

AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PHB POR RMN DE BAIXO CAMPO

Mariana Bruno Rocha e Silva ¹, Maria Inês Bruno Tavares ¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, UFRJ – 21945 970, Rio de Janeiro – RJ
mibt@ima.ufrj.br

Os nanocompósitos a base poli(3-hidroxi butirato) (PHB), contendo diferentes teores de argila organofílica comercial (viscogel B8), foram preparados empregando a intercalação por solução. A relação entre as condições de processamento, estrutura molecular e interação intermolecular entre os componentes dos nanocompósitos foram investigadas por ressonância magnética nuclear (RMN), como parte da metodologia de caracterização, que vem sendo usada por Tavares et al. Esta envolve a determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio, T_{1H} , por RMN no estado sólido. A difração de raios X também foi empregada porque esta é uma técnica convencional, geralmente usada para obter a primeira informação sobre a formação de um nanocompósito. Mudanças na cristalinidade do PHB foram observadas após a incorporação da argila organofílica à matriz polimérica. Estas mudanças na microestrutura foram detectadas pela variação dos valores de relaxação nuclear do hidrogênio e por raios X, que mostram um aumento no espaço interlamelar da argila devido à incorporação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila.

Palavras-chave: PHB, nanocompósito, RMN de baixo campo, viscogel B8.

Evaluation of PHB nanocomposite by low Field NMR.

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) based on nanocomposites containing different amounts of a commercial organically modified clay (viscogel B8) were prepared employing solution intercalation method. The relationship among the processing conditions; molecular structure and intermolecular interaction, between both nanocomposite components, were investigated using a nuclear magnetic resonance (NMR), as a part of characterization methodology, which has been used by Tavares et al. It involves the proton spin-lattice relaxation time, T_{1H} , by solid state nuclear magnetic resonance, employing low field NMR. X-ray diffraction was also employed because it is a conventional technique, generally used to obtain the first information on nanocomposite formation. Changes in PHB crystallinity were observed after the organophilic nanoclay had been incorporated in the polymer matrix. These changes, in the microstructure, were detected by the variation of proton nuclear relaxation time values and by X-ray, which showed an increase in the clay interlamellar space due to the intercalation of the polymer in the clay between lamellae.

Keywords: PHB, nanocomposite, low Field NMR, viscogel B8.

Introdução

No mundo atual as questões ambientais estão em foco e sabemos que produtos biodegradáveis e de origem natural e renovável estão sendo cada vez mais apreciados pelo mercado mundial. Contemplando tal classe de produtos temos os polímeros naturais que, por sua característica renovável no meio ambiente, vem sendo largamente estudados para utilização e substituição em lugar dos polímeros de origem petroquímica principalmente. O poli(3-hidroxi butirato) é um polímero natural de origem bacteriana já produzido e utilizado em diversas partes do mundo, no entanto suas propriedades não permitem uma diversidade de aplicações muito grande.

O presente estudo envolve a modificação da matriz polimérica de PHB pela incorporação de argila organofílica, viscogel B8, para formar um nanocompósito e a avaliação das mudanças microestruturais pela determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio por

RMN de baixo campo, já que esta espectroscopia permite avaliar a mobilidade molecular e as interações intermoleculares na faixa de 4 a 50 nm [1-5].

Experimental

A preparação dos nanocompósitos foi feita com cinco diferentes proporções de viscogel B8 e PHB: 1/99, 3/97, 5/95, 7/93 e 10/90, em um total de 4,0g de massa. O solvente utilizado foi o tetracloreto de carbono (TCE), por ter se mostrado um bom solvente, segundo um prévio teste de solubilidade, para a argila e principalmente para o PHB à temperatura ambiente, mantendo-os solúveis e ajudando a dispersar a argila pela matriz polimérica. Primeiramente se solubilizou cada proporção do polímero em aproximadamente 35mL de TCE e cada proporção da argila em aproximadamente 5mL do solvente, mantendo-os em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas. Após a completa solubilização de ambos os componentes de cada mistura, eles foram vertidos em um mesmo becker e colocados sob agitação magnética também à temperatura ambiente para auxiliar a dispersão da argila através das cadeias do polímero. Esta agitação se deu por aproximadamente 3 horas para cada mistura e ao final desta, todas foram vertidas em placas de petri de 10cm de diâmetro, para cada proporção feita foram utilizadas 3 placas no intuito de formar filmes finos com o nanocompósito.

