

NANO ADITIVAÇÃO DO P3(HB-co-8%HV)¹

Emilene Pimentel Silva²
Rubén Jesus Sánchez Rodríguez³
Djalma Souza⁴

Resumo

Filmes preparados com argila montmorilonita (MMT) modificada e o Poli 3-(Hidroxi-butirato-co-8% Hidroxivalerato) foram formulados pela técnica de "casting" e caracterizados por difração de raio x, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA). As análises com estas técnicas indicaram a formação de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliadas e intercaladas.

Palavras-chave: Montmorilonita; Poli 3-(Poli3-(Hidroxi-butirato-co-8% Hidroxivalerato); Nanocargas.

THE NANO ADDITIVES P3(HB-co-8%HV)

Abstract

Films prepared with montmorillonite clay (MMT) and modified poly 3 - (hydroxybutyrate-co-8%hydroxyvalerate) were formulated by the technique of "casting" and characterized by x-ray diffraction, electron microscopy of transmission (TEM) and atomic force microscopy (MFA). Analyses with these techniques indicated the formation of nanocomposites with partially exfoliated and intercalated structures.

Keywords: Montmorillonite; Poly 3 - (Poli3-(hydroxybutyrate-co-8% hydroxyvalerate); Nanocargas.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda em Engenharia e Ciências dos Materiais, PPGECM/CCT/UENF
emilene_pimentel@hotmail.com

³ Ciências Químicas. D.Sc., Professor Titular, LAMAV/CCT/UENF

⁴ Engenharia de Materiais. D.Sc., LAMAV/CCT/UENF

1 INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas têm gerado grande atenção devido a sua lenta degradação e seu crescente descarte no meio ambiente.⁽¹⁾

Na busca de soluções mais efetivas para o problema ambiental, nos últimos anos algumas áreas de pesquisa têm voltado sua atenção para tornar viável a substituição de polímeros não biodegradáveis, por polímeros biodegradáveis na fabricação de embalagens.

Dentre estes o poli (3hidroxibutirato-co-8%hidroxivalerato), P3(HB-co-8%HV), ocupa um lugar relevante, pois quando comparado com outros polímeros apresenta vantagem de se decompor depois de descartado, sem causar danos ao meio ambiente.

O P3(HB-co-8%HV) apresenta algumas limitações a sua utilização em larga escala devido ao custo elevado de produção, em comparação aos polímeros sintéticos convencionais.⁽²⁾

Neste trabalho buscou-se o desenvolvimento de um filme de poli (3hidroxibutirato-co-8%-hidroxivalerato) aditivado com uma nanocarga para se investigar a influência desta no desempenho do produto final.

A adição de pequenas quantidades de cargas inorgânicas, como a argila montmorilonita (MMT), tem originado melhorias significativas nas propriedades do polímero base, tornando-o um material com melhores propriedades mecânicas, térmicas, inflamabilidade, químicas, menores permeabilidade a gás e maior estabilidade dimensional, quando a dispersão a nível nanométrico é alcançada entre os componentes.⁽³⁾

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar o efeito da nano aditivação no filme de P3(HB-co-8%HV) utilizando a técnica de difração de raios x, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi preparado quatro soluções de P3(HB-co-8%HV)/clorofórmio individual na relação massa/volume de 0,36/100 em refluxo a 68°C por 18 horas. Após esse tempo foi adicionada a cada solução as concentrações em massa de organo montmorilonita de 1%, 2% e 3% m/m deixando as soluções por mais quatro horas em refluxo. As disperções preparadas a partir das soluções foram despejada em placas petri e deixadas em temperatura ambiente por 48 horas para a evaporação do solvente *casting*.

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, equipado com raios-x de Cu K α ($\lambda = 0,1540$ nm). O padrão de difração dos materiais estudados foram obtidos na faixa de ângulo de difração $2\theta = 2 - 30$.

Análise de MET foi feita com 100 Jeol-CX, a 80 kV. As amostras foram cortadas (aproximadamente 50 nm de espessura) em micrótomo crio-ultra (LEICA UST).

