

CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA FUNCIONALIZADOS COVALENTEMENTE PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

D. L. Francisco ^{1*}; F. A. Silva ¹; L. B. Paiva ²; W. Aldeia, W.²; A.B. Lugão ¹; E. Moura ¹

¹ Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (SP), Brasil

² Núcleo de Bionanomanufatura (BIONANO), Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo (SP), Brasil
Avenida Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo – SP, CEP 05508-000
danae_lopes@hotmail.com*

RESUMO

A haloisita (HNT) possui interessantes características suscitando seu interesse como candidata à produção de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho. O teor relativamente baixo de grupos hidroxílicos em sua superfície a torna relativamente hidrofóbica, embora, às vezes, isso não seja suficiente para garantir uma boa adesão interfacial com a matriz polimérica. Sendo então, necessário um tratamento hidrofóbico adicional para favorecer a compatibilidade com a matriz. No presente estudo, um tratamento hidrofóbico da HNT foi avaliado a partir de soluções hidrolisadas de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MAPTS) em meio alcoólico. A HNT modificada foi caracterizada através da análise de área superficial específica, análise termogravimétrica e ensaio de extração em solução de água/tolueno. Os resultados mostraram uma redução na área superficial, um aumento na perda de massa final no ensaio termogravimétrico e um deslocamento da HNT modificada para o tolueno, evidenciando a funcionalização da HNT com o MAPTS.

Palavras-chave: nanotubos, haloisita, funcionalização, MAPTS

1. INTRODUÇÃO

Na década de 40 iniciaram-se extensivas pesquisas sobre a haloisita (HNT) retomando sua atenção nos últimos anos (1). A HNT é um nanotubo inorgânico natural de paredes múltiplas (1D), com uma geometria semelhante à dos nanotubos de carbono (CNTs). A sua fórmula química é semelhante a da caulinite, representado por $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, em que n pode variar de 0 a 2, o que representa haloisita desidratado e hidratado, respectivamente (1–3).

Os nanotubos de haloisita (HNTs) variam de tamanho dependendo das condições de cristalização e de sua origem geológica. Algumas de suas principais características, como microestrutura tubular, tamanho reduzido, elevada razão de aspecto (10 a 50), alta resistência mecânica (módulo de elasticidade - 140 GPa) despertaram interesse para sua incorporação em polímeros, podendo resultar em nanocompósitos poliméricos de alta *performance* (4 –10).

A maioria dos grupos de aluminóis (Al-OH) está localizada na parte interna do haloisita, enquanto na superfície externa o grupo siloxano (Si-O-Si) está presente com alguns silanóis/ aluminóis nas bordas das folhas. A quantidade relativamente pequena de grupos hidroxila (O-H) na superfície do haloisita a torna relativamente hidrofóbica quando comparada a outras nanoargilas e nanosílica. Porém, às vezes, a hidrofobicidade natural da haloisita não é suficiente para a adesão interfacial nos compósitos, sendo necessário, portanto, proceder a um tratamento hidrofóbico dos HNTs, antes de sua incorporação nos polímeros, maximizando as interações interfaciais (1-2).

A funcionalização do haloisite pode ser dividida em dois grupos principais: funcionalização covalente e funcionalização não covalente (1). No presente estudo, uma funcionalização covalente com base em uma sinalização com o MAPTS (3-(trimetoxisilil)propil metacrilato) foi avaliada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Nanotubos de haloisita; número CAS 1332-58-7, fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2 H_2O$, peso molecular 294,19 g/mol, densidade de 2,53 g/cm³, diâmetro entre 30 nm a 70 nm e comprimento entre 1 µm a 3 µm da Sigma Aldrich. O funcionalizante MAPTS (3-(trimetoxisilil)propil metacrilato); número CAS 2530-85-0, fórmula linear $H_2C=C(C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$, peso molecular de 248,35 g/mol da Sigma Aldrich.

2.2. Funcionalização da HNT

Realizou-se um planejamento experimental, a fim de testar quatro diferentes condições de funcionalização, com diferentes proporções entre haloisita e MAPTS, conforme mostra a **Tabela 1**.

Tabela 1. Amostras de HNTs funcionalizada com diferentes quantidade de MAPTS.

Amostra	HNTs (% em massa)	MAPTS (% em massa)	HNTs (g)	MAPTS (g)
100 H	100	0	10	0
75HM	75	25	10	3,3
50HM	50	50	10	10
25HM	25	75	10	30
10HM	10	90	10	90

2.3. Caracterização

2.3.1. Ensaio de extração em solução de água/tolueno

O experimento de extração foi realizado para verificar a hidrofobicidade da haloisita pura e da haloisita funcionalizada. Em tubos de ensaio separados adicionou-se cerca de 0,2 g de cada composição estudada. Primeiro adicionou-se 10 mL de tolueno seguido por 10 minutos de sonificação, posteriormente adicionou-se 10 mL de água deionizada seguido de mais 10 minutos de sonificação. Após repouso observou-se a retenção das amostras.

2.3.2. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA/DSC1. Duplicatas de cada amostras foram submetidas a um programa de aquecimento na faixa de 25 °C a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 50 mL/min.

