

Influência do tipo de argila no comportamento térmico dos nanocompósitos de PET

I. F. Leite^{1*}, A. P. S. Soares², O. M. L. Malta³, S. M. L. Silva²

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba
Cidade Universitária, Castelo Branco, CEP 50.051-900, João Pessoa - PB

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – PB

³Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-540, Recife – PE

(Recebido em 19/11/2012; revisado em 03/12/2012; aceito em 08/06/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A influência do tipo de argila no comportamento térmico de nanocompósitos de PET foi avaliada neste estudo. Para tanto duas argilas, uma bentonita proveniente da Bentonit União Nordeste/Brasil e uma montmorilonita oriunda da *Southern Clay Products*/EUA foram empregadas. Estas argilas foram modificadas organicamente por reação de troca catiônica com o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) e, em seguida, incorporadas ao PET, em quantidade de 1% em massa, pelo processo de intercalação por fusão. Com base nos resultados obtidos fica evidenciado que embora as duas argilas possam ser usadas na preparação de nanocompósitos de PET, a bentonita organofílica proveniente de empresa local mostrou-se mais indicada por resultar em nanocompósitos mais estáveis termicamente.

Palavras-chave: Argila organofílica; sal quaternário de amônio; propriedades térmicas.

Abstract:

The influence of clay type on the thermal behavior of PET nanocomposites was evaluated in this study. Two clays, a bentonite from Bentonit União Nordeste/Brazil and a montmorillonite from Southern Clay Products/USA were employed. These clays were organically modified by cationic exchange reaction with cethyl trimethyl ammonium bromide (cetrimide) and then incorporated to PET (1 wt%) by melt intercalation. The results showed that although the two clays can be used in PET nanocomposites preparation, an organo-bentonite from local company seems more suitable for lead in nanocomposites with greater thermal stability.

Keywords: Organo-bentonite; ammonium salt; thermal properties.

1. Introdução

A combinação entre silicatos em camadas (argilas) modificados organicamente e polímeros tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir materiais de alto desempenho, os chamados nanocompósitos poliméricos. Assim, a combinação de ambos componentes proporcionou a produção de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais puros [1,2]. Dentre os vários métodos de preparação de nanocompósitos, o método de intercalação por fusão é o mais atrativo devido ao seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento existentes na indústria [3-5]. Porém, a principal limitação do processamento por fusão é a decomposição térmica dos modificadores orgânicos a base de alquil amônio quando elevadas temperaturas estão envolvidas

no processamento [6,7]. É sabido que quando nanocompósitos de PET são preparados por fusão, elevadas temperaturas, na faixa de 280°C são necessárias e poderá resultar na decomposição dos cátions alquil amônio empregado na modificação orgânica das argilas, que por sua vez poderá alterar não apenas a interface entre a carga e a matriz polimérica, mas também induzir a degradação do poliéster [8-10].

Surfactantes do tipo alquil amônio são os mais comumente usados na modificação orgânica de argilas. A estrutura química do alquil amônio, como comprimento e número de cadeias alquílicas, é um fator determinante na estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos [6].

A estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila também pode ser afetada pelo tipo de argila empregada. Argilas contendo altos teores de alumínio e de

*Email: itaflm@yahoo.com.br (I. F. Leite)

grupos hidroxila (sítios ácidos) na sua estrutura resultam na formação de argilas organofílicas com menor estabilidade, conforme reportado previamente [11,12].

Diante desse contexto, este trabalho tem como finalidade avaliar a influência do tipo de argila no comportamento térmico de nanocompósitos PET/argila organofílica.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Como matriz polimérica empregou-se o poli(tereftalato de etileno) (PET) BG1180-W, fornecido pela Braskem/Bahia e como cargas, a bentonita sódica (Argel 35), codificada como AN, proveniente da Bentonit União Nordeste/Paraíba/Brasil e a montmorilonita sódica (Cloisite Na⁺), codificada como MMT, fornecida pela *Southern Clay Products/Texas/EUA*. As argilas AN e MMT foram empregadas com granulometria inferior a 45µm, usando peneira de malha 325 para sua classificação. A capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita AN foi determinada segundo método de adsorção de azul de metileno [12], sendo, portanto de 92 meq/100g e da montmorilonita MMT, conforme informação do fornecedor é de 90 meq/100 g de argila. Para modificação orgânica das argilas foi empregado o surfactante, brometo de cetil trimetil amônio de nome comercial Cetremide, fornecido pela Vetec, de massa molar 364,45 g/mol, cuja estrutura química está apresentada na Figura 1.

