

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO-ARGILA ORGANOFÍLICA COM CARACTERÍSTICAS RETARDANTES DE CHAMA¹

Kilça Tanaka Botelho²
Francisco Rolando Valenzuela-Diaz³,
Ayres Ferreira Morgado⁴

Resumo

As argilas esmectíticas sódicas (MMT-Na⁺) apresentam amplos usos industriais, caso tenham elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e, conseqüentemente, alto inchamento em água. Para os usos em que requer uma alta hidrofobicidade ou solubilidade em compostos orgânicos, a troca do cátion sódio por radicais orgânicos é necessária. Esta troca do cátion sódio, por radicais orgânicos as transforma em argilas organofílicas, isto é, solúveis ou dispersáveis em meio orgânico. As argilas organofílicas são preparadas utilizando sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Essas argilas com alto grau de inchamento em compostos orgânicos específicos, mostrando sua afinidade com o monômero, são muito utilizadas em reações de polimerização, formando assim um sistema de nanocompósitos polímero-argila. Neste trabalho foi utilizada MMT-Na⁺ importada da Argentina com CTC de 125meq/100g e inchamento em água em torno de 22,5mL. Sua modificação foi feita utilizando dois sais quaternários de amônio, são eles Arquad T50 (Akzo Nobel) e cloreto de cetil piridínio (Synth). Após a síntese foi feita uma polimerização em massa do estireno, com o propósito de incorporar a argila organofílica no polímero (PS-MMT). Para a análise da argila foram realizados análise de DRX da argila sódica e da organofílica mostrando que ocorreu a modificação da MMT-Na⁺ para os dois sais quaternários de amônio. Para a análise do PS-MMT foi realizado termogravimetria (TGA), tal análise foi feita no polímero puro e no polímero incorporado com a argila, comprovando a resistência à temperatura elevada do PS-MMT quando comparada simplesmente com o poliestireno.

Palavras-chave: Esmectita sódica; Argila organofílica; Poliestireno; Nanocompósito.

EVALUATION OF BRAZILIAN BENTONITES FOR IRON ORE FINES PELLETIZING

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 125meq/100g and swelling in water close to 22,5mL. Its modification was made using two quaternary ammonium salts: Arquad T50 (Akzo Nobel) and cetyl pyridinium chloride (Synth). 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 two quaternary ammonium salts. After the synthesis, was done the styrene mass polymerization with the aim to incorporate the organoclay in the polymer (PS-MMT). For characterization of the PS-MMT the proper choice is the thermogravimetry (TGA). Such analysis was effectuated in to pure polystyrene and the polystyrene incorporated with the organoclay, to proven of the resistance to the high temperature of the PS-MMT when compared with the pure polystyrene.

Key words: Organoclay; Polymers; Polystyrene; Nanocomposites.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Mestranda em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina,

³ Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, Brasil - kilca_tanaka@hotmail.com

⁴ Prof. Doutor da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, São Paulo, Brasil

⁵ Prof. Doutor da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, Brasil - ayres@enq.ufsc.br

INTRODUÇÃO

As argilas esmectitas 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 esmectitas formando um espaço interlamelar, onde se fixam as moléculas de água com os respectivos cátions trocáveis.⁽¹⁾

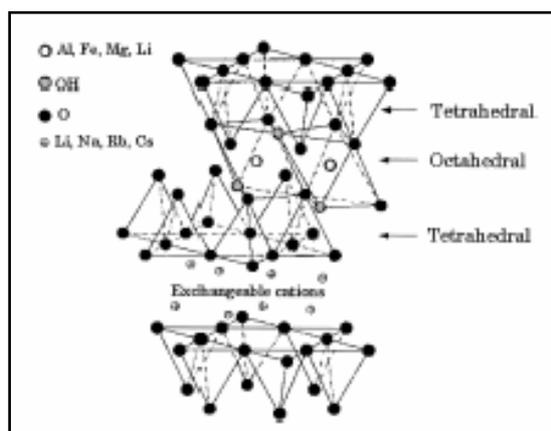


Figura 1. Ilustração da estrutura da argila

As esmectitas 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 1:1.⁽²⁾

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 esmectitas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio.⁽³⁾ As argilas esmectitas 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 esmectitas 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 esmectitas, 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 hidrofóbica.⁽³⁾

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)

Uma das aplicações desse tipo de argila é na incorporação em sistemas poliméricos onde ocorre a formação do compósito polímero-argila.