As imagens de superfície dos filmes foram obtidas em um Multimode Nanoscope III scanning probe microscope Veeco Instruments. As condições experimentais utilizadas foram atmosfera e temperatura ambiente, modo de interação entre amostra e sonda de contato intermitente, resolução de 256x256 linhas e scanner AS-12 ("E") de área de varredura de 20 x 20 μm e faixa vertical de 2,5 μm . Cantilever de fósforo dopado com silício com frequência de

ressonância de 235-295 KHz e constante de mola de 20 a 80 N/m foram utilizados como sonda para obtenção da imagens. A frequência de varredura de 1 Hz.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-x da nano argila e dos filmes de P3(HB-co-8%HV) e P3(HB-co-8%HV)/NM.

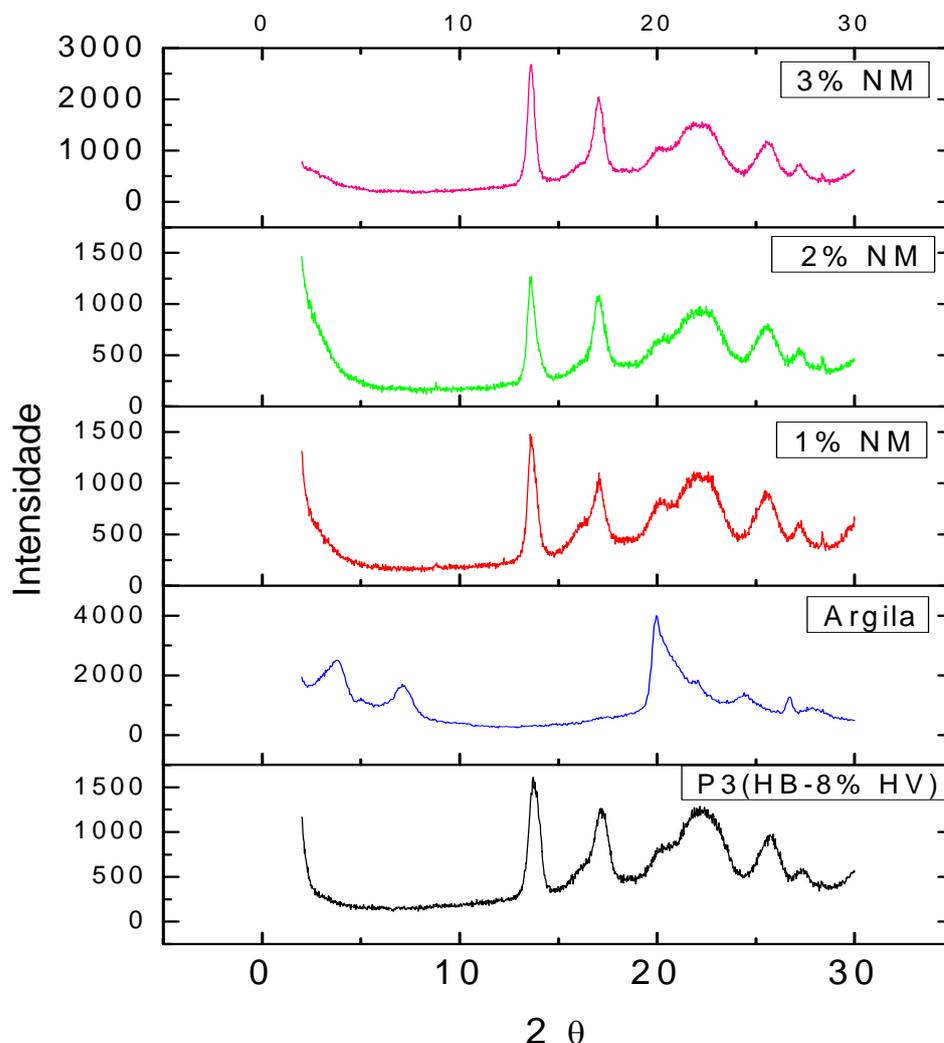


Figura 1 – Difratogramas de difração de raios x do filme de P(HB-8%HV), da nano argila e dos filmes de P(HB-8%HV)-1%NM, P(HB-8%HV)-2%NM e P(HB-8%HV)-3%NM.