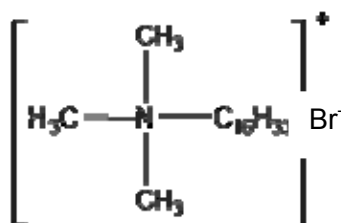


Figura 1. Estrutura química do surfactante, brometo de cetil trimetil amônio, contendo comprimento e número de cadeias alquílicas

2.2. Métodos

2.2.1. Modificação orgânica das argilas

As argilas, AN e MMT foram modificadas organicamente, por uma reação de troca catiônica com o sal quaternário de amônio Cetremide. Dispersões aquosas de argila foram aquecidas a aproximadamente 70±5°C a uma concentração de 2% g/mL e, então, uma quantidade de sal, equivalente à capacidade total de troca catiônica da argila, foi adicionada às dispersões. As argilas modificadas foram lavadas com água destilada, para remover o excesso dos íons brometo, filtradas e secas a 60°C por 24h e, então peneiradas em malha 325. As bentonitas modificadas organicamente foram denominadas ANOC e MMTOC.

2.2.2. Preparação dos nanocompósitos PET/bentonita

Os nanocompósitos PET/bentonita foram preparados pelo processo de intercalação por fusão em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, operando a 260°C e 60 rpm por 10 minutos. Nanocompósitos de PET contendo 1% em massa das argilas modificadas organicamente foram nomeados como PET/ANOC e PET/MMTOC.

2.2.3. Envelhecimento térmico das argilas

No estudo de envelhecimento térmico as argilas organofílicas, ANOC e MMTOC, foram mantidas em estufa a 260°C por 10 e 15 minutos visando simular a degradação do surfactante durante o processamento do nanocompósito polímero/argila organofílica em misturador interno do reômetro de torque Haake.

2.3. Caracterização

2.3.1. Análise química

A composição química das argilas estudadas foi determinada por fluorescência de raios X, no modo semi-quantitativo, usando um espectrofotômetro de raios X Rigaku, modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh. O FeO foi determinado via úmida e o Fe₂O₃ foi determinado por diferença, usando os valores de Fe₂O₃ total e FeO. Os resultados foram expressos sob a forma de óxidos, em percentagem.

2.3.2. Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de 30 a 900°C sob atmosfera de oxigênio.

2.3.3. Difratometria de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação CuKα, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA com 2θ variando de 1,5 a 30° e velocidade de varredura de 0,02 °/min. As argilas foram analisadas sob a forma de pó com granulometria inferior a 45µm. Para os nanocompósitos PET/argila organofílica, esta análise foi realizada em amostras moldadas por compressão, com espessura em torno de 2 mm.

2.3.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho das argilas foram registrados à temperatura ambiente em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400cm⁻¹. Discos prensados de KBr/argila foram usados para esta caracterização.

