



---

## TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(METACRILATO DE METILA) E SÍLICA OBTIDA DE FONTES VEGETAIS

---

José M. Marconcini<sup>1\*</sup>; Edson N. Ito<sup>1,2</sup>; Wilson T. L. Silva<sup>1</sup>; Caue Ribeiro<sup>1</sup>, Washington L. E. Magalhães<sup>3</sup>, Elias Hage Jr<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

1 Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada para o Agronegócio – LNNA  
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

2 Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

3 Embrapa Florestas, Colombo, PR.

\*marconcini@cnpdia.embrapa.br

**Projeto Componente:** PC 4 **Plano de Ação:** 01.05.1.01.04.02

---

### Resumo

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos utilizando-se dois termoplásticos comerciais, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e uma blenda de PMMA/elastômero (PMMAel), com nanossílica obtida de cavalinha (*Equisetum arvense L.*). Para o estabelecimento das condições de processamento dos compósitos as propriedades reológicas, térmicas e morfológica destes foram investigadas. 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 no estado fundido mostra-se uma abordagem viável e promissora na obtenção de nanocompósitos.

**Palavras-chave:** acrílico, Poli(metacrilato de metila), sílica, nanocompósitos, *Equisetum arvense L.*

---

### Introdução

Recentemente, nanocompósitos têm atraído a atenção de pesquisadores da academia, dos governos e da indústria devido a suas novas propriedades<sup>1,2</sup>. 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<sup>3-6</sup>. Para aumentar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas do PMMA, nanopartículas de sílica sintetizadas<sup>4</sup> têm sido utilizadas em compósitos híbridos<sup>7,8</sup> e também em sistemas de PMMA adsorvida em sílica<sup>9</sup>.

Estudos com agentes de acoplagem para o sistema PMMA/sílica também vem sendo avaliados<sup>10</sup>. 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<sup>11</sup>. O objetivo deste trabalho é a preparação e o estudo por meio das propriedades reológicas, 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 Sousa *et. al*<sup>12</sup>. O copolímero MMA-GMA foi sintetizado de acordo com Ito<sup>13</sup> e usado como compatibilizante interfacial.

### Métodos

Grânulos de PMMA e PMMAel foram pulverizados 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 subsequentes e temperatura de molde de 50°C. 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<sup>-1</sup> de temperatura ambiente a 800°C. Para análise morfológica dos compósitos, os corpos de prova moldados foram ultramicrotomados em 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 mostra 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.

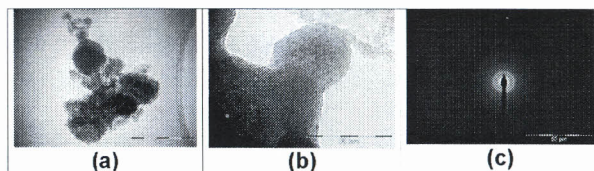


Figura 1: Fotomicrografias (MET) do pó de sílica de Cavalinha.

A figura 1b (ampliação da figura 1a) mostra partículas de 20 a 30nm coalescentes, indicando que 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 <sub>2</sub> (98/2)	341,6
PMMA/SiO <sub>2</sub> /MMA-GMA (96/2/2)	341,6
PMMAel	364,5
PMMAel/SiO <sub>2</sub> (98/2)	348,1
PMMAel/SiO <sub>2</sub> /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<sup>7</sup>. 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.

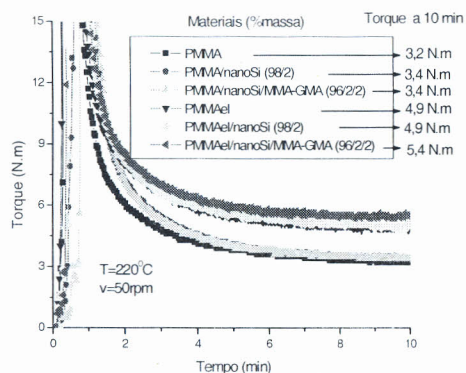


Figura 2: Reometria de torque dos nanocompósitos estudados.

