

Imagem: Partículas de Nanossílica obtidas de Cavalinha (*Equisetum arvense L.*)
Caue Ribeiro

Nanocompósitos de Nanossílica Obtida de *Equisetum arvense L.* com Poli(Metacrilato de Metila)

José Manoel Marconcini¹
Edson Noriyuki Ito²
Wilson Tadeu Lopes da Silva³
Caue Ribeiro⁴
Washington Luiz Estevão Magalhães⁵
Elias Hage Junior⁶
Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁷

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma nova classe de compósitos composto por uma matriz polimérica e uma segunda fase constituída de estruturas inorgânicas, ou orgânicas, com dimensões típicas de 1 a 10^3 nm. Recentemente, nanocompósitos tem atraído a atenção de pesquisadores da academia, dos governos e da indústria devido a suas novas propriedades (LAACHACHI et al., 2007; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um importante termoplástico amorfo, transparente, com boa resistência química e à radiações ultravioleta. Uma das estratégias que pode se empregada na modificação de polímeros é a adição de nanopartículas à matriz polimérica, tais como argilas modificadas, partículas de sílica, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e negro de carbono (ETIENE et al., 2007; GROSS et al., 2007; YANG et al., 2006; KASHIWAGI et al., 2003; KASHIWAGI et al., 2005). Para aumentar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do PMMA, nanopartículas de sílica sintetizadas (YANG et al., 2006), têm sido utilizadas em compósitos híbridos (SUGIMOTO et al., 2006), e também em sistemas de PMMA adsorvida em sílica (BLUM et al., 2006). Estudos com agentes de acoplagem para o sistema PMMA/sílica também vem sendo avaliados (HUANG e QIU, 1997) para modificações e melhoria de adesão nos compósitos. A utilização e o estudo de novas fontes de sílica provenientes de vegetais são importantes para o conhecimento e o

desenvolvimento tecnológico. *Equisetum arvense L.* (nome popular: "Cavalinha") é uma planta rica em sílica, membro da família Equisetophyta (MICHIELIN et al., 2002). O objetivo deste trabalho é a preparação e o estudo por meio das propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e morfológicas na otimização do processamento de nanocompósitos de PMMA com nanossílica obtida de *Equisetum arvense L.*

Materiais e métodos

Materiais

Dois diferentes tipos de Poli(metacrilato de metila) foram utilizados, denominados PMMA 01DHAF (PMMA) e blenda de PMMA/elastômero (PMMAel) gentilmente cedidos pela Resarbras da Bahia. As nanopartículas de sílica foram obtidas a partir da queima controlada de caule de *Equisetum arvense L.*, usando condições similares as descritas em DE SOUZA et al. (2002). O copolímero metacrilato de metila/ glicilato de metila (MMA-GMA) foi sintetizado de acordo com ITO (2006) e usado como compatibilizante interfacial.

Métodos

Grânulos de PMMA e PMMAel foram pulverizados

¹Eng. de Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, marconcini@cnpdia.embrapa.br

²Eng. de Materiais, Dr. UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235 Caixa Postal, 676, São Carlos, SP CEP: 13565-905, ito@cnpdia.embrapa.br

³Químico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, wilson@cnpdia.embrapa.br

⁴Eng. de Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, caue@cnpdia.embrapa.br

⁵Eng. Químico, Dr., Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira, km 111 - Caixa Postal 319, Colombo, PR, CEP 83411-000, wmagalha@cnpf.embrapa.br

⁶Eng. de Materiais, Dr., UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, Caixa Postal, 676, São Carlos, SP, CEP: 13565-905, elias@power.ufscar.br

⁷Eng. de Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - São Carlos, SP, CEP 13560-970, mattoso@cnpdia.embrapa.br

em moinho criogênico. Todos os materiais foram previamente secos (12h a 70°C sob vácuo) antes do processamento. Partículas de sílica diluídas em água foram dispersas em ultrassom por 5 minutos antes da caracterização morfológica usando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM; Philips CM200, operando a 200kV). A caracterização reológica dos polímeros e compósitos foram realizadas em um misturador Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque HAAKE a 22°C a 50rpm por 10min. Os compósitos foram extrudados usando uma extrusora dupla rosca co-rotacional (d = 19mm and L/D = 25) da B&P Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, com perfil de temperatura de 200°C na zona de alimentação e 220°C nas outras zonas. Os corpos de prova foram injetados em injetora Arburg Allrounder modelo 270V, com perfil de temperatura de 210°C na zona de alimentação e 240°C nas zonas subseqüentes e temperatura de molde de 50°C. Para cada composição pelo menos 5 corpos de prova de ensaio de tração (ASTM D638 tipo I) foram ensaiados em uma máquina INSTRON modelo 5569, a 5mm min⁻¹. Os ensaios de impacto Izod foram realizados em pelo menos 10 corpos de prova, de acordo com a norma ASTM D256 em uma máquina CEAST modelo Resil25. As medidas de temperatura de distorção térmica, HDT, (ASTM D648-01) foram conduzidas usando-se um equipamento HDT/Vicat da CEAST modelo HDT6Vicicat.

