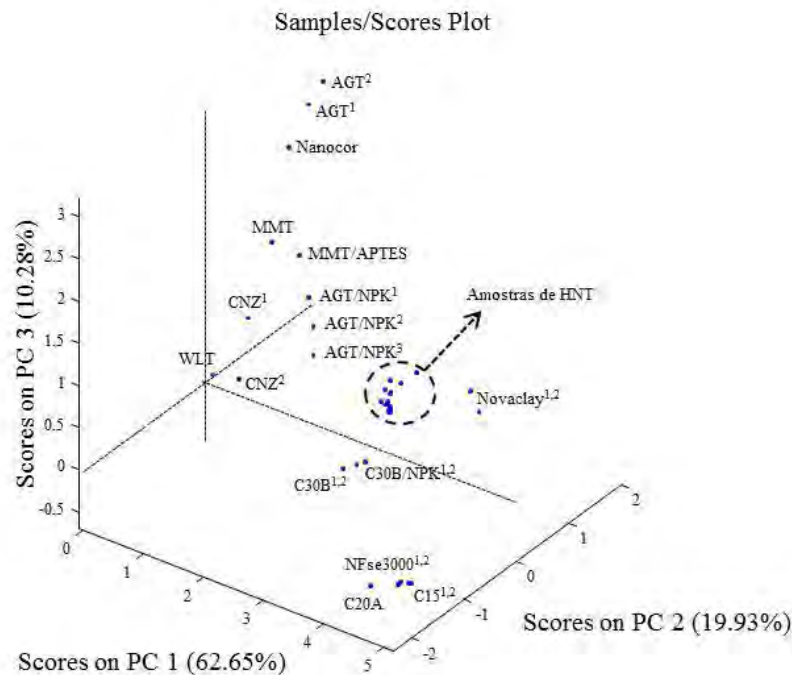


Figura 4 – Análise de PCA englobando somente as cargas (Componentes PC1, PC2 e PC3)

Conclusão

As ferramentas quimiométricas se mostraram eficazes ao permitir o agrupamento dos materiais de acordo com o tipo de carga, o tipo e teor de modificador orgânico. A técnica de HCA dá uma boa ideia da similaridade entre as cargas, ordenando-as em grupos conforme o tipo de carga, em ordem decrescente do teor de modificador orgânico presente.

O PCA melhora a análise, permitindo a obtenção de subgrupos em que é possível distinguir os diferentes modificadores presentes. Esses resultados mostram que essas técnicas quimiométricas possuem um grande potencial de aplicação na indústria, especialmente na indústria dos compósitos poliméricos.

Agradecimentos

Agradecimento a CAPES, CNPQ, UFRGS e especialmente ao Prof. Dr. Marco Flores Ferrão.

Referências

1. Mae, H., M. Omiya, and K. Kishimoto; *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110, 1145-1157.
2. Švab, I., et al.; *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47, 1873-1880.
3. a t , , et al.; *Macromolecules*, 2009, 43, 448-453.
4. Morago, M., et al.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, 23, 727-736.
5. Morago, M., et al.; *Brazilian Journal of Food Technology*, 1999, 2, 73-79.
6. Dana, J.D.H., *Manual de Mineralogia*; Editora Livros Técnicos e Científicos: 1986.