

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS FUNCIONAIS COM INCORPORAÇÃO DE MINERAIS EM NANOESCALA

SOUSA, S. M.¹; MORAIS H. L. O.²; SOUZA, R. N. D.³; ARCHANJO, B. S.⁴; BARBOZA, A. P. M.⁵; NEVES, B. R. A.⁶; PRADO, M. C.⁷; PINTO, E. S.⁸

1 Samuel Marques de Sousa, Bolsista (CNPq, FAPEMIG ou IFMG), Engenharia Civil, IFMG Campus Santa Luzia - MG; marques.sousa06@gmail.com.com

2 Helene Lúcia Oliveira de Morais, Técnica em Química, IFMG Campus Santa Luzia – MG

3 Rafael Nascimento Dias de Souza, Aluno de Iniciação Científica, UFRJ/ INMETRO Duque de Caxias – RJ

4 Bráulio Soares Archanjo, Pesquisador, INMETRO Duque de Caxias – RJ

5 Ana Paula Moreira Barboza, Pesquisadora e Docente UFOP, Campus Morro do Cruzeiro - MG

6 Bernardo Ruegger Almeida Neves, Pesquisador e Docente UFMG, Belo Horizonte - MG

7 Mariana de Castro Prado, Pesquisadora e Docente UFOP, Campus Morro do Cruzeiro - MG

8 Elisângela Silva Pinto, Pesquisador do IFMG, Campus Ouro Preto; elisangela.pinto@ifmg.edu.br

RESUMO

O estudo dos compósitos poliméricos é fundamental para o desenvolvimento tecnológico dos materiais. A busca por materiais com propriedades mecânicas e térmicas melhoradas é um ramo do conhecimento intensivamente explorado. Diversos estudos vêm sendo realizados afim de otimizar os produtos encontrados no mercado. Entre esses se destacam os compósitos agregados com materiais nanoestruturados com formato bidimensional, pois os mesmos fornecem uma maior resistência ao conjunto. Nos últimos anos, tem crescido a busca pela utilização de materiais nanométricos. Isso se deve, sobretudo, ao fato de que eles podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam em escala macroscópica. Neste contexto, o objetivo deste projeto foi produzir e caracterizar nanofolhas de talco e gipsita para incorporação em filmes poliméricos de policloreto de vinila (PVC). Para a produção das nanofolhas foi utilizada a esfoliação em fase líquida, sendo testados diversos tipos de surfactantes e solventes (Colato de sódio, Triton X-100, Butanona, Dimetilformamida e Metilpirrolidona), foram analisados diversos parâmetros para chegar no melhor resultado da esfoliação, entre eles variou-se o tempo de esfoliação, o tempo e rotação de centrifugação e também variou-se a temperatura de esfoliação. Para o compósito polimérico fez-se dois tipos de teste, o primeiro incorporando o nanofolha de gipsita no filme polimérico e deixando os dois se misturar em rotação magnética, o segundo teste foi realizado com duas etapas, sendo a primeira fazer o filme polimérico em rotação magnética e ao mesmo tempo deixar a nanofolha de gipsita esfoliando e após um tempo mistura os dois e deixa em rotação magnética para uma completa mistura. Os resultados da esfoliação dos dois minerais foram satisfatórios, pois através da técnica Microscopia de Varredura por Sonda encontrou-se diversos flocos de talco enquanto para a gipsita o formato em tamanho nanométrico se assemelha a agulhas. Após encontrar os parâmetros ideais para esfoliação de cada mineral, passou-se para etapa de criação do compósito polimérico, agregando nanogipsita a matriz polimérica de PVC. Os filmes produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, sendo possível observar a presença de nanogipsita na matriz polimérica.

Palavras chaves: Talco, Gipsita, Nanomateriais, Esfoliação, Surfactante

INTRODUÇÃO:

Os estudos dos materiais melhorados estão intrinsecamente ligados ao desenvolvimento da sociedade, eles surgiram para atender uma demanda que busca por um produto com melhor desempenho mecânico e/ou térmico, além de estudos que levem a diminuição da geração de resíduos (ou ao aproveitamento destes), maior eficiência energética, menor custo e outros aspectos relacionados à sustentabilidade.