Os filmes foram postos para secar em estufa com circulação a 50°C durante o período de duas semanas. Ao final do processo de secagem dos filmes a maioria já não se encontrava mais aderido ao vidro da placa formando um filme uniforme e semitransparente. Quando necessário, os filmes foram removidos das placas apenas com o auxílio de uma espátula, evitando a utilização de etanol ou outro solvente para facilitar a soltura do filme da placa.

A saída do solvente foi acompanhada por análise de infravermelho para se ter certeza de que não havia mais resíduos e que a amostra se tratava apenas do nanocompósito que se desejava obter.

As análises de RMN de baixo campo magnético foram efetuadas por meio da determinação do tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede (T_1H), em um equipamento de RMN Resonance Maran Ultra 23 MHz para RMN de baixo campo. As amostras, na forma de filme, íntegras, foram colocadas em um tubo de 18 mm, sendo este colocado na sonda. A frequência de observação do núcleo de 1H (MHz) foi de 23 MHz, a sequência de pulso empregada foi ($180^\circ - \tau - 90^\circ$), a faixa de intervalo do tempo de espera entre os pulsos de 90° e 180° , τ , variou de 0,1 – 10.000 segundos e o intervalo de reciclo foi de 5s. Os valores do parâmetro de relaxação foram calculados pelo programa do equipamento.

Resultados e Discussão

As amostras obtidas pela técnica de intercalação polímero-argila via solução, para preparação do nanocompósito, apresentaram-se semitransparentes e bastante flexíveis, bem como se mostraram com certa resistência, como pode ser observado na Figura 1.

Cabe ressaltar que todas as proporções utilizadas apresentaram características visuais e tácteis semelhantes, como está representado na Figura 1.



Figura 1 – Filme de PHB com viscogel B8 preparado em solução com TCE na proporção de 5/95 de argila/polímero.

Os filmes PHB foram analisados por RMN de baixo campo visando determinar o parâmetro de relaxação, T_1H , para a comparação com os tempos de relaxação a serem determinados para os diferentes nanocompósitos, e poder inferir se houve modificação da matriz polimérica, quando da incorporação da argila organofílica. A Tabela 1 mostra os resultados nos valores de T_1H para as amostras analisadas.

Tabela 1 – Valores de relaxação nuclear do hidrogênio para os nanocompósitos viscogel B8/PHB

Proporção Viscogel B8/PHB	Valor de T_1H (ms)
0/100	683
1/99	654
3/97	570
5/95	440
7/93	489
10/90	487

Pelos valores listados na Tabela 1, dois pontos importantes podem ser avaliados. O primeiro diz respeito ao fato de que a incorporação de argila no PHB, até a proporção de 5% causou um decréscimo no valor do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio, o que mostra que houve a formação de um nanocompósito com grau de esfoliação. É sabido que metais são agentes de relaxação quando ocorre o fenômeno da ressonância magnética nuclear, o que nos permite inferir que o decréscimo observado nos valores de relaxação até o teor de 5% de argila é referente à formação de uma estrutura esfoliada, pois as cadeias poliméricas estão em torno das lamelas da argila, totalmente desorganizadas. O decréscimo no valor de relaxação também denota um aumento na mobilidade molecular das cadeias poliméricas, o que mais uma vez, indica a formação de nanocompósito com alto grau de esfoliação, já que se fosse formado um nanocompósito intercalado os valores de relação iriam aumentar devido à diminuição da mobilidade molecular das cadeias poliméricas por estarem constringidas entre as lamelas da argila, e se não houvesse a formação de nanocompósito os valores de relaxação da cadeia polimérica deveriam manter-se inalterados já que o compósito teria fases separadas. O segundo ponto a ser discutido pelos dados da referida Tabela em haver com os valores de relaxação das proporções com maiores teores de argila, 7 e 10%, que aumentaram em face de um limite de dispersão/esfoliação da argila pela matriz polimérica, apresentando assim uma mobilidade menor em comparação com a proporção 5%.