2.3.3. Área superficial específica (BET)

A área superficial específica das amostras foram determinadas através das isotermas de *Brunauer, Emmett and Teller* (BET) com o equipamento Micromeritics Gemini V. As amostras foram previamente desumidificadas sob vácuo a uma temperatura de 60 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de extração água/tolueno

O teste de hidrofiliicidade utilizando água e tolueno (**Figura 1**) mostra que a HNT pura não sofre inchamento em água e apresentam um carácter mais hidrofílico, uma vez que encontram-se na fase de água. A medida que funcionalizamos a HNT, aumentamos a sua afinidade com o tolueno e encontramos um deslocamento da HNT para a fase de tolueno, mostrando uma interação entre a HNT e o silano MAPTS.

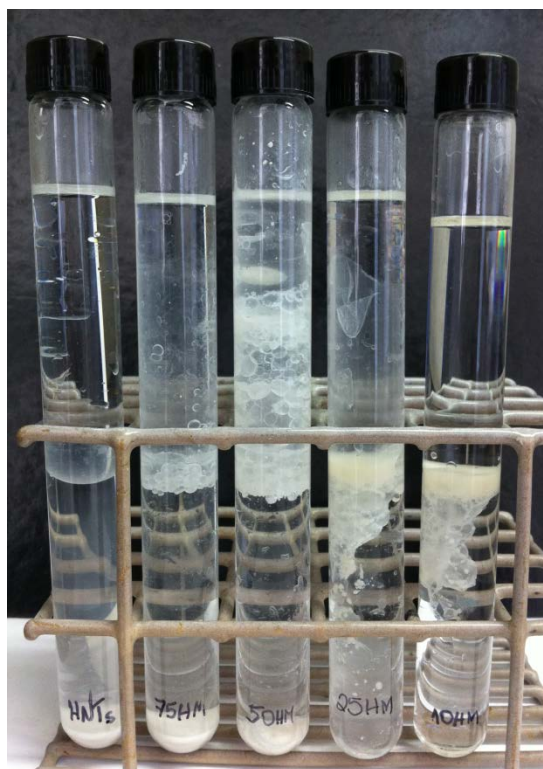


Figura 1. Ensaio de extração em água (abaixo) e tolueno (acima) das amostras 100 H (HNTs), 75HM, 50HM, 25HM e 10HM.

3.2. Análise termogravimétrica (TG)

A **Tabela 2** mostra os resultados das análises termogravimétricas. Na faixa de temperatura entre 25 °C e 100 °C ocorre a perda de massa relacionada a liberação da água adsorvida fisicamente na HNT. A HNT pura (100H) apresenta a maior perda de massa. As amostras funcionalizadas com MAPTS apresentam menores perdas de massa nessa região, indicando que a funcionalização é responsável por modificar o carácter da HNT, tornando-a menos hidrofílica. A segunda faixa de perda de massa, entre 100 °C e 250 °C ocorre a perda da água interlamelar da HNT. Os nanotubos funcionalizados também apresentam menor perda de massa nessa região, o que deve ser atribuído a presença do funcionalizante na estrutura da HNT. Na faixa de temperatura entre 250 °C e 650 °C, as amostras funcionalizadas já apresentam maior perda de massa que a haloisita pura, indicando uma possível ligação do funcionalizante MAPTS na superfície da haloisita, e que nessa faixa de temperatura

ocorre a degradação deste. Tendências semelhantes foram observadas por Potón et al. (2014) para nanotubos de titânio funcionalizados (11).

Tabela 2. Resultados das análises termogravimétricas das amostras.

Amostra	25 - 100 (°C)	100 - 250 (°C)	250 - 650 (°C)
	massa (%)	massa (%)	massa (%)
100H	2,09±0,34	3,62±0,55	16,27±0,50
75HM	1,48±0,40	2,75±0,70	16,49±0,57
50HM	1,43±0,34	2,68±0,56	16,45±0,44
25HM	1,37±0,39	2,61±0,76	16,87±0,57
10HM	1,02±0,47	2,14±0,68	19,13±0,22

3.3. Área superficial específica (BET)

Os resultados obtidos pelo método BET (Figura 2 e tabela 3) mostram que a área superficial específica (BET) tende a diminuir com o aumento da quantidade de MAPTS. O mesmo foi observado por outros autores com a funcionalização da HNT (12 - 13).

A **Tabela 3** mostra que a constante C também tende a diminuir com o aumento da quantidade de MAPTS. A constante C de BET está relacionada com a interação das moléculas de nitrogênio adsorvido e a superfície da haloisita. Quanto maior o valor de C, maior a energia de interação entre o gás e os grupos livres de Al-OH /Si-OH na superfície da HNT. Isto pode explicar a diminuição de C com as reações de silanização, reduzindo a quantidade de grupos livres na superfície da HNT, evidenciando que existe um interação entre a HNT e o funcionalizante MAPTS (12) .