Um material que é comumente utilizado em pesquisas são os polímeros, que incluem plásticos e borrachas. Segundo Canevarolo Jr. (2002) os polímeros são macromoléculas formadas pela união de milhares de unidades de moléculas (monômeros), iguais ou não. Essa união acontece devido a uma reação em cadeia, com ajuda de temperatura e catalisadores.

Os polímeros apresentam inúmeras propriedades de interesse, tais como a grande ductilidade e flexibilidade (permitindo que sejam moldados em diversos formatos) e uma baixa massa específica,

permitindo a confecção de peças mais leves que de metal, por exemplo. Frequentemente apresentam custo de produção mais baixo que as alternativas, tornando-se opções economicamente vantajosas.

Os compósitos de matriz polimérica foram elaborados a fim de reforçar materiais poliméricos e estender suas possibilidades de aplicação. Atualmente os tipos mais comuns são os compósitos com reforço de fibra de vidro, fibra de carbono e fibras aramidadas (CALLISTER e RETHWISCH, 2013). No geral, esses compósitos apresentam alto desempenho mecânico.

Nas últimas décadas, o emprego de materiais nanométricos para a produção de compósitos poliméricos apresentou grande interesse no meio acadêmico (MENEGETTI e QUTUBUDDIN, 2006; PAUL e ROBESON, 2008; ZOU *et al.*, 2008), visto que esses nanomateriais apresentam características peculiares, como por exemplo os materiais bidimensionais (BUTLER *et al.*, 2013). Estes podem possuir grandes dimensões laterais mas espessura reduzida, podendo ter apenas um átomo em sua menor dimensão.

Duas das principais classes de nanomateriais estudadas para incorporação em matrizes como reforço são os compostos a base de carbono, como grafeno, nanotubos, óxido de grafeno, nanofibras (RAMANATHAN *et al.*, 2007; PAUL e ROBESON, 2008; GONÇALVES *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2010; POTTS *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2011; PARK e BAE, 2017) e os compostos a base de silicatos (naturais ou sintéticos) produzidos na escala nanométrica (MAKINIEMI *et al.*, 2015; ZARE, 2015; CHEN *et al.*, 2017; YUCE *et al.*, 2017).

Um problema na fabricação de compósitos poliméricos a base de carbono é o seu custo, tendo em vista que sua produção em larga escala ainda não é realizada ou é muito dispendiosa, aumentando assim o valor da produção. A partir disso surgiu a motivação para este trabalho: estudar o emprego de minerais filossilicatos e sulfatos de cálcio provindos de rejeitos de mineração do estado de Minas Gerais, para o melhoramento de propriedades mecânicas e térmicas de matrizes poliméricas.

Os minerais escolhidos para a pesquisa foram o talco e a gipsita. O talco, também conhecido como esteatita, é um filossilicato com composição química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. É o principal componente da pedrasabão, rocha amplamente empregada no artesanato encontrado na região de Ouro Preto - MG e outras cidades históricas próximas (ALENCAR *et al.*, 2015; TORRES *et al.*, 2015). Alencar *et al.* reportaram, recentemente, medidas das propriedades mecânicas de talco em flocos de poucas camadas de espessura (nanotalco). Eles encontraram um limite de resistência à tração para tração uniaxial entre 29 a 33 Nm^{-1} , sendo do grafeno 42 Nm^{-1} (LEE *et al.*, 2008), e um módulo de elasticidade bidimensional de 181 Nm^{-1} , metade do valor predito para o grafeno (ALENCAR *et al.*, 2015). Sendo assim, o talco com dimensões nanométricas ainda é um material com propriedades mecânicas extremamente interessantes e com um custo de obtenção mais baixo, especialmente no estado de Minas Gerais, onde são considerados como rejeitos da indústria de pedra sabão e podem ser usados como fonte do material (TORRES *et al.*, 2015).

No que se refere a gipsita, ela é um sulfato de cálcio hidratado com a composição química $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. No estado natural, ela é um mineral com baixa resistência e ao ser exposto ao calor (entorno de 160 °C) se desidrata parcialmente, dando origem ao gesso (SOBRINHO *et al.*, 2001). Na indústria esses dois materiais são empregados em larga escala, principalmente na engenharia civil, sendo que a gipsita tem seu uso imprescindível na fabricação do cimento portland, sendo agregado ao clínquer para retardar a pega. Verificou-se que a propriedade do cimento pode ser melhorada consideravelmente utilizando partículas de gipsita extremamente finas (COQUARD *et al.*, 1994 apud OSTERWALDER *et al.* 2007), favorecendo assim o estudo da nanogipsita.

