

MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DE DIFERENTES NANOPARTÍCULAS PARA APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS DE PHBV

Tales S. Daitx¹, Larissa N. Carli², Janaina S. Crespo², Raquel S. Mauler^{1*}

¹Instituto de Química – UFRGS – RS (raquel.mauler@ufrgs.br)

²Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UCS – RS (lncarli@ucs.br)

Resumo – O objetivo do trabalho é estudar a influência da interação de diferentes nanopartículas modificadas com o PHBV e relacioná-las com as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos, avaliando os diferentes grupamentos reativos existentes e suas interações com a matriz polimérica. Os nanocompósitos foram preparados por mistura do estado fundido em extrusora dupla rosca utilizando 3% em massa de nanopartículas e foram caracterizados quanto à morfologia e propriedades térmicas e mecânicas. A adição de haloisita natural (HNT) promoveu uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos, enquanto que com a adição de HNT modificada (m-HNT), as propriedades foram iguais ou inferiores à matriz. Em relação à montmorilonita, pode-se observar que os nanocompósitos, tanto com a natural (MMT) quanto com a modificada (m-MMT), apresentaram ganho significativo nas propriedades mecânicas da matriz. A melhor interação polímero/m-MMT também proporcionou uma melhor estabilidade térmica.

Palavras-chave: *Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis; Haloisita; Montmorilonita; Modificação orgânica; Propriedades.*

Introdução

O poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) é atualmente um dos polímeros que tem atraído a atenção de pesquisadores e indústria devido sua origem natural, biodegradabilidade, biocompatibilidade e termoplaticidade. Porém, a baixa estabilidade térmica e fragilidade têm dificultado sua aplicação em grande escala [1]. Uma alternativa para superar suas deficiências é a incorporação de nanopartículas, as quais podem promover uma melhoria de suas propriedades com baixos teores de carga, através da forte interação interfacial com a matriz polimérica [2].

Diversas nanopartículas vem sendo utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, e dentre essas as argilas são amplamente aplicadas. A argila montmorilonita (MMT) – um tipo de aluminossilicato de forma lamelar com espessura de cerca de 1nm, e dimensões laterais de 30 nm a diversos μm [3] – e a haloisita (HNT) – um tipo de aluminossilicato de forma tubular com diâmetro interno variando de 10 a 150 nm e comprimento dos tubos na faixa de 500 a 1500 nm [4] – foram utilizadas devido as suas propriedades diferenciadas.

A compatibilidade química entre a argila e a matriz polimérica tem um papel importante na morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos [5]. Visando melhorar a interação das argilas com o PHBV, neste trabalho foram realizadas modificações orgânicas utilizando um aminosilano – (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES). O objetivo do presente trabalho é a avaliação da utilização de argilas – naturais e modificadas organicamente – na preparação de nanocompósitos de PHBV, na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas finais. Também foi avaliado o efeito das diferentes interações das argilas modificadas nas propriedades finais do material obtido.

Parte Experimental

Materiais

O PHBV utilizado neste trabalho foi fornecido por Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltd. (ENMAT Y 1000). A HNT e o aminosilano utilizado na modificação das argilas (APTES) foram fornecidos por Sigma-Aldrich. A MMT natural (Cloisite[®] Na⁺) foi fornecida por Southern Clay Products

Modificação e caracterização das argilas

A modificação da HNT foi realizada adicionando-se 30 g de argila em 120 mL de uma solução de etanol 96%, contendo uma proporção de 1:0,2 m:v HNT/APTES. A modificação da MMT foi realizada adicionando-se 30 g de argila em 120 mL de uma solução de etanol 96% acidificada com ácido acético glacial (pH = 3), contendo uma proporção de 1:0,2 m:v MMT/APTES. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no modo de reflectância difusa (DRIFT), em um equipamento Bruker Alpha E. Os espectros foram obtidos em 128 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 450 cm^{-1} .

Processamento dos nanocompósitos

Todos os materiais utilizados foram previamente secos em estufa a vácuo a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas. Os nanocompósitos com 3% em massa de argila foram obtidos em uma extrusora dupla rosca (Haake H-25 Rheomix PTW 16/25, L/D 25), a 80 rpm, na faixa de temperatura de 150 - $165\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os nanocompósitos foram obtidos por moldagem por

injeção em uma injetora Battenfeld Plus 350/075, conforme ASTM D 638-08. A temperatura do cilindro foi mantida em 165-170 °C e do molde em 80 °C. Para comparação, o PHBV puro foi processado e analisado nas mesmas condições.

Caracterização dos nanocompósitos

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio JEOL JEM-1200 Ex II, operando a uma voltagem de 80 kV. As amostras ultrafinas (70 nm) foram cortadas com uma navalha de diamante em condições criogênicas a -80 °C em um ultramicrotomo RMC Power Tome XL.