3. Resultados e Discussão

Composição química das argilas

A composição química das argilas AN e MMT, determinada por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 1. A elevada quantidade de SiO₂ e Al₂O₃ nas argilas pode ser atribuída a composição intrínseca das mesmas. Observa-se ainda um elevado teor de SiO₂ em relação ao Al₂O₃, bem maior do que o esperado para as argilas montmoriloníticas típicas. Isso se deve possivelmente ao elevado teor de sílica livre (Q) como pode ser observado nos difratogramas da Figura 2 abaixo. Além da presença da montmorilonita (M) observa-se a existência de outras reflexões basais característica de impurezas como caulinita (C) e quartzo (Q), especialmente para a argila AN. A presença de óxido de cálcio (CaO) pode ser devido, tanto a presença de carbonatos nas amostras quanto a presença de íons cálcio interlamelares (cátions trocáveis) [13,14]. A maior porcentagem de CaO na bentonita AN pode ser atribuída a predominância de carbonatos. Óxido de ferro está presente nas duas argilas e em termos de porcentagem de óxido de ferro total (Fe₂O₃ + FeO) a ordem é a seguinte: MMT > AN a qual indica que a argila Cloisite Na⁺ (MMT) tem a maior quantidade de sítios catalíticos ativos que podem iniciar a degradação da matriz polimérica durante o processamento [15]. Tal comportamento tem sido também reportado por Leite *et al.* (2010) [12,16]. A maior perda ao rubro apresentada pela bentonita AN pode ser atribuída, a maior perda de água intercalada, de coordenação, de hidróxidos, componentes voláteis, carbonatos, sulfatos e fosfatos [13].

Análise termogravimétrica das argilas modificadas organicamente

As curvas de TG e DTG assim como os dados de perdas de massa do sal Cetremide e das argilas modificadas organicamente com o referido sal estão apresentadas na Figura 3 e Tabela 2. De uma forma geral, verifica-se que as duas argilas modificadas organicamente, ANOC e MMTOC, apresentam comportamento térmico semelhante.

A temperatura de perda de água (T_{DH₂O}) e a quantidade de água eliminada são praticamente as mesmas para ANOC e MMTOC. Da mesma forma, a temperatura máxima de decomposição do surfactante (T_{DSmax}) e a quantidade de surfactante é praticamente a mesma para as duas argilas. Entretanto, a temperatura de início da decomposição do surfactante (T₀) é menor para a argila MMTOC. Isto indica que embora as duas argilas ANOC e MMTOC possam ser usadas na preparação de nanocompósitos à base de PET pela técnica de intercalação por fusão, uma vez que a temperatura máxima de decomposição do surfactante das duas argilas é superior a temperatura de processamento do PET (260°C), a argila ANOC parece mais adequada.

Tabela 1. Análise química das argilas não modificadas organicamente

AMOSTRAS	AN	MMT
SiO ₂	41,88	49,94
Al ₂ O ₃	10,53	13,89
Fe ₂ O ₃	12,73	10,44
FeO	1,44	4,95
SO ₃	4,09	-
TiO ₂	1,77	0,74
K ₂ O	0,73	0,15
P ₂ O ₅	0,88	1,00
Na ₂ O	0,15	0,36
MgO	0,85	0,66
CaO	4,03	0,66
ZrO ₂	0,43	0,09
ZnO	0,02	0,08
MnO	0,04	0,03
CuO	-	0,01
NiO	0,02	0,02
P.F.	19,61	16,35
TOTAL	99,84	99,46
Fe ₂ O _{3t}	14,31	10,44

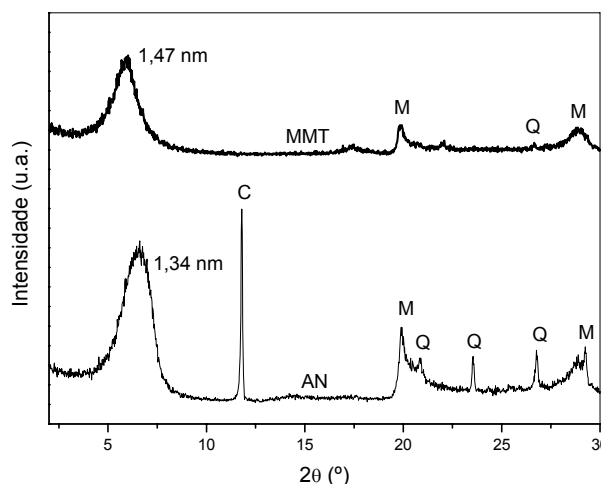


Figura 2. Difratogramas das argilas não modificadas organicamente AN e MMT

Difratometria de Raios X das argilas modificadas organicamente e dos híbridos de PET

Os difratogramas das argilas modificadas organicamente (Figura 3) mostraram que os valores da distância interlamelar basal das argilas (d₀₀₁) AN (1,34 nm) e MMT (1,47 nm) aumentaram após o processo de modificação orgânica. Os aumentos foram de 43 e 29% para ANOC e MMTOC, respectivamente. Estes dados confirmam a intercalação dos cátions orgânicos no espaçamento basal das argilas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas [17,18]. Conforme reportado por Klapyta et al. (2001) [19] e Yui et al.

(2002) [20] o aumento no espaçamento basal de argilas organofílicas depende do comprimento das cadeias alquílicas e da densidade de empacotamento, além do arranjo conformacional da molécula do surfactante entre as camadas da argila.

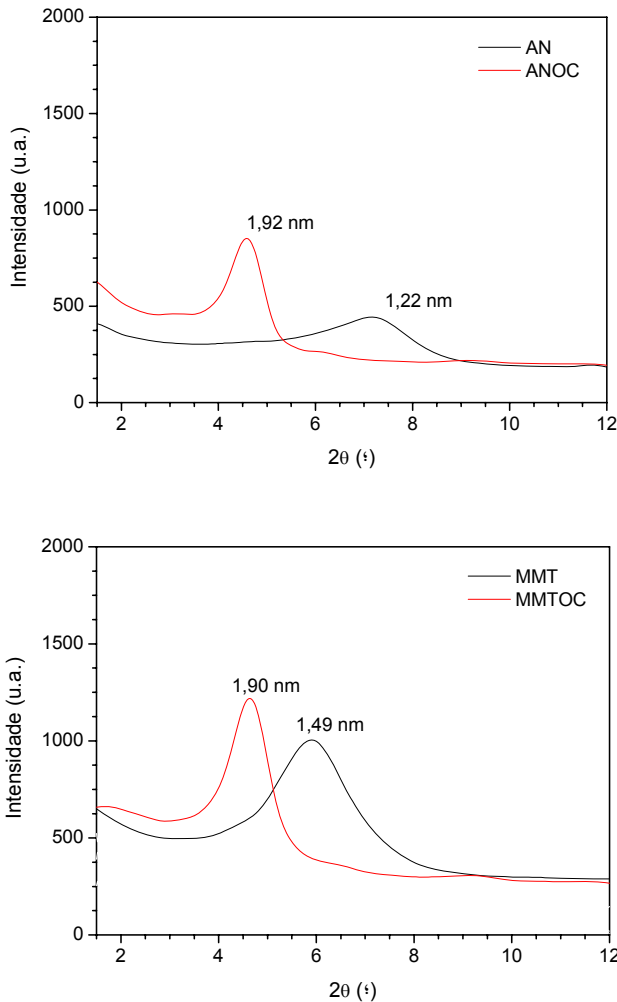


Figura 3. Difratoformas de raios X das argilas não modificadas e modificadas organicamente

Tabela 2. Perdas de massa do sal Cetremide e das argilas modificadas organicamente com o referido sal

Amostra	T _{DH₂Omax} (°C)	Água (%)	T ₀ (°C)	T _{D_Smax} (°C)	Sal (%)
Sal Cetremide	-----	-----	180	283	-----
ANOC	54	2,66	200	272	98,77
MMTOC	53	2,66	176	273	99,89

TDH₂Omax – Temperatura máxima de perda de água; T₀ – temperatura inicial de perda de sal orgânico e TDSmax – Temperatura máxima de decomposição

Os difratogramas dos híbridos PET/ANOC e PET/MMTOC contendo 1% em massa de bentonita estão apresentados na Figura 4. Verifica-se que os espaçamentos basais (d₀₀₁) das argilas modificadas com o sal Cetremide aumentaram quando incorporadas na matriz PET, atingindo valores de 3,37 e 3,56 nm para os híbridos PET/ANOC e PET/MMTOC, respectivamente. Portanto, nanocompósitos com morfologia intercalada foram obtidos para ambos os casos. Segundo Cho & Paul (2001) [21] e Sánchez-Solis *et al.* (2004) [22] o sucesso na esfoliação dos silicatos em camadas está associado com a presença de fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas, portanto, a afinidade polímero/argila é essencial para se ter dispersão das cargas na matriz polimérica e, assim favorecer a obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada e/ou esfoliada.

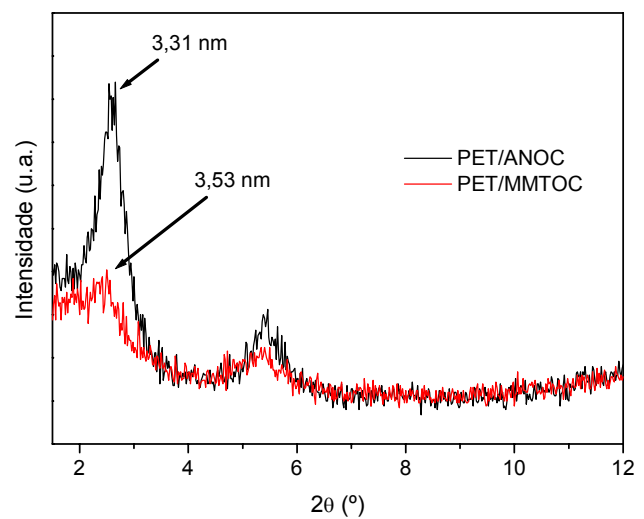


Figura 4. Difratoformas de raios X dos híbridos PET/ANOC e PET/MMTOC

Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos de PET

Os dados de temperatura de decomposição a 10% de perda de massa do PET puro e dos nanocompósitos PET/ANOC e PET/MMTOC contendo 1% em massa de argila estão reportados na Tabela 3 assim como as respectivas curvas de perdas de massa estão mostradas na Figura 5. A estabilidade termooxidativa do PET foi melhorada com a incorporação da argila organofílica ANOC, registrando um aumento de aproximadamente 11°C. Por outro lado, a estabilidade termooxidativa do PET não foi melhorada com a adição da argila MMTOC. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de sítios catalíticos ativos na MMT, conforme sugerido pelos dados de análise química, que pode levar a maior degradação do sal orgânico dentro das galerias da MMT [15]. Com base nestes resultados fica evidenciada que o tipo de argila tem papel fundamental no comportamento térmico de nanocompósitos a base de PET.

Tabela 3. Temperatura de decomposição a 10% de perda de massa para o PET puro e para os híbridos PET/ANOC e PET/MMTOC

Amostra	$T_{D10\%}$ (°C)
PET puro	427
PET/ANOC	436
PET/MMTOC	424

$T_{D10\%}$ - temperatura de decomposição a 10% de perda de massa.

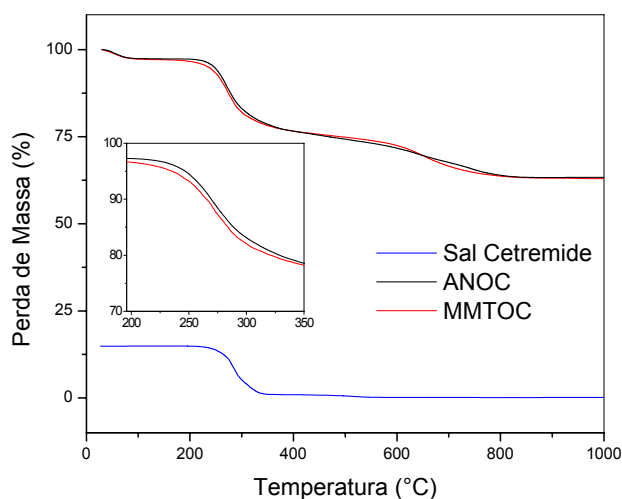


Figura 5. Curvas de perdas de massa do PET puro e nanocompósitos PET/ANOC e PET/MMTOC