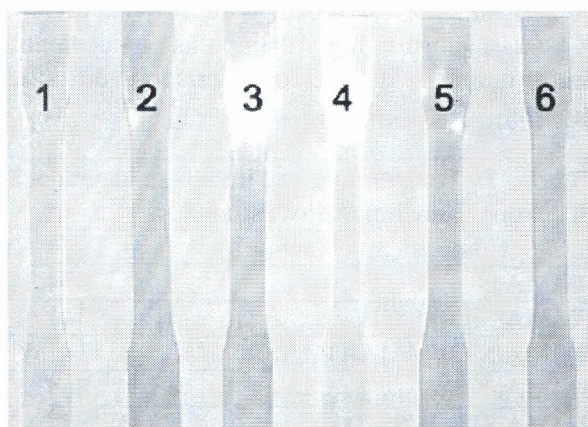


Figura 3: Corpos de prova moldados por injeção (1) PMMA; (2) PMMA/nanoSi; (3) PMMA/nanoSi/MMA-GMA; (4) PMMAel; PMMAel/nanoSi; (6) PMMAel/nanoSi/MMA-GMA.

Na Figura 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).

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.

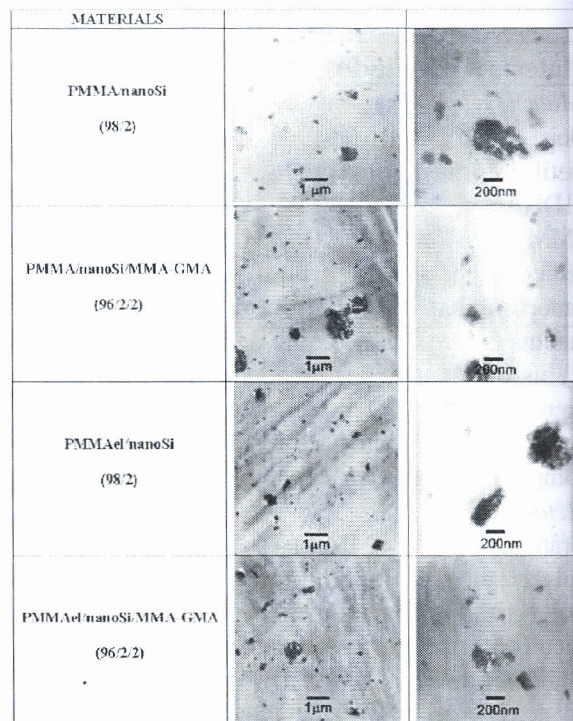


Figura 4: Fotomicrografias (MET) dos nanocompósitos estudados.

## 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.

## Referências

- LAACHACHI, M.; COCHEZ, E.; LEROY, M.; FERRIOL, J. M.; LOPEZ-CUESTA. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v 92, p. 61, 2007.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Materials Sci. & Eng.** [S. l.], v. 28, n. 1, 2000.
- ETIENE, S.; BECKER, C.; RUCH, D.; GRIGNARD, B.; CARTIGNY, G.; DETREMBLEUR, G.; CALBERG, C.; JEROME, R. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 87, p. 101, 2007.
- YANG, H.; HUANG, C-Y.; XANTHO, M. [S. l.]: ANTEC, 2006 526 p.
- KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS JR., R. H.; AWAD, W. H.; SHIELDS, J. R. **J. Appl. Polym. Sci.** [S. l.], v. 89, p. 2072, 2003.

- 6 KASHIWAGI, T.; DU, F.; DOUGLAS, J. F.; WINEY, K. I.; RICHARD, H.; HARRIS JR, J.R. SHIELDS. **Nature Materials**, [S. l.], v. 4, p. 928, 2005.
- 7 SUGIMOTO, H.; DAIMATSU, K.; NAKANISHI, E.; OGASAWARA, Y.; YASUMURA, T.; INOMATA, K. **Polymer**, [S. l.], v. 47, p. 3754, 2006.
- 8 GROSS, S.; CAMOZZO, D.; NOTO, V. D.; ARMELAO, L.; TONDELLO, E. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 43, p. 673, 2007.
- 9 BLUM, F. D.; YOUNG, E. N.; SMITH, G.; SITTON, O. C. **Langmuir**, [S. l.], v. 22, p. 4741, 2006.
10. HUANG, Z. H.; QIU, K. Y. **Polymer**, [S. l.], v. 38, p. 521, 1997.
- 11 MICHIELIN, E. M. Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S. R. S. HENSE, H. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 28., 2002. [Anais...]. [S. l.: s. n.], 2002. p. 3577. v.1.
- 12 SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. **Materials Research**, [S. l.], v. 5, p. 467, 2002.
- 13 ITO, E. N. 2006. (PhD Thesis) - Federal University of Sao Carlos, São Carlos.