Medidas de dureza Rockwell M hardness (ASTM D785 98) foram realizadas em um durômetro SÛSSEN-WOLPERT tipo Testor HT1. A taxa de queima na posição horizontal foi realizada de acordo com a norma ASTM D625-98.

A termogravimetria dos materiais foi realizada em um equipamento TGAQ500 (TA Instruments), sob atmosfera de nitrogênio, porta-amostra de platina, massa de amostras em torno de 10 mg, a 10°Cmin⁻¹ de temperatura ambiente a 800°C. Para análise morfológica dos compósitos, os corpos de prova moldados foram ultramicrotomados em filmes filmes de 30nm de espessura a -60°C em um ultramicrotomo e as morfologias observadas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) PHILIPS CM120, operando a 120kV.

Resultados e Discussão

Na Figura 1a observa-se a morfologia das partículas de sílica obtidas da Cavalinha, sob a forma de aglomerados rígidos. O tamanho de partícula observado apresentou grande dispersão na faixa de 20 a 100nm, o que provavelmente ocorreu devido a pré-sinterização das partículas durante a sua obtenção.

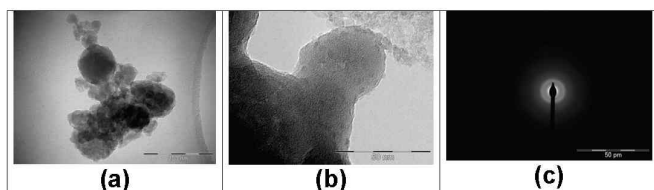


Fig. 1 - Fotomicrografias (MET) do pó de sílica de Cavalinha.

A Figura 1b (ampliação da Figura 1a) mostra partículas de 20 a 30nm coalescentes, indicando processos de transferência de massa entre as partículas, um fenômeno característico de processo de sinterização de partículas. Na Figura 1c pode se observar o padrão de

difração de raios X das nanopartículas com uma halo central amorfo muito difuso, característico de sílica amorfa.

Tabela 1: Temperatura de início de degradação (T_{deg}) dos nanocompósitos estudados.

Composição (%massa)	T_{deg} (°C)
PMMA	334,3
PMMA/SiO ₂ (98/2)	341,6
PMMA/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	341,6
PMMAel	364,5
PMMAel/SiO ₂ (98/2)	348,1
PMMAel/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	353,6

Na Tabela 1 observa-se que a adição de nanossílica no PMMA aumentou em 7°C a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Este resultado é altamente desejável pois uma das limitações deste material puro é a sua temperatura de início de degradação. Também é um resultado que está de acordo com a literatura, onde se observou comportamento similar para materiais híbridos de PMMA/sílica (SUGIMOTO et al., 2006). Para o PMMAel observou-se um efeito de redução na temperatura de início de degradação nos compósitos. Este efeito pode ter ocorrido devido a uma possível catálise da degradação da fase elastomérica ocasionado pelas nanopartículas de sílica, já que no PMMA sem elastômero este fenômeno não é observado. Na Figura 2 são apresentados os resultados de reometria de torque. Estes resultados mostram que a adição de nanopartículas de sílica aumentou o torque a 10 minutos de mistura, o que é um indicativo de aumento de viscosidade do compósito ao se comparar com o polímero puro. Este aumento observado demonstra interação entre os constituintes do sistema.