Envelhecimento térmico

Visando, simular a degradação das argilas organofílicas durante o processamento dos nanocompósitos PET/argila organofílica em um misturador interno do reômetro de torque Haake, as argilas modificadas com o sal Cetremide (ANOC e MMTOC) foram expostas em estufa a 260°C (temperatura de processamento do polímero PET) por 10 e 15 minutos. Os dados de FTIR das argilas organofílicas (ANOC e MMTOC) envelhecidas nas condições mencionadas estão apresentados na Figura 6. Com o aumento do tempo de envelhecimento, os modos vibracionais assimétricos (v_{as}) e simétricos (v_s) do grupo CH_2 para as argilas organofílicas ANOC e MMTOC foram deslocados para maiores números de onda, conduzindo a uma fase desordenada dinamicamente com maior número de conformações do tipo gauche [13]. Isto pode ser atribuído à degradação parcial do sal alquil amônio intercalado nas galerias das argilas.

Aspecto visual das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente

O aspecto visual das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15min está apresentado na Figura 7. Nota-se que a coloração das argilas organofílicas ANOC e MMTOC não envelhecidas

tende a um marrom claro, sendo a MMTOC mais clara do que a ANOC. Por outro lado, após envelhecimento térmico a MMTOC apresenta coloração mais escura (preta) do que a ANOC (marrom). A coloração mais escura da argila organofílica MMTOC pode estar associada à maior decomposição do sal orgânico devido à presença de uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos na argila MMT, corroborando os dados de análise termogravimétrica dos nanocompósitos de PET. Isto indica que a degradação do surfactante durante a preparação dos nanocompósitos, pelo processo de intercalação por fusão, está associada não só a baixa estabilidade do surfactante acima de 200°C, mas também ao tipo de argila empregada na modificação orgânica.

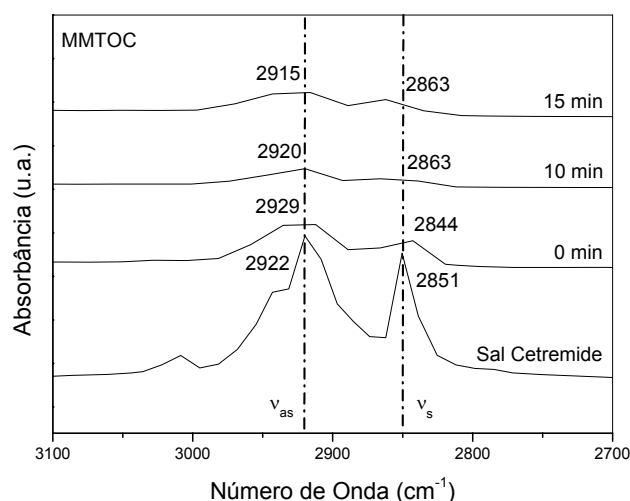
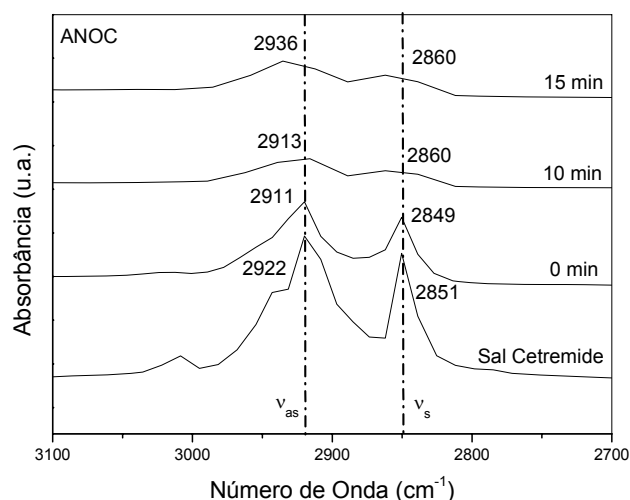


Figura 6. Espectros do sal Cetremide e das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 10 e 15 minutos

Neste caso o tipo de argila, baseada na composição química, foi responsável pela degradação do surfactante e consequentemente a menor estabilidade térmica do nanocompósito PET/MMTOC.