Neste contexto, este trabalho buscou otimizar os processos de produção e caracterização de nanomateriais bidimensionais de talco e nanogipsita e incorporá-los a matriz polimérica de PVC.

METODOLOGIA:

A etapa inicial do projeto foram os testes de esfoliação, com intuito de se obter em larga escala os minerais no formato de folhas bidimensionais e em tamanhos nanométricos. Para isso foi utilizado o método de Backes *et al.* (2016). O método foi extensamente adaptado para os materiais em estudo no presente trabalho.

Para o processo de esfoliação inicialmente foi preparada uma solução com o surfactante. Foram testados diversos tipos de surfactantes e solventes, sendo: Colato de sódio, Triton X-100, Butanona, Dimetilformamida e Metilpirrolidona. Em seguida adicionou-se 100 mg do pó do mineral que se desejava

esfoliar. Posteriormente, utilizou-se um banho ultrassônico para realizar a esfoliação, variando o tempo de exposição à energia ultrassônica. Logo após, as soluções foram centrifugadas para selecionar os tamanhos das nanocamadas. Logo em seguida, foi retirado do sobrenadante final, com o auxílio de uma pipeta, uma quantidade da solução esfoliada, que por sua vez foi depositada em um substrato de silício a uma certa temperatura.

As amostras depositadas sobre os substratos de silício foram caracterizadas utilizando o Microscópio de Varredura por Sonda (SPM) (HOWLAND E BENATAR, 1996), equipamento moderno que, com relação aos demais microscópios (óptico ou eletrônico), baseia-se em outro sentido: o tato. Já que não era possível incrementar ainda mais a visão humana, por se tratar de uma escala diminuta, desenvolveu-se uma ponta que interage ponto a ponto com a superfície da amostra, como se estivesse tateando-a, mapeando sua topografia e propriedades (elétricas, magnéticas, mecânicas, térmicas ou químicas) (FERNANDES *et al.*, 2018). O termo SPM engloba uma família de técnicas, as quais se baseiam no mesmo princípio de operação, sendo a interação de uma ponta com a superfície da amostra. O que as diferencia são as técnicas é o tipo de interação ponta amostra, que é alterada conforme as finalidades das análises. Neste trabalho, todas as análises foram realizadas no modo de Microscopia de Força Atômica (AFM) para a obtenção da morfologia das nanoestruturas estudadas.

Além das técnicas de SPM utilizadas para caracterizar morfologicamente as nanoestruturas obtidas de talco e gipsita, também foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Espectroscopia Raman é uma técnica óptica que é comumente utilizada para a identificação molecular de gases, líquidos e sólidos (WHITE, 2009). Primeiramente é incidido sobre a amostra a ser analisada uma fonte monocromática de radiação a laser, que irá interagir com os elétrons da amostra, elevando assim a um nível vibracional de estado virtual, com isso pode-se acontecer 3 eventos, no primeiro caso, o elétron irá voltar ao nível eletrônico fundamental configurando como espalhamento elástico ou Rayleigh, no segundo caso o elétron irá voltar em um nível superior de vibração, perdendo assim um pouco de energia e por fim o terceiro caso, em que o elétron volta em um nível abaixo de vibração ganhando assim energia. Esses eventos demonstrados na figura acima fornecerá uma “impressão digital” ao material (WHITE, 2009), essa impressão será vista no espectro Raman, que é o registro da intensidade espalhada em função da energia de radiação incidente (DE FARIA *et al.* 2002). Para a análise realizada, utilizou-se laser de 523 nm, grade de 600 e 1800 (g/mm) e objetiva de 50x, para a gipsita moída fez-se 3 acumulações de 30 segundos e para gipsita esfoliada 3 acumulações de 60 segundos.

Para a produção dos compósitos poliméricos foram realizados 2 testes de produção, sendo que nos dois casos foram testados nanogipsita com PVC.