A cristalização dos nanocompósitos foi avaliada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), em um equipamento TA Instruments DSC 2010. As amostras foram analisadas de 30 a 200 °C a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas no primeiro ciclo de resfriamento e no segundo aquecimento, e o grau de cristalinidade foi determinado utilizando $\Delta H_m^0 = 146 \text{ J g}^{-1}$ [6]. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi analisada por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TA Instruments QA 50. As amostras foram aquecidas de 25 a 700 °C a 20 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.

As propriedades mecânicas foram determinadas por ensaio de resistência à tração e impacto Izod. Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento EMIC DL 10000, com uma velocidade de separação das garras de 5 mm min⁻¹ e corpos de prova tipo I, conforme norma ASTM D 638-08. Os ensaios de impacto Izod foram realizados em um equipamento Ceast 6545 a 23 °C, conforme norma ASTM D 256-06a. Para cada ensaio foram utilizados cinco corpos de prova, e a média e o desvio padrão foram calculados.

Resultados e Discussão

Modificação das argilas

A Fig. 1 apresenta os espectros de FTIR-DRIFT das amostras de HNT e MMT. O espectro da amostra m-HNT (Fig. 1a) indica o aparecimento de novos picos de absorção em 1540 cm⁻¹, associado à deformação angular do NH₂, e picos de absorção em 2950 e na faixa de 1490-1390 cm⁻¹, associados aos estiramentos e deformações angulares do grupo CH₂, indicando a modificação [7]. Os picos na faixa de 880 cm⁻¹, indicativos das novas ligações Si-O-Si formadas, e o alargamento na faixa de 930 cm⁻¹, mostram que ocorreu reação das hidroxilas internas e da superfície da HNT com o aminosilano, indicando que os sítios substituídos localizam-se no interior e nas bordas dos nanotubos [8].

O espectro da amostra m-MMT (Fig. 1b) indicou o aparecimento de novos picos de absorção em 1525 cm⁻¹, região associada à deformação angular do NH₂. Foram observados também novos picos em 1200 e na faixa de 670-630 cm⁻¹, que podem estar relacionados com os novos grupamentos R-Si-OH [8]. Devido à estrutura lamelar da MMT, existe a possibilidade do aminosilano ficar confinado entre as lamelas da argila, conforme já demonstrado na análise de XRD, assim dificultando a definição dos picos na análise de FTIR-DRIFT.

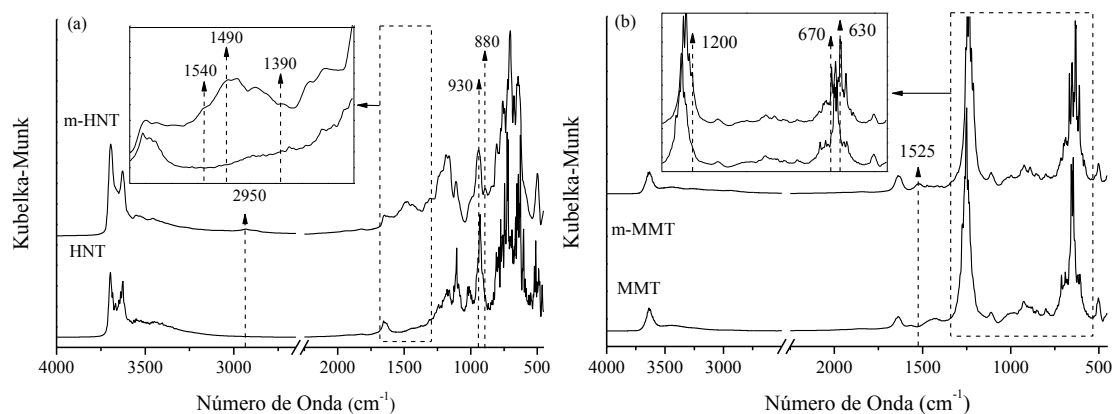


Figura 1 – Espectro de FTIR-DRIFT das amostras (a) HNT e m-HNT e (b) MMT e m-MMT.

Morfologia

A Fig. 2 apresenta as imagens de TEM dos nanocompósitos PHBV/HNT e PHBV/MMT. As imagens de TEM evidenciam a formação de nanocompósitos, com a HNT distribuída em escala nanométrica, independentemente do tipo de tratamento (Fig. 2a/b). Também, é observada a presença de pequenos aglomerados, porém bem distribuídos em toda a matriz. A dispersão das nanopartículas foi mais efetiva nas amostras contendo HNT natural, nas quais aparecem distribuídas, predominantemente, de forma desordenada e individual na matriz, indicando uma melhor interação. A Fig. 2c/d apresenta as imagens dos nanocompósitos PHBV/MMT. Em ambos os casos a dispersão da nanopartícula na matriz não ocorre de maneira homogênea. Também é possível observar uma maior presença de aglomerados na amostra com m-MMT, em função de uma possível oligomerização do aminosilano durante o processo de modificação.