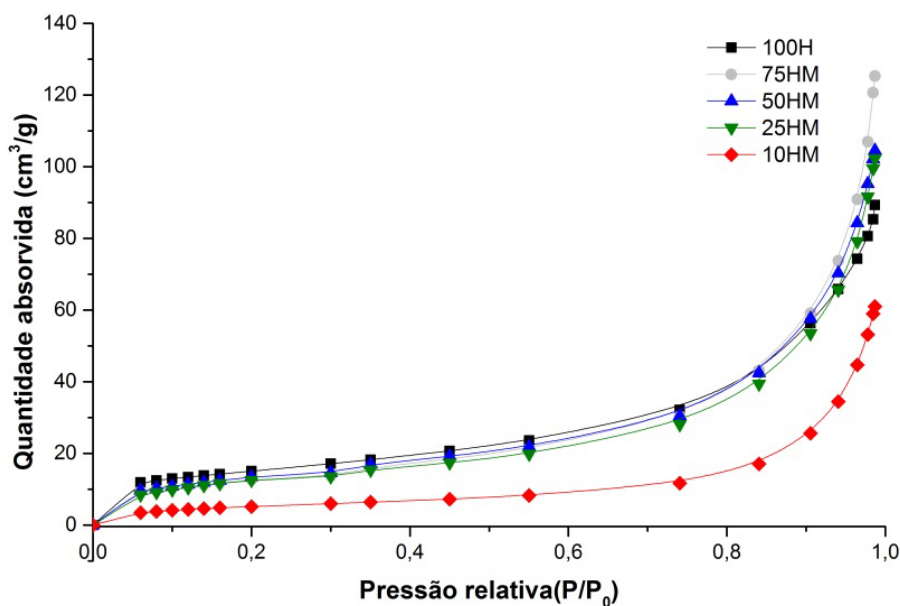


Figura 2. Curvas de área superficial específica (BET) das amostras.

Tabela 3. Valores de área superficial específica e constante C.

Amostra	BET (m²/g)	BET constante C
100H	53,72	154,94
75HM	46,27	68,08
50HM	49,80	56,19
25HM	47,95	38,51
10HM	19,86	38,93

4. CONCLUSÃO

Assim como outros nanoreforços, um dos maiores problemas da HNT é a formação de aglomerados, dificultando a obtenção de uma distribuição homogênea na matriz, causando uma transferência de carga mecânica insuficiente. Tais problemas podem ser solucionados por uma modificação eficiente na superfície da HNT. No presente estudo, a funcionalização da HNT com o silano MAPTS mostrou-se efetiva. O caráter hidrofílico da HNT foi alterado para um caráter mais hidrofóbico, deslocando a HNT funcionalizada para a fase do tolueno, como observado pelo ensaio de extração água/tolueno. A perda de massa a temperaturas mais baixas, tornou-se menor com a funcionalização, indicando que a HNT funcionalizada apresenta menor afinidade por água. Já a temperaturas mais altas as amostras funcionalizadas apresentaram maiores perdas, indicando uma possível ligação do MAPTS com a HNT e a degradação deste. A área superficial específica e a constante C também reduziram mediante a funcionalização da HNT.

5. AGRACEDIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), e ao Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia (SisNANO), CNPq Processo número: 402298/2013-6 pelo aporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- (1) M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1498–1525, 2014.
- (2) M. Du, B. Guo, and D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review," *Polym. Int.*, vol. 59, no. 5, p. n/a-n/a, 2010.
- (3) Y. Zhang, A. Tang, H. Yang, and J. Ouyang, "Applications and interfaces of halloysite nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 8–17, 2016.
- (4) K. Hedicke-Höchstötter, G. T. Lim, and V. Altstädt, "Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 3–4, pp.

330–334, 2009.

- (5) A. Riza Erdogan, I. Kaygusuz, and C. Kaynak, "Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 7, pp. 1350–1361, Jul. 2014.
- (6) B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, M. Du, M. Liu, and D. Jia, "Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites," *Thermochim. Acta*, vol. 484, no. 1–2, pp. 48–56, 2009.
- (7) B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, and D. Jia, "Structure and Performance of Polyamide 6/Halloysite Nanotubes Nanocomposites," *Polym. J.*, vol. 41, no. 10, pp. 835–842, 2009.
- (8) U. A. Handge, K. Hedicke-Höchstötter, and V. Altstädt, "Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 12, pp. 2690–2699, May 2010.
- (9) K. Prashantha, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Highly dispersed polyamide-11/halloysite nanocomposites: Thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 1, pp. 313–321, Oct. 2013.
- (10) B. Lecouvet, J. G. Gutierrez, M. Sclavons, and C. Bailly, "Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 226–235, 2011.
- (11) P. I. Pontón *et al.*, "The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, pp. 315–322, 2014.
- (12) A. F. Peixoto, A. C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, and C. Freire, "Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 219, pp. 145–154, 2016.
- (13) M. Liu, B. Guo, M. Du, and D. Jia, "The Role of Interactions between Halloysite Nanotubes and 2,2'-(1,2-Ethenediyl-di-4,1-phenylene) Bisbenzoxazole in Halloysite Reinforced Polypropylene Composites," *Polym. J.*, vol. 40, no. 11, pp. 1