No difratograma de raios-x (Figura 1) relativos a nano aditivação de 1%NM, 2%NM e 3%NM não se observam pico característico da argila ($2\theta = 3,8^\circ$), o que sugere a ocorrência de intercalação do polímero na argila ou até mesmo a esfoliação da argila na matriz polimérica. Observa-se a diminuição da distância entre as lamelas da argila, o que pode ser atribuído à intercalação do P(HB-co-8%HV) nas lamelas da argila, característico de uma morfologia esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.

Na Figura 2, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para as amostras dos filmes com 1%, 2% e 3% de nano argila observa-se que as lamelas da argila encontram-se separadas por distâncias irregulares, o

que indica a esfoliação da argila; e que as lamelas da argila encontram-se dispostas no mesmo sentido com um grau de ordenamento.

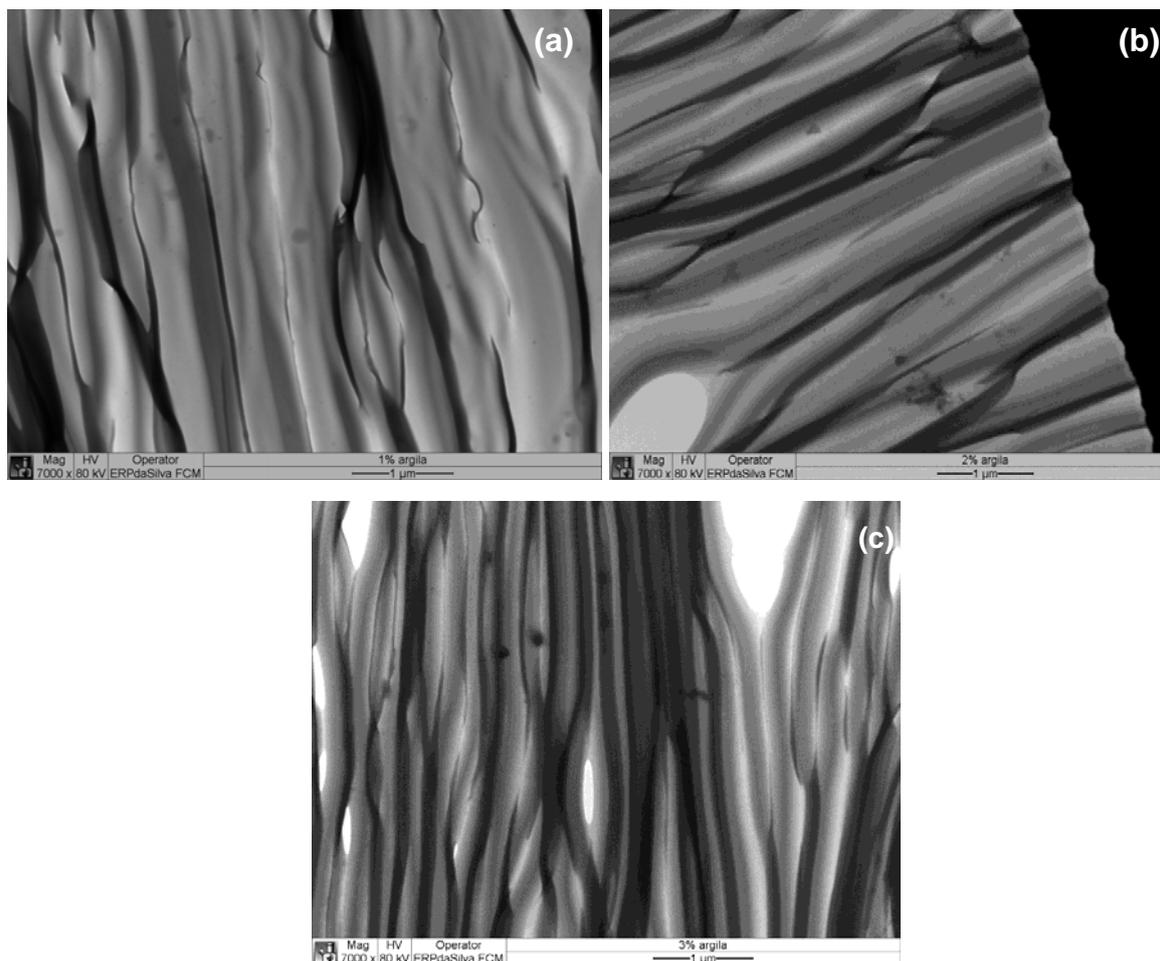


Figura 2 – Micrografia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a) P3(HB-8%HV)-1%NM, (b) P3(HB-8%HV)-2%NM, (c) P3(HB-8%HV)-3%NM, com aumento de 7000X.