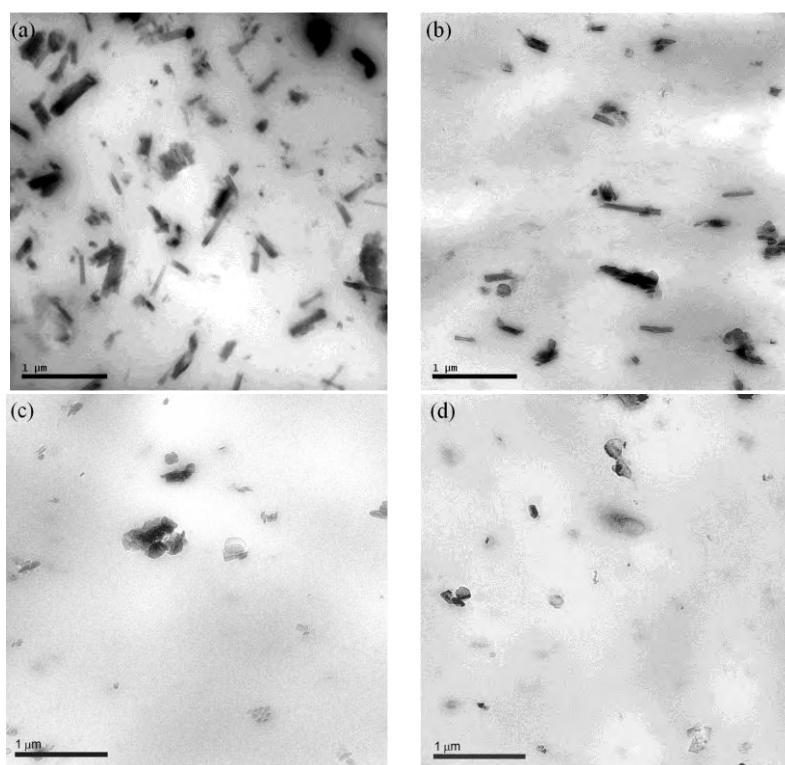


Figura 2 – Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT, (b) m-HNT, (c) MMT e (d) m-MMT.

Propriedades térmicas

A Tabela 1 apresenta os resultados de DSC e TGA dos nanocompósitos obtidos. Tanto a HNT quanto a MMT não apresentaram efeito nucleante para a cristalização do PHBV, independente da modificação, uma vez que não houve aumento nos valores da temperatura de cristalização (T_c) nos nanocompósitos.

Tabela 1 – Resultados de DSC e TGA dos nanocompósitos de PHBV com HNT e MMT, não modificadas e modificadas com APTES.

Sistema	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_p (°C)	Resíduo ^a (%)
PHBV	122	169	66	295	325	0,7
3% HNT	123	172	66	303	327	4,4
3% m-HNT	121	164	61	275	307	3,6
3% MMT	122	167	58	297	324	7,8
3% m-MMT	122	171	60	302	333	4,7

^a determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

Em relação à fusão, os nanocompósitos apresentaram comportamentos distintos. Os nanocompósitos PHBV/HNT modificada apresentaram menores valores de T_m , com o aparecimento de um ombro no pico de fusão. Tal comportamento, juntamente com a redução nos valores de X_c , indica a formação de cristais menores e/ou menos perfeitos, provavelmente devido à influência do modificador orgânico no processo de degradação do polímero durante o processamento. Quanto aos nanocompósitos PHBV/MMT houve uma redução na T_m , enquanto que nos nanocompósitos PHBV/m-MMT estes valores foram superiores comparados ao polímero puro. Em ambos os casos, o grau de cristalinidade dos nanocompósitos foi inferior ao do polímero puro. Pode-se afirmar que as nanopartículas de MMT (tanto modificadas quanto não modificadas) tenham interferido no processo, dificultando a organização das lamelas e, conseqüentemente, a formação dos cristais.

Em relação à estabilidade térmica, os resultados indicaram uma diminuição nas temperaturas características de degradação dos nanocompósitos obtidos. A adição de m-HNT reduziu a temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) em até 20°C, e a temperatura de máxima degradação (T_p) em 18°C. É possível que o aminosilano oligomerizado junto à superfície da HNT tenha dificultado a dispersão dos nanotubos, diminuindo assim sua interação com a matriz polimérica, resultando numa menor estabilidade térmica. Os nanocompósitos PHBV/MMT não apresentaram variação nos valores característicos de decomposição, comparados ao polímero puro. Por outro lado, os nanocompósitos PHBV/m-MMT apresentaram um aumento de 8 °C na temperatura de degradação (T_p) em relação ao polímero puro. Este comportamento pode ser atribuído à maior afinidade entre a argila modificada e a matriz de PHBV.

Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta os resultados mecânicos dos nanocompósitos obtidos. Embora alguns estudos indiquem melhorias significativas nas propriedades de nanocompósitos utilizando nanopartículas modificadas com organossilanos [8, 9], no presente trabalho observou-se que a adição de m-HNT na matriz de PHBV não influenciou significativamente as propriedades de tração dos nanocompósitos obtidos. Além disso, ocorreu uma redução significativa na propriedade de resistência ao impacto. Diferentemente dos resultados obtidos com a adição de m-HNT, a incorporação de m-MMT mostrou uma melhoria nas propriedades de alongamento na ruptura e de resistência ao impacto dos nanocompósitos obtidos.

Tabela 2 – Resultado dos testes mecânicos para os nanocompósitos de PHBV com HNT e MMT, não modificadas e modificadas com APTES.

Sistema	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)	Resistência ao impacto ($J m^{-1}$)
PHBV	1,7 ± 0,1	4583 ± 431	20 ± 1
3% HNT	3,9 ± 0,4	5061 ± 710	21 ± 1
3% m-HNT	2,4 ± 0,7	3494 ± 215	11 ± 2
3% MMT	4,6 ± 0,4	4211 ± 231	21 ± 1
3% m-MMT	5,0 ± 0,3	3487 ± 210	21 ± 1

Uma possível causa para essa diferença de propriedades entre as duas argilas modificadas é o fato da distribuição do grupamento orgânico na estrutura das argilas. Na HNT, o grupamento está presente nas extremidades dos nanotubos, ligado através do grupamento Si-OH do aminosilano hidrolisado com a hidroxila estrutural da HNT, deixando assim o grupo amino disponível para interação com a carbonila estrutural do PHBV, alterando sua estrutura. Já na MMT, além da possível distribuição periférica do aminosilano, também ocorreu uma intercalação do mesmo entre as folhas da argila, protegendo a porção amino e deixando disponível para interação com a matriz o grupamento Si-OH. A interação que ocorre entre esse grupo e a carbonila pode ser uma ligação de hidrogênio, a qual apenas aumenta a interação entre a carga e a matriz, sem modificar sua estrutura.

Conclusão

A modificação orgânica de diferentes nanopartículas ocorreu utilizando-se um aminosilano, na tentativa de proporcionar uma maior interação da nanopartícula com a matriz polimérica. Enquanto a adição de HNT promoveu um aumento nas propriedades mecânicas do PHBV, o uso de m-HNT não apresentou efeito de reforço esperado quando comparada com as propriedades da matriz. Além disso, a adição de m-HNT contribuiu para um aumento da sensibilidade térmica do material. Já quando os resultados da adição de MMT são analisados, pode-se observar que tanto a MMT quanto a m-MMT apresentaram ganho significativo nas propriedades de alongamento e impacto quando comparados com as propriedades da matriz. A melhor interação da m-MMT também proporcionou um aumento nas temperaturas características de degradação do polímero, melhorando a sua estabilidade térmica. A diferença entre as propriedades obtidas pode ser atribuída à diferente interação das argilas modificadas com a matriz polimérica. Enquanto na HNT modificada os grupamentos amino se encontram na periferia da argila e interagem com a carbonila estrutural do polímero, na MMT modificada esses grupamentos se encontram entre as lamelas das argilas e assim a interação entre a argila e a matriz não ocorre de forma destrutiva.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à Secretaria da Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (SCT), Pronex (FAPERGS) e CNPq pelas bolsas e apoio financeiro.

Referências

- [1] P. Bordes; E. Pollet; L. Avérous *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 125.
- [2] F. Bertini; M. Canetti; G. Audisio; G. Costa; L. Falqui *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 600.
- [3] S. Pavlidou; C.D. Papaspyrides *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 1119.
- [4] E. Joussein; S. Petit; J. Churchman; B. Theng; D. Righi; B. Delvaux *Clay Minerals*, 2005, 40, 383.
- [5] D. Homminga; B. Goderis; S. Hoffman; H. Reynaers; G. Groeninckx *Polymer* 2005, 46, 994.
- [6] S. Gogolewski; M. Jovanovic; S.M. Perren; J.G. Dillon; M.K. Hughes *Polym. Degrad. Stab.* 1993, 40, 313.
- [7] P. Yuan; P.D. Southon; Z. Liu; M.E.R. Green; J.M. Hook; S.J. Antill; C.J. Kepert *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 15742.
- [8] P. Pasbakhsh; H. Ismail; F.M.N. Ahmad; B.A. Abu *Appl. Clay Sci.*, 2010, 48, 405.
- [9] H. Chen; M. Zheng; H. Sun; Q. Jia *Mater. Sci. Eng. A* 2007, 445, 725.