No primeiro teste mediu-se 5 mL de Tetraidrofurano (THF) e colocou-se em rotação magnética com 0,2 g de PVC, fazendo assim uma solução de filme de 4% de peso/volume. Após 10 minutos de homogeneização foi adicionada 2 mg de nanogipsita de modo que o filme ficasse com 1% de nanogipsita em relação a massa de PVC. Por fim, colocou-se o nanocompósito por 1 hora no ultrassom e ao fim desse tempo deixou-se a solução (filme PVC + nanogipsita) por 5 horas em rotação magnética a fim de que ocorresse a homogeneização e distribuição da nanogipsita.

No segundo teste realizou-se um procedimento diferente, fez-se duas etapas concomitantes, em um primeiro momento colocou-se sob rotação magnética 5 mL de THF com 0,2 g de PVC e colocou-se também no ultrassom 2 mg de nanogipsita em 5 mL de THF. Após 20 minutos de esfoliação, adicionou-se a solução (THF + nanogipsita) ao filme polimérico sob agitação magnética e deixou-se por 5 horas para completa deposição das nanogipsitas na matriz polimérica.

Os filmes poliméricos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O MEV é uma técnica de microscopia na qual um feixe de elétrons interage com a superfície da amostra. Com a interação do feixe de elétrons com a amostra, vários sinais podem ser detectados. Dependendo da interação é possível obter, além de informações topográficas, informações químicas quantitativas e qualitativas (microanálise).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Nanoestruturas de Talco

Foram realizados 11 testes para encontrar os melhores parâmetros para a esfoliação do talco. Os melhores resultados foram obtidos com os seguintes parâmetros: concentração da solução (surfactante/solvente + talco) de 6 mg/mL, tempo de esfoliação no ultrassom de 15 horas, tempo na centrifuga de 1 hora a 1000G de rotação. Através de imagens de AFM foi possível observar e caracterizar as nanofolhas de talco produzidas (Figura 1).

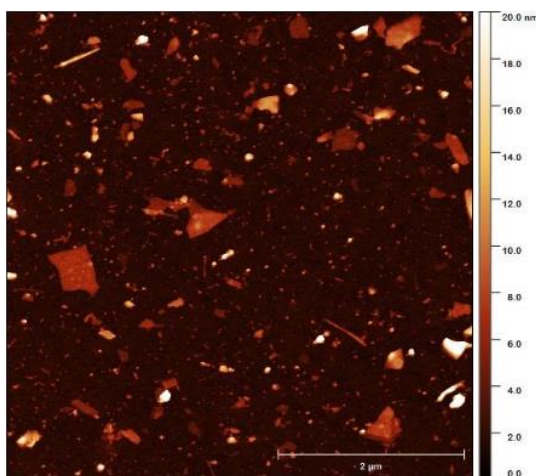


Figura 1: Imagem de AFM: flocos de nanotalco esfoliado em solução de Colato de Sódio com concentração de 6 mg/mL. Fonte: Autores.

Nanoestruturas de Gipsita

Para a gipsita foram realizados 10 testes de esfoliação, contudo, as que apresentaram melhores resultados foram com os solventes Triton-X e Dimetilformamida (Figura 2a e b, respectivamente)

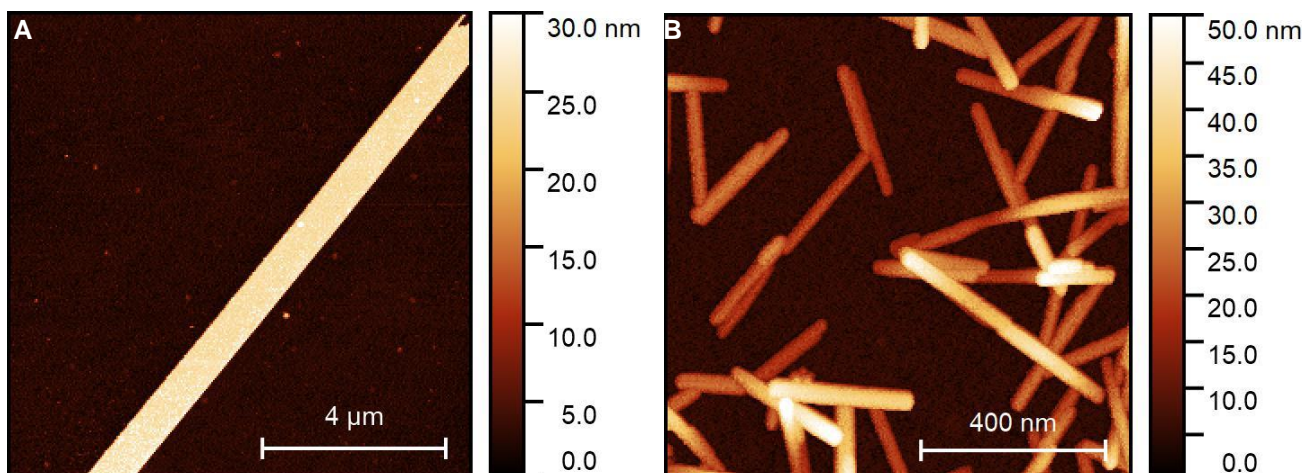


Figura 2: Imagens de AFM: A) Nanogipsita esfoliada no Triton X-100; B) Nanogipsita esfoliada no Dimetilformamida. Fonte: Autores.

O resultado foi muito satisfatório para o Triton – X100 e DMF, nos dois casos ele apresenta uma estrutura similar a uma agulha, tendo como diferença que no Triton – X100 ela ficava de forma mais isolada e com um comprimento maior do que o DMF.

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia Raman para confirmação que os bastões encontrados nas análises de AFM sejam realmente de gipsita. Para isso, realizou-se duas análises, sendo a primeira no mineral puro e moído (Figura 3) e a segunda no material após o processo de esfoliação (Figura 4).

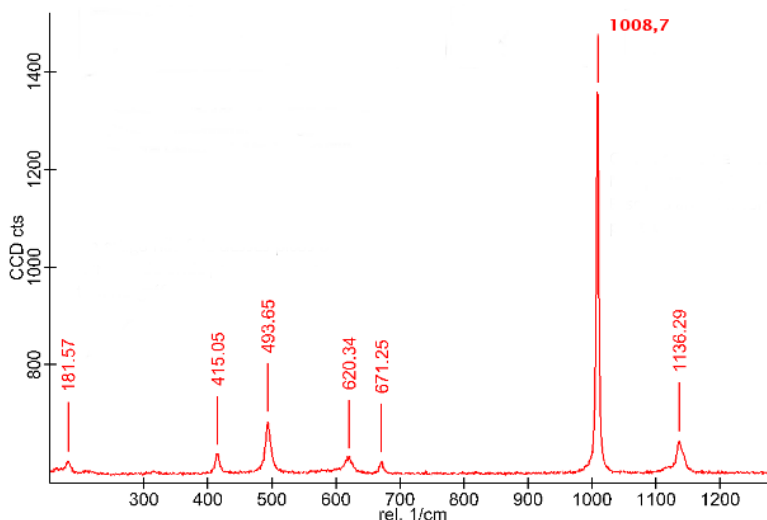


Figura 3: Espectro Raman de gipsita moída, antes da esfoliação.
Fonte: Autores.

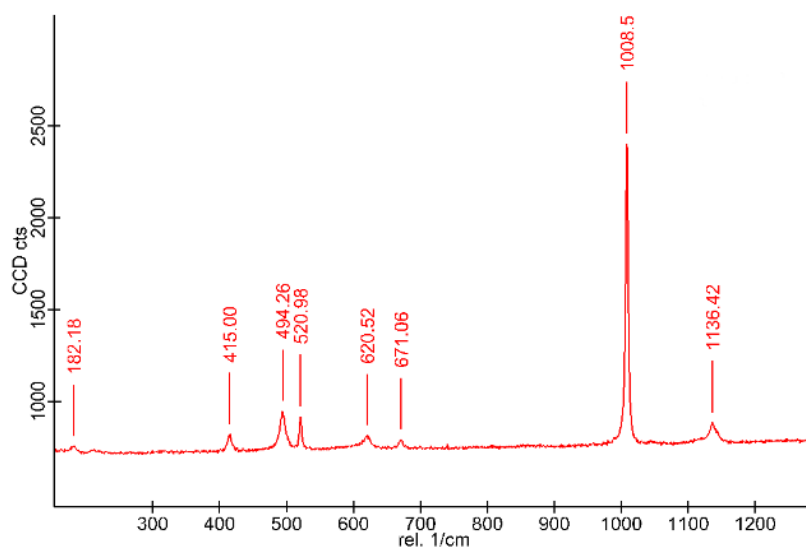


Figura 4: Espectro Raman de gipsita esfoliada.
Fonte: Autores.