Na micrografia do nanocompósito P3(HB-8%HV)-3%NM (Figura 2c), que possui uma carga de argila maior que dos outros nanocompósitos (Figuras 2a e b), é observada uma maior quantidade de lamelas de argilas. Em decorrência disso, as lamelas encontram-se menos distanciadas formando tactóides.

Comparando os resultados obtidos por DRX e MET observa-se que os nanocompósitos não apresentam pico de difração na faixa 2θ entre 5° a 2° (Figura 1), o que sugere que as folhas estão dispersas aleatoriamente na matriz polimérica. No entanto, a imagem de MET mostra que os nanocompósitos têm uma morfologia mista, com regiões esfoliadas e intercaladas que é melhor visualizado na Figura 2.

Observou-se que quanto maior a proporção de argila (Figura 2 c) maior foi à proporção de finas partículas insolúveis, ou seja, o acréscimo dessa argila nos filmes de P3(HB-8%HV) resultou na formação de uma microestrutura heterogênea (tactóide) com a presença de pequenas quantidades de partículas dispersas na matriz e a grande maioria de não dispersas. Isso é uma característica de formação de tactóides onde há pouca interação com a matriz⁴.

Na Figura 3 são mostradas as imagens obtidas por AFM no modo topografia da superfície dos nanocompósitos. Nota-se que a presença da argila modifica a

morfologia da fase matriz, essa passa de uma estrutura menos rugosa para uma estrutura com maior rugosidade (Figura 3).