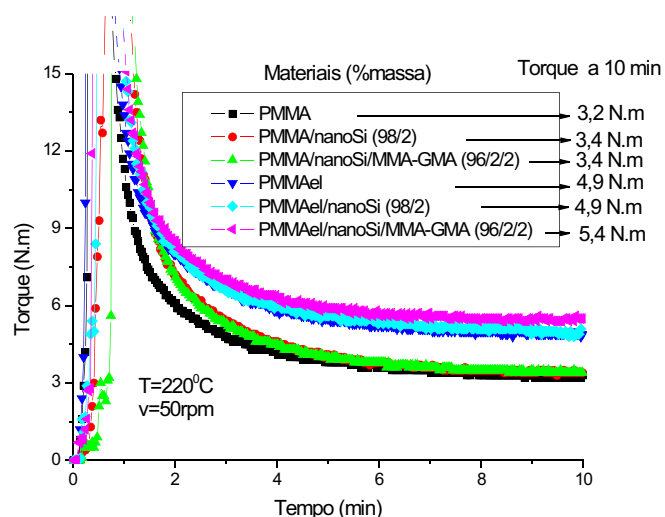


Fig. 2 - Reometria de torque dos nanocompósitos estudados.

Na Figura 3 apresentam-se os corpos de prova moldados por injeção, o que demonstra a processabilidade destes materiais em equipamentos convencionais de processamento de polímeros. A coloração dos nanocompósitos demonstra a potencialidade da utilização da nanossílica obtida de Cavalinha com agente fosqueante, em substituição a sílicas amorfas comerciais (sílica pirolítica e sílica precipitada).

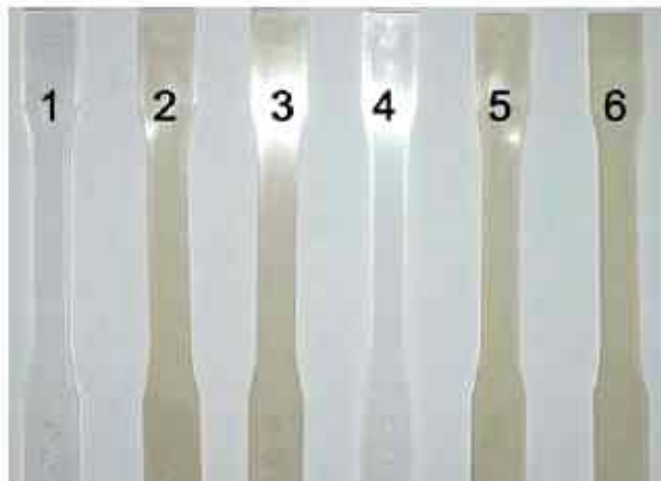


Fig. 3 - Corpos de prova moldados por injeção (1) PMMA; (2) PMMA/nanoSi; (3) PMMA/nanoSi/MMA-GMA; (4) PMMAel; PMMAel/nanoSi; (6) PMMAel/nanoSi/MMA-GMA.

Na Figura 4, os resultados de MET mostram a presença de aglomerados após o processamento, semelhantes em morfologia aos agregados da Figura 1. Este tipo de morfologia pode contribuir negativamente na performance de propriedades mecânicas dos compósitos.

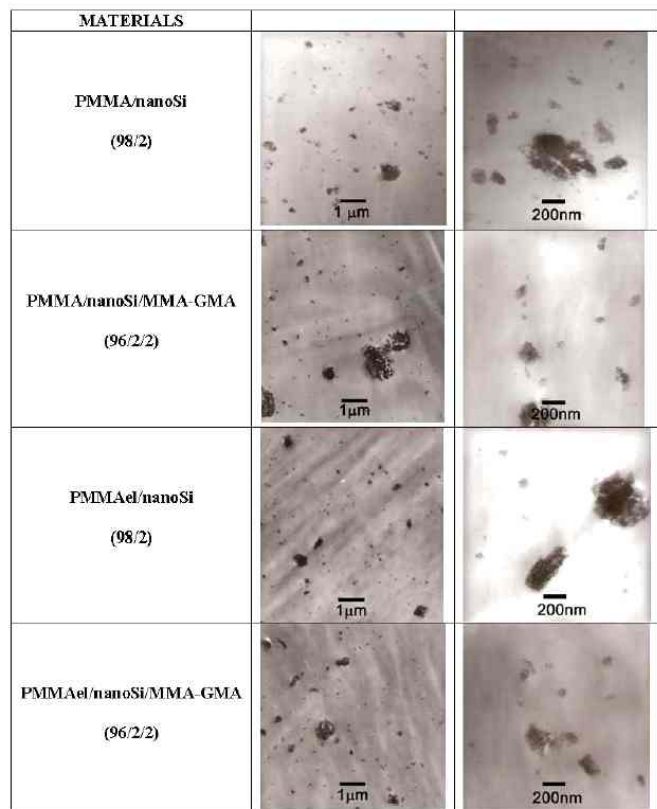


Fig. 4 - Fotomicrografias (MET) dos nanocompósitos estudados.