É possível observar nos resultados de espectroscopia Raman que todos os picos são semelhantes tanto para a gipsita antes quanto depois da esfoliação, confirmando que as nanofitas produzidas são de gipsita (Figuras 3 e 4). Especificadamente na Figura 4 é possível observar um pico de diferente de 520,98 cm⁻¹. Este pico se refere-se ao substrato de silício na qual o material esfoliado estava depositado.

Compósito Polimérico

O primeiro teste do compósito polimérico não foi satisfatório, pois não houve a dispersão da nanogipsita na matriz polimérica do PVC, ao contrário disso o nanomaterial ficou aglomerado no meio do filme polimérico, sendo possível visualizar a olho nu. Com esse resultado passou-se para um novo método de dispersão, tendo resultado aceitável a primeira observação visual (Figura 5). A partir disso a amostra foi enviada para ser caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).



Figura 5: a esquerda: compósito polimérico de PVC com nanogipsita e a direita filme de PVC usado como controle.

Fonte: Autores.

Utilizando-se imagens de MEV, foi possível observar a presença dos nanoflocos de gipsita na matriz polimérica e sua composição química, comprovando assim a presença da nanogipsita (Figura 6). Contudo verificou-se que houve uma aglomeração da nanogipsita, como pode ser visto no quadrado destacado em vermelho (Figura 7), com isso, pode-se afirmar que as nanofolhas ficaram pouco dispersas na matriz polimérica.

Mapas Químicos

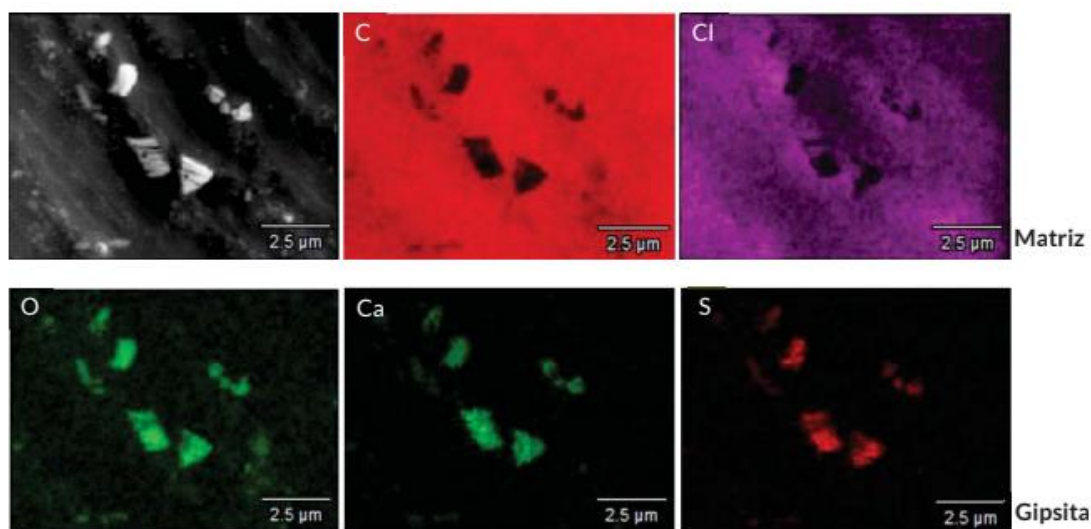


Figura 6: Imagens de MEV na amostra de compósito polimérico com gipsita e mapa de composição química. Fonte: Autores.

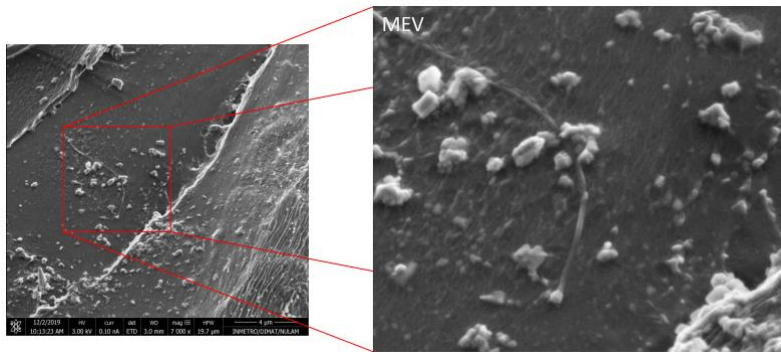


Figura 7: Imagem de MEV em compósito polimérico com ênfase na região com aglomerado de nanogipsita.
Fonte: Autores.