Pelas análises de DRX (Figura 2), foi observado o desaparecimento do pico da argila e a mudança de forma dos picos de cristalinidade do PHB em todas as proporções de argila/polímero utilizadas neste estudo. Estes dados confirmam a formação de um nanocompósito esfoliado/intercalado, como detectado pelas medidas de relaxação nuclear do hidrogênio por RMN de baixo campo.

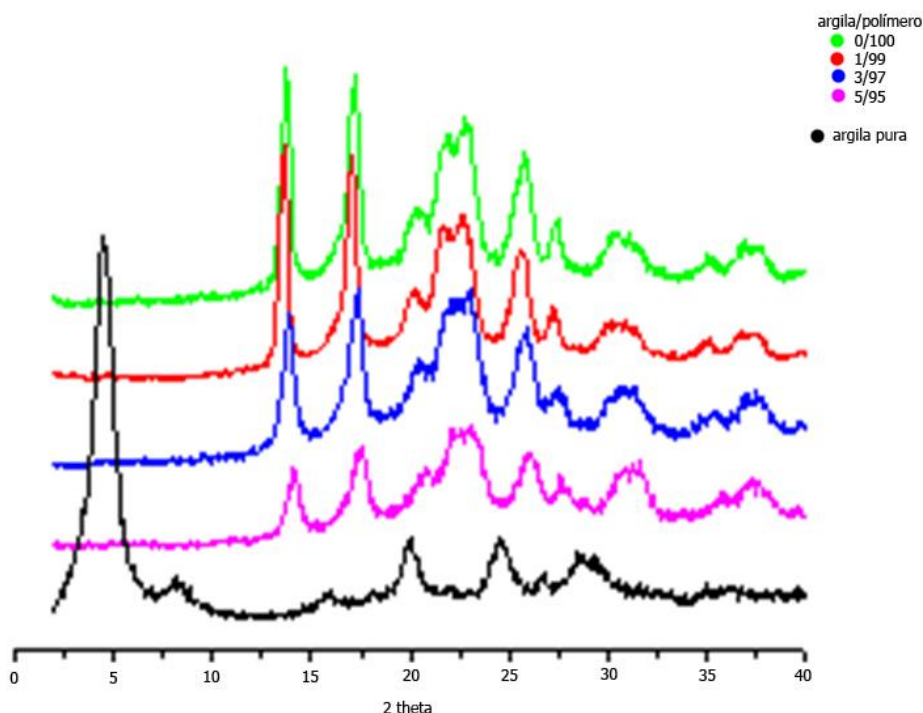


Figura 2 – Comparação entre algumas análises de raios X dos nanocompósitos de PHB.

Segundo os dados do RMN de baixo campo o melhor grau esfoliação/intercalação ocorreu para a proporção de 5/95, uma vez que para este nanomaterial se obteve o menor valor de T_1 entre os nanocompósitos avaliados.

Conclusões

O estudo da preparação de nanocompósitos à base de PHB se mostrou bastante útil no que diz respeito à modificação das propriedades do polímero, como por exemplo, a cristalinidade, que foi reduzida, sendo confirmada tanto pela determinação dos valores de T_1H por RMN de baixo campo, quanto pelas análises de raios X.

Este trabalho é preliminar, entretanto as análises já realizadas permitem-nos concluir que, não só houve a formação do nanocompósito nas condições empregadas, como também, a sua observação pelo RMN de baixo campo, corroborando a técnica convencional mais usada, a difração de raios X.

Agradecimentos

Ao suporte provido pela CNPq e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. R. F. Nogueira, M. I. B. Tavares and R. A. S. San Gil, *J. of Metastable and Crystallinity*, 22, 2004.
2. R. F. Nogueira; M.I.B. Tavares; R.A.S. San Gil; N.M. Silva, *Polymer Testing*, 24, 358, 2005.

3. M. I. B. Tavares, R. F. Nogueira, R. A. S. San Gil, M. Preto, T. C. Rodrigues, E. O. Silva, E. Miguez, *Polymer Testing*, 26, 1100, 2007.
4. M. I. B. Tavares, E. O. Silva, J. S. Nogueira in Anais do Macro 2006 – World Polymer Congress / 41st International Symposium in Macromolecules, Rio de Janeiro, RJ, 16-21 de julho de 2006.
5. R.E. Kylest, A. E. Tonelli, *Macromolecules*, 2003.