O estudo de compósitos 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 chama.⁽⁶⁻⁸⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada argila esmectita sódica (MMT- Na^+) com CTC (capacidade de troca catiônica) de 125meq/100g e inchamento em água em torno de 22,5mL. Sua modificação foi feita utilizando dois sais quaternários de amônio, o Arquad T50 (Akzo Nobel) e o cloreto de cetil piridínio (Synth).

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 5 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 nº 200 (abertura de 74 micrometros).

Após a síntese foi feita uma polimerização em massa do estireno, com o propósito de incorporar a argila organofílica no polímero (PS-MMT). Para esta etapa foram utilizadas ampolas de vidro e um banho termostático, como ilustrado na Figura 2a. Primeiramente, deixou-se agitar o monômero (estireno) e a argila organofílica, após homogeneização adicionou-se o iniciador, o peróxido de benzoíla (BPO) e em seguida a ampola foi carregada com esta carga e estas colocadas no banho a uma temperatura de 90°C por 7 horas. Após término da reação, as ampolas foram retiradas do banho e colocadas em um sistema, de modo que inibisse a polimerização, obtendo assim o PS-MMT.

Na Figura 2b esta ilustrada o compósito de estireno com argila sintetizada no trabalho e um poliestireno onde não ocorreu a incorporação da argila (argila comercial).

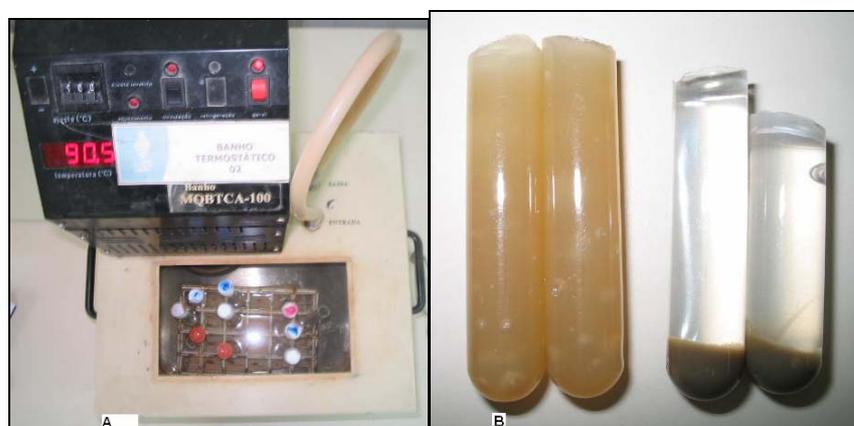


Figura 1. a) Sistema da polimerização em massa do estireno. b) Compósito de estireno+argila

Como forma de caracterização dos materiais obtidos, foram realizadas a difração de raios-x nas argilas organofílicas com o objetivo de provar a modificação da esmectita e para o compósito argila-polímero foi realizada a técnica termogravimétrica para que comprovasse a melhora da resistência térmica do compósito.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

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 no cilindro graduado contendo os 100mL de diferentes compostos orgânicos. A massa de argila adicionada na proveta 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 diferente 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.

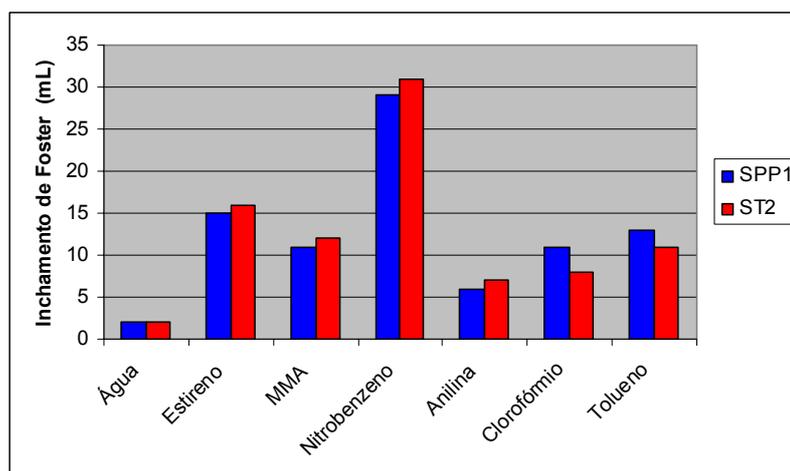


Figura 3. Inchamento de Foster

Os picos de DRX mostraram um aumento no espaçamento basal da argila organofílica quando comparada com a esmectita sódica.

Na Figura 4 apresenta o difratograma da argila esmectita sódica (MMT- Na^+) e da organofílica (SPP1 E ST2). O espaçamento basal é calculado utilizando a lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$, d =distancia lamelar).

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 para 5.3° para ST2 e 4.7° para SPP1 o que corresponde a um espaçamento basal de 16.7 \AA e 19.6 \AA . 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.

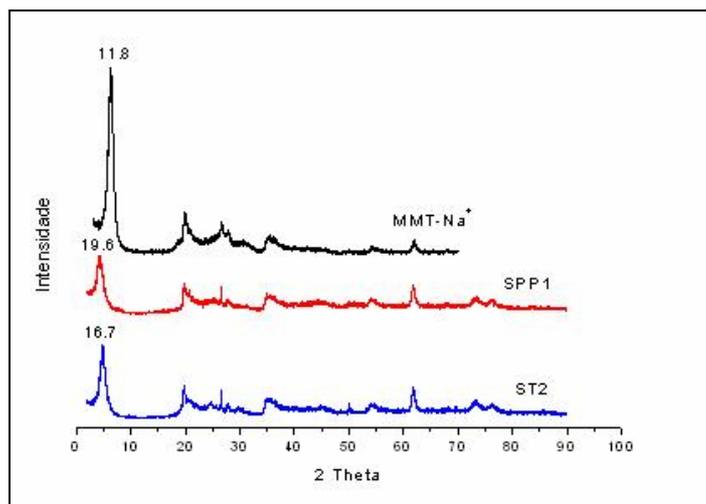


Figura 4. Difratoograma da Argila esmectita sódica e da argila organofílica.

Nas Figuras 5 e 6 mostram os termogramas do poliestireno puro (PS) e do compósito formado pelo PS e argilas organofílicas. (SPP1 e ST2).

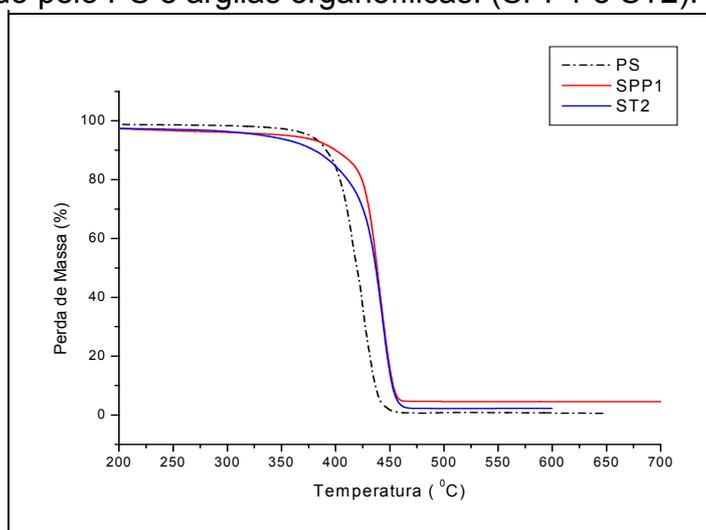


Figura 5. Termogravimetria- Perda de massa X Temperatura

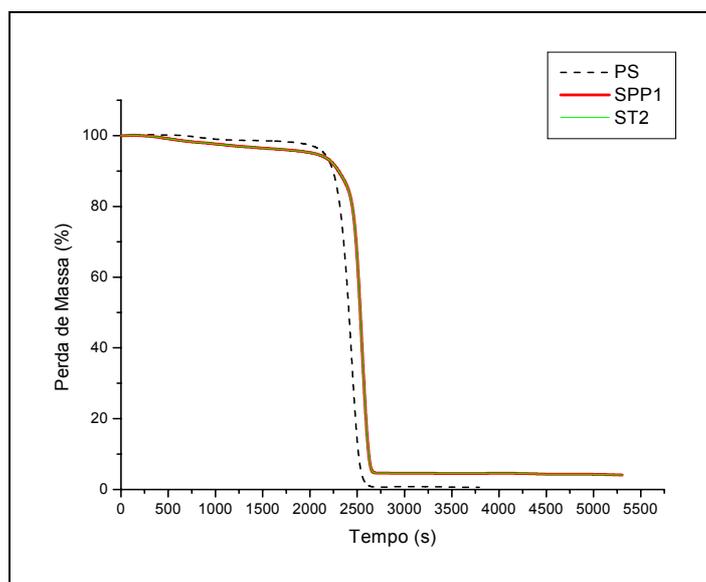


Figura 2. Termogravimetria- Perda de massa X Tempo

A curva de TGA do material híbrido mostra uma diminuição na decomposição quando comparado com o polímero puro. Com a TGA, esta comprovada que o SPP1 e o ST2 exibem uma estabilidade térmica maior que o PS puro. Isto pode ser atribuído à afinidade da argila com o polímero, ou seja, uma interação entre as lamelas da argila com a estrutura polimérica.

CONCLUSÕES

As técnicas de preparação de nanocompósitos em matriz polimérica foram abordadas neste trabalho. Após uma fase centrada na síntese de novos nanocompósitos, perspectiva-se uma maior atenção ao estudo das interações químicas que ocorrem na interface inorgânica/orgânica, onde o conhecimento da químico-física de interfaces é crucial para o desenvolvimento de nanocompósitos com propriedades inovadoras, tais como: retardantes de chamas, brilho, resistência ao impacto e etc.

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 esmectitas 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.

A síntese de materiais híbridos inorgânico/orgânico pode ser feitos através de técnicas de polimerização, como polimerização em dispersão, suspensão, emulsão e em massa. Sendo que, com a polimerização em massa obtemos um polímero mais puro, devido a não utilização de sais, emulsificantes e etc.

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

Agradecimentos

Ao apoio financeiro e ao suporte de infra-estrutura da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao suporte financeiro do CNPQ e ao aluno de graduação em Engenharia Química Alaor Augusto Fava Sanches, pela colaboração nas pesquisas da polimerização do estireno.

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 HWU, J. M., KO, T. H., YANG, W., LIN, J. C. G., JIANG, J., XIE, W., PAN, W. P. *Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization* (Wiley, New York, 2003).
- 5 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).
- 6 TSENG, C., WU, J., LEE, H., CHANG, F. *Preparation and Characterization of Polystyrene - Clay Nanocomposites by Free-Radical Polymerization* (Wiley, New York 2002).
- 7 ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S. *Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite* (*Polymer*, 2005).
- 8 HASEGAWA, N., AKAMOTO, H., KAWASUMI, M., USUKI, A. *Preparation and Mechanical Properties of Polystyrene-Clay Hybrids*. (Wiley, New York, 1999)