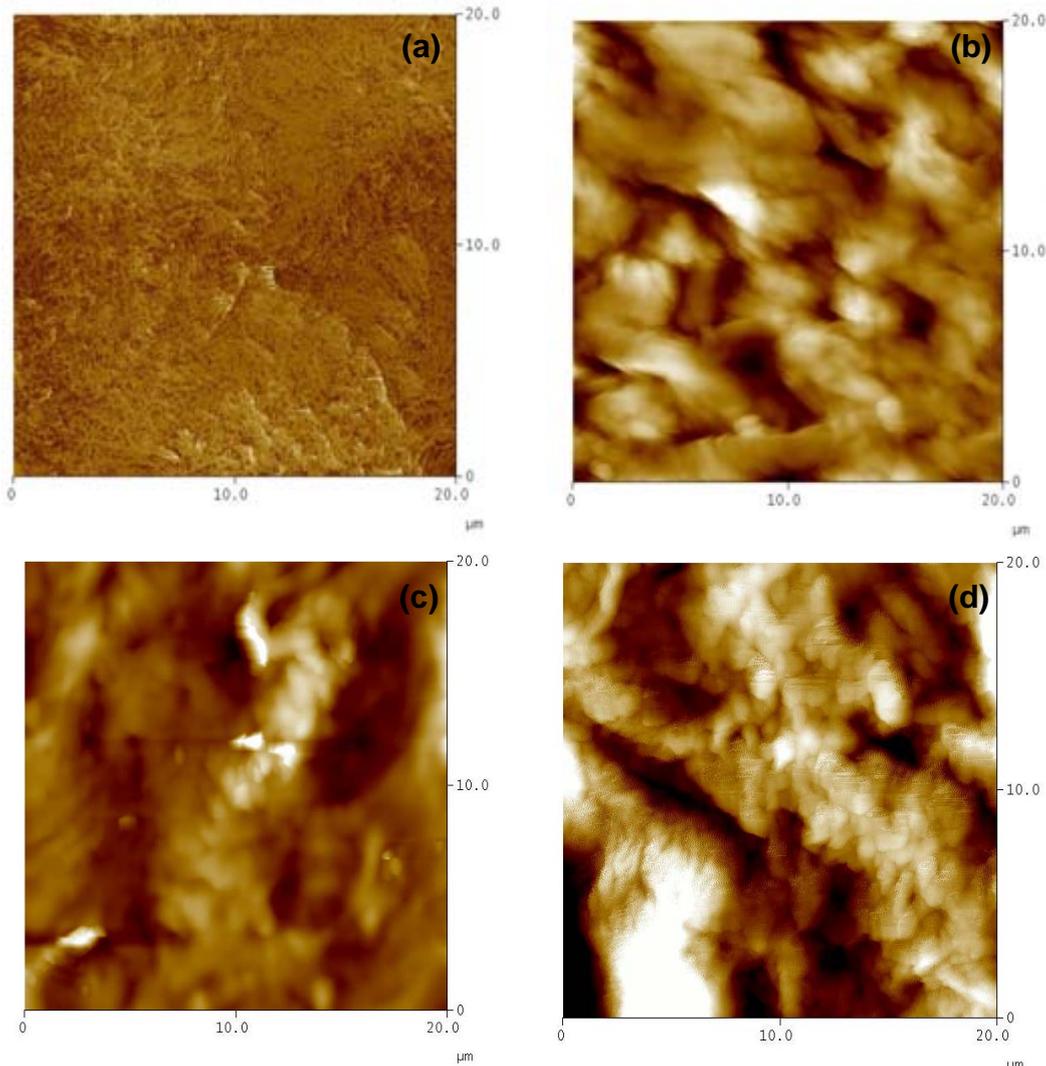


Figura 3 – Imagens de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-8%HV) (b)P3(HB-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-8%HV)-3%NM.

Nas imagens de contraste de fase (Figura 4) foi escolhido o ângulo de fase de -90° entre a amplitude aplicada ao porta-amostra e a amplitude de saída para o fotodetector. Assim os domínios mais claros correspondem às regiões mais macias que os domínios mais escuros. A escala ao lado direito das imagens de contraste de fase representa a leitura de voltagem na saída do sinal para o fotodetector. Isso significa que leituras de menor voltagem indicam o adiantamento do sinal sobre regiões mais duras da amostra. A imagem de contraste de fase está apresentada de forma tridimensional.

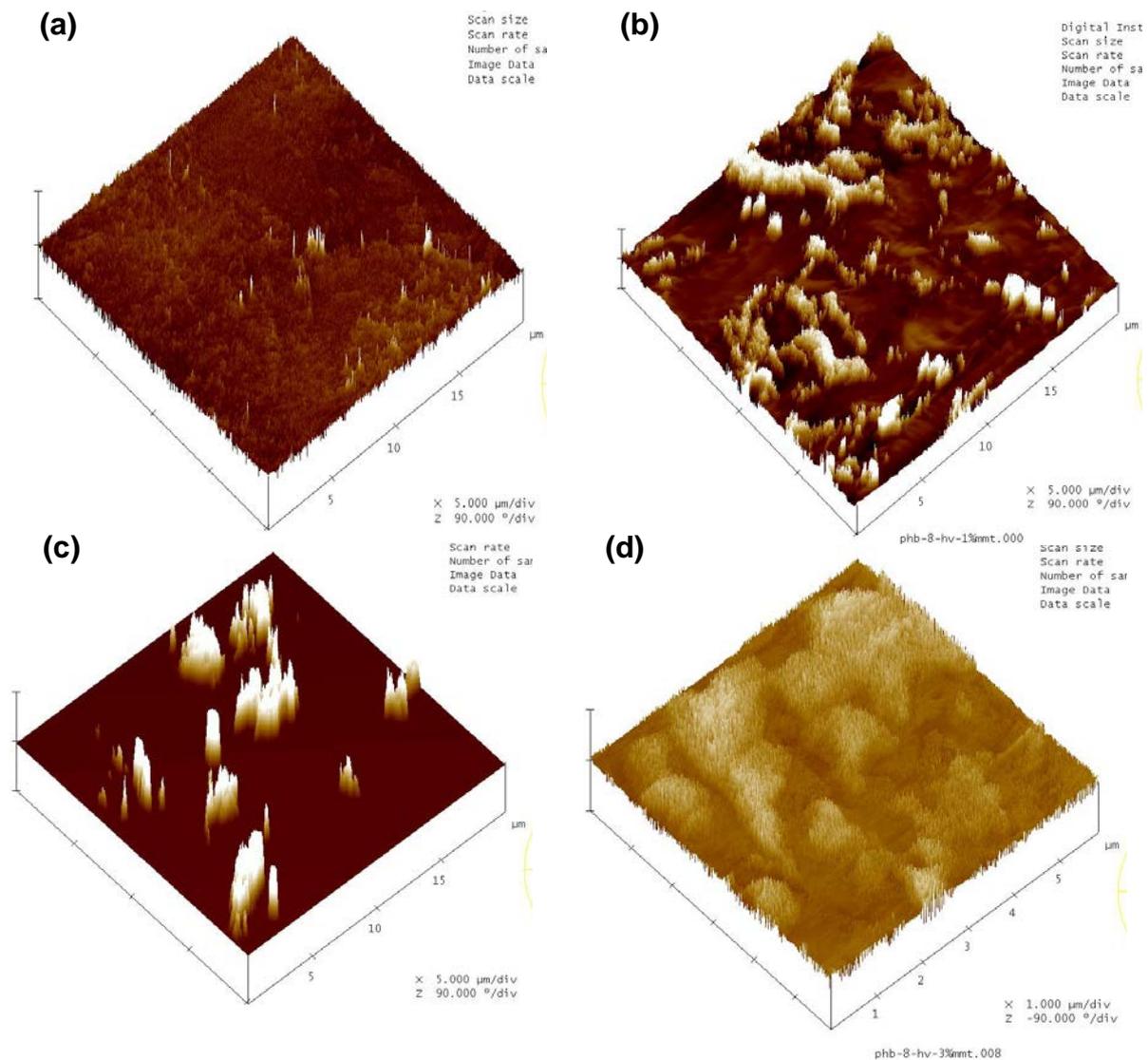


Figura 4 – Imagens tridimensionais de superfície de contraste de fase obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-8%HV), (b) P3(HB-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-8%HV)-3%NM.

Nas imagens de contraste de fase dos nanocompósitos (Figura 4) são observados alguns pontos com características brancas brilhantes, o que não aparece na imagem da matriz pura (Figura 4 a). Isto sugere que a argila aparece na matriz como pontos brancos brilhantes.⁽⁵⁾

A imagem de microscopia de força atômica do nanocompósito (Figura 4) mostrou a existência de regiões em que a nano argila estava dispersa em maior concentração (indicado pela seta verde) e aleatoriamente (indicado com a seta branca) na matriz de P3(HB-8%HV).

A incorporação da montmorilonita no polímero aumentou ligeiramente a rugosidade da superfície do filme. Quando aumentado a incorporação de 1%-3% ocorreu alguns pontos de maior concentração da nano argila (Figura 4) e o aumento rugosidade do filme (Figura 3).

4 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados observou-se que a distribuição da nano carga na matriz polimérica é heterogênea apresentando uma estrutura parcialmente esfoliada/intercalada.

Agradecimentos

A Faperj e a CNPq pelo apoio financeiro, por meio de bolsas de estudo e projetos financiados.

REFERENCIAS

- 1 SQUIO, C. R., ARAGÃO, G. M. F. (2004) Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis PHB por bactérias. *Química Nova*, 27: 615 – 622.
- 2 ROSA, D. S., CHUI, Q. S. H., FILHO, R. P., AGNELLI, J. A. (2002) Avaliação da Biodegradação de poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- β -(caprolactona) em solo composto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12: 311 – 317.
- 3 SILVA, R. P., OLIVEIRA, R. V. B., MAULER, R. S., SALLES, C. A. (2010) Avaliação da Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas em Nanocompósitos de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20: 46 – 50.
- 4 JR, A. R., MEI, L. H. I. (2009) Nanocompósito de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19: 1 – 9.
- 5 MAITI, M.; BHOWMICK, A. K. (2006) New insights into rubber-clay nanocompósitos by AFM imaging. *Polymer* 47: 6156 – 6166.