CONCLUSÕES:

Os parâmetros para esfoliação são muito variáveis, precisando ser reajustáveis para cada caso, contudo foi possível identificar os parâmetros ideais para esfoliação em três diferentes surfactantes/solventes para o talco (SC, Triton X-100 e butanona) e para dois surfactantes/solventes no caso da gipsita (DMF e Triton X-100).

As caracterizações dos nanomateriais quanto a técnica AFM está foi bem-sucedida, sendo possível encontrar diversos flocos bidimensionais.

Já na análise de espectroscopia Raman foi possível confirmar que as imagens em formato de agulha eram nanogipsita, pois apresentavam os mesmos picos encontrados na bibliografia especializada.

A produção do compósito polimérico de gipsita em matriz de PVC foi realizada em uma primeira amostra com sucesso e o processo de caracterização está em fase preliminar, contudo já é possível observar nanogipsita na matriz polimérica. Em relação ao compósito polimérico de talco ainda não foi realizado testes para fabricação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCAR, A. B. et al. Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc. **2d Materials**, v. 2, n. 1, p. 8, Mar 2015.
- BACKES, Claudia et al. Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 243-255, 2016.
- BUTLER, S. Z. et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 2898-2926, Abr 2013.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogo e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CHEN, R. S.; AHMAD, S.; GAN, S. Characterization of recycled thermoplastics-based nanocomposites: Polymer-clay compatibility, blending procedure, processing condition, and clay content effects. **Composites Part B-Engineering**, v. 131, p. 91-99, Dez 2017.
- DE FARIA, Dalva Lucia A.; AFONSO, Marisa C.; EDWARDS, Howell GM. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, n. 12, p. 249-267, 2002.
- GONÇALVES, G. et al. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 44, p. 9927-9934, 2010.
- HOWLAND R. and BENATAR L. **A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy**, Park Scientific Instruments, 1996.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, Jul 2008.

- MAKINIEMI, R. O. et al. Conducting, Self-Assembled, Nacre-Mimetic Polymer/Clay Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 29, p. 15681-15685, Jul 2015.
- MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 442, n. 1-2, p. 74-77, Mar 2006.
- OSTERWALDER, Neil et al. Preparation of nano-gypsum from anhydrite nanoparticles: Strongly increased Vickers hardness and formation of calcium sulfate nano-needles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 2, p. 275-281, 2007.
- PARK, S. H.; BAE, J. Polymer Composite Containing Carbon Nanotubes and their Applications. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 11, n. 2, p. 109-115, 2017.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, Jul 2008.
- POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, Jan 2011.
- RAMANATHAN, T. et al. Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites - An investigation of particle size influence on nanocomposite and dispersion and their properties. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 45, n. 15, p. 2097-2112, Ago 2007.
- SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, Out 2011.
- SOBRINHO, A. C. P. L.; AMARAL, A. J. R.; DANTAS, J. O. C.; DANTAS, J. R. A. (2001). Balanco Mineral Brasileiro – Gipsita. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001>> Acesso em 19 nov 2019.
- TORRES, H. S. S.; VARAJAO, A.; SABIONI, A. C. S. Technological properties of ceramic produced from steatite (soapstone) residues-kaolinite clay ceramic composites. **Applied Clay Science**, v. 112, p. 53-61, Ago 2015.
- WHITE, Sheri N. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. **Chemical Geology**, v. 259, n. 3-4, p. 240-252, 2009.
- YUCE, E. et al. Properties and applications of nanoclay reinforced open-porous polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 46, Dez 2017.
- ZARE, Y. New models for yield strength of polymer/clay nanocomposites. **Composites Part B-Engineering**, v. 73, p. 111-117, Mai 2015.
- ZHAO, X. et al. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2357-2363, Mar 2010.
- ZOU, H.; WU, S. S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, Set 2008.

AGRADECIMENTOS:

Ao IFMG pelo apoio financeiro; ao Laboratório de Cristalografia (LabCri, Departamento de física, UFMG) pelos experimentos de difração de Raios-X.