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados dos ensaios de tração dos polímeros e compósitos estudados. As propriedades mecânicas dos compósitos apresentaram pequenas variações, observando-se uma sutil redução na resistência à tração, na deformação na ruptura e nenhuma variação significativa no módulo de elasticidade.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de tração para o PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense* L.

Composição (% massa)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Elongação na Ruptura (%)
PMMA (100)	58,1 ± 1,6	3,0 ± 0,3	3,3 ± 0,7
PMMA/SiO ₂ (98/2)	56,2 ± 2,7	3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,3
PMMA/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	53,6 ± 3,4	3,1 ± 0,2	2,4 ± 0,3
PMMAel (100)	49,2 ± 0,8	2,4 ± 0,2	22,6 ± 3,2
PMMAel/SiO ₂ (98/2)	49,0 ± 0,3	2,5 ± 0,2	22,7 ± 3,2
PMMAel/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	48,8 ± 0,5	2,5 ± 0,2	24,4 ± 4,9

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados de ensaios de impacto Izod e de dureza superficial Rockwell. Pode-se observar uma redução na resistência ao impacto Izod dos nanocompósitos em relação ao PMMA (ou PMMAel) puro. Este fato indica uma mudança de comportamento de fratura da matriz polimérica, o que pode estar relacionada com a presença da fase inorgânica não totalmente dispersa, com a presença de aglomerados (ITO et al., 2007). Com relação à dureza superficial, as nanopartículas de sílica foram efetivas no aumento desta propriedade para o PMMA, enquanto para o PMMAel não apresentou variação de propriedade. Em aplicações com necessidade de aumento de dureza superficial encontra-se uma potencialidade de aplicação da nanossílica adicionada ao PMMA.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de impacto Izod e dureza Rockwell para o PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense* L.

Composição (% massa)	Resistência ao impacto Izod (J/m)	Dureza Rockwell (HR)
PMMA (100)	31,1 ± 1,7	50 ± 2
PMMA/SiO ₂ (98/2)	25,0 ± 1,2	57 ± 4
PMMA/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	24,5 ± 1,0	57 ± 4
PMMAel (100)	41,8 ± 4,0	123 ± 3
PMMAel/SiO ₂ (98/2)	35,2 ± 1,1	123 ± 4
PMMAel/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	36,6 ± 1,0	123 ± 3

Na Tabela 4, os resultados de HDT são apresentados, mostrando um sutil aumento desta propriedade dos nanocompósitos. Isto é um indicativo que a propriedade de distorção térmica é sensível à presença de sílica, o que pode ser intensificado em maiores concentrações do aditivo.

Tabela 4. Propriedades termo-mecânica (HDT) e de flamabilidade (taxa de queima) do PMMA, PMMAel e seus nanocompósitos com sílica obtida de *Equisetum arvense* L.

Composição (% massa)	HDT (°C)	Taxa de queima (mm/min)
PMMA (100)	66,1 ± 0,4	23,8 ± 1,1
PMMA/SiO ₂ (98/2)	66,7 ± 0,6	26,1 ± 1,0
PMMA/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	66,8 ± 0,8	27,3 ± 0,6
PMMAel (100)	65,0 ± 0,2	26,6 ± 0,7
PMMAel/SiO ₂ (98/2)	66,2 ± 0,6	26,1 ± 0,5
PMMAel/SiO ₂ /MMA-GMA (96/2/2)	66,1 ± 0,8	27,5 ± 1,0

Com relação aos testes de flamabilidade (Tabela 4) nenhuma melhoria foi observada, provavelmente devido à pequena concentração de sílica (2%). Comparando-se com o trabalho de Kashiwagi et al. (2003) foram investigadas composições com nanocompósitos PMMA/nanossílica com 13% de sílica para se obter um resultado efetivo com relação à retardância de chama.

O copolímero metacrilato de metila metacrilato de glicidila (MMA-GMA), um compatibilizante interfacial,

foi adicionado nos compósitos devido a presença do grupo reativo epóxi do GMA, com possibilidades de aumento de interação entre o PMMA (ou PMMAel) e as partículas de sílica. Porém os resultados deste trabalho demonstram que para a quantidade de sílica adicionada ao sistema, o compatibilizante não apresentou efetividade de interação, sugerindo-se a sua não utilização para baixas concentrações de sílica.