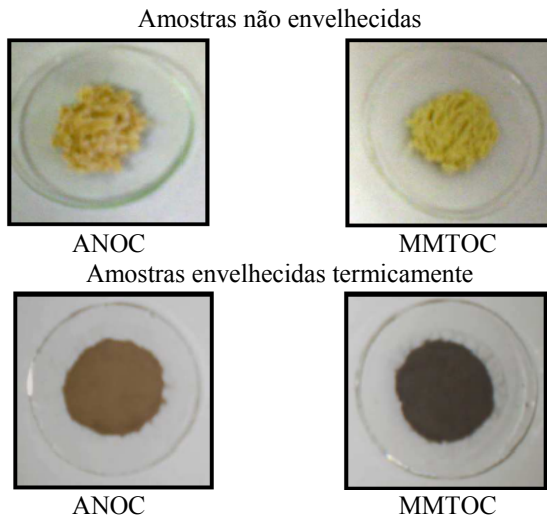


Figura 7. Imagens das argilas organofílicas não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 15 minutos

4. Conclusões

O comportamento térmico dos nanocompósitos de PET foi afetado pelo tipo de argila empregada. Embora as duas argilas (bentonita e montmorilonita) possam ser usadas na preparação de nanocompósitos de PET, pelo processo de intercalação por fusão, a bentonita proveniente de empresa local parece mais indicada para esta aplicação, devido sua maior estabilidade térmica.

Agradecimentos

A Bentonit União Nordeste (BUN/Brasil) pelo fornecimento da bentonita AN, a Braskem pelo fornecimento do poli(tereftalato de etileno)(PET). Ao CNPq/PIBIC/INCT-INAMI pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Ray, S. S., Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [2] Alexandre, M., Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [3] Davis, C. H., Mathias, L. J., Gilman, J. W., Schiraldi, D. A., Shields, J. R., Trulove, P., Sutto, T. E., Delong, H. C. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, p. 2661-2666, 2002.

- [4] Pegoretti, A., Kolarik, J., Peroni, C., Migliaresi, C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, *Polymer*, v. 45, p. 2751-2759, 2004.
- [5] Ammala, A., Bell, C., Dean, K. Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer, *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 1328-1337, 2008.
- [6] Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, p. 339-340, 2001.
- [7] Zanetti, M., Pierangiola, B., Costa, L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, p. 657-665, 2008.
- [8] Xiao, J., Hu, Y., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Fan, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1030-1035, 2005.
- [9] Ramos Filho, F. G., Melo, T. J. A., Rabello, M. S., Silva, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 383-392, 2005.
- [10] Shah, R., Paul, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer*, v. 47, p. 4075-4084, 2006.
- [11] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Paul, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, v. 44, p. 7545-7556, 2003.
- [12] Leite, I. F., Soares, A. P. S., Carvalho, L. H., Raposo, C. M., Malta, O. M. L., Silva, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 100, p. 563-569, 2010.
- [13] Souza Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 Ed. Revisada e Ampliada*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1992. v. 2.
- [14] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill Book Company, USA, Vol. 1, 1968,.
- [15] Xu, X., Ding, Y., Qian, Z., Wang, F., Wen, B., Zhou, H., Zhang, S., Yang, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 113-123, 2009.
- [16] Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W., Vaia, A. R., Hunter, D., Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, p. 339-350, 2001.
- [17] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, *Polymer*, v. 43, p. 5915-5933, 2002.
- [18] Kornmann, X. Synthesis of epoxy-clay

- nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, v. 42, p. 1303-1310, 2001.
- [19] Klapya, Z., Fujita, T., Iyi, N., Adsorption of dodecyl and octadecyltrimethylammonium ions on smectite and synthetic micas, *Applied Clay Science*, v. 19, p. 5-10, 2001.
- [20] Yui, T., Yoshida, H, Tachibana, H., Tryk, D. A., Inoue, H. Intercalation of polyfluorinated surfactants into Clay minerals and the characterization of the hybrids compounds, *Lagmuir*, v. 18, p. 891-896, 2002.
- [21] Cho, J., Paul, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, v. 42, p.1083-1094, 2001.
- [22] Sánchez-Solís, A., Romero-Ibarra, I., Estrada, M. R., Celderas, F., Manero, O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, v. 44, p. 1094-1102, 2004.