No balanço de propriedades mecânicas, a adição de 2% de nanossílica de Cavalinha mantém as propriedades mecânicas médias dos nanocompósitos, podendo-se utilizar este material como aditivo sem efeitos deletérios nas propriedades da matriz polimérica.

Conclusões

A adição de nanopartículas de sílica promoveu um aumento na viscosidade e nas propriedades térmicas do PMMA. A incorporação de nanossílica em matrizes termoplásticas a partir de processamento sob fusão mostra-se uma abordagem viável e promissora na obtenção de nanocompósitos com matriz termoplástica. As caracterizações realizadas mostraram um balanço de propriedades mecânicas e termo-mecânicas que foram mantidas com pequenas variações com a adição de 2% de nanossílica de Cavalinha.

Estudos de trabalhos futuros devem ser direcionados para a forma de síntese ou obtenção das nanopartículas e sua utilização como aditivo nestes compósitos para fornecer um melhor desempenho para o sistema em análise.

Agradecimentos

Este trabalho foi amparado pelos órgãos de fomento: Embrapa, CNPq, FAPESP, FINEP e PRONEX (CNPq/FINEP).

Referências

- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R-Reports*, Lausanne, v. 28, p. 1-63, 2000.
- BLUM, F. D.; YOUNG, E. N.; SMITH, G.; SITTON, O. C. Thermal analysis of adsorbed poly(methyl methacrylate) on silica. *Langmuir*, Washington, v. 22, p. 4741-4744, 2006.
- DE SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. Silica derived from burned rice hulls. *Materials Research*, [S. l.], v. 5, p. 467-474, 2002.
- ETIENNE, S.; BECKER, C.; RUCH, D.; GRIGNARD, B.; CARTIGNY, G.; DETREMBLEUR, C.; CALBERG, C.; JEROME, R. Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Dordrecht, v. 87, p. 101-104, 2007.
- GROSS, S.; CAMOZZO, D.; NOTO, V. D.; ARMELAO, L.; TONDELLO, E. PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-kappa hybrid inorganic-organic polymer films. *European Polymer Journal*, New York, v. 43, p. 673-696, 2007.
- HUANG, Z. H.; QIU, K. Y. The effects of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process. *Polymer*, [S. l.], v. 38, p. 521-526, 1997.
- ITO, E. N. *Estudos microrreológicos da blenda PBT/SAN*. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- ITO, E. N.; SILVA, W. T. L.; MARCONCINI, J. M.; RIBEIRO, C.; MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOSO, L. H. C.; HAGE JUNIOR, E. Effect of processing on the properties of poly (Methyl methacrylate) / silica nanocomposites. In: ANNUAL MEETING [OF] THE POLYMER PROCESSING SOCIETY - PPS, 23., 2007. Salvador, BA. *Program and book of abstracts...* São Carlos: Polymer Processing & Rheology Center DEMa/UFSCar, 2007. Oral 062. p. 64.
- KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS JÚNIOR, R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. Thermal and flammability properties of a silica-poly(methylmethacrylate) nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 89, p. 2072-2078, 2003.
- KASHIWAGI, T.; DU, F.; DOUGLAS, J. F.; WINEY, K. I.; HARRIS JÚNIOR, R. H.; SHIELDS, J. R. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials*, London, v. 4, p. 928-933, 2005.
- LAACHACHI, A.; COCHEZ, M.; LEROY, E.; FERRIOL, M.; LOPEZ-CUESTA, J. M. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 92, p. 61-69, 2007.
- MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. R.; HENSE, H. Extração Supercrítica de oleoresina de cavalinha - Equisetum arvense: composição e rendimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS CBCTA, 18., 2002, Porto Alegre. *Anais...* [S. l.: s. n.], 2002. v. 1. p. 3577-3580.
- SUGIMOTO, H.; DAIMATSU, K.; NAKANISHI, E.; OGASAWARA, Y.; YASUMURA, T.; INOMATA, K. Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles. *Polymer*, [S. l.], v. 47, p. 3754-3759, 2006.
- YANG, H.; HUANG, C.-Y.; XANTHOS, M. Synthesis and Characterization of silica/PMMA nanocomposites. In: Annual Technical Conference - ANTEC: Proceedings of Annual Technical Conference - ANTEC 2006. *Proceedings...* Charlotte, NC: SPE, 2006. v. 1. p. 256.

Comunicado Técnico, 88

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
 www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
 1a. impressão 2007: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
 Dr. João de Mendonça Naime,
 Dr. Washington Luiz de Barros Melo
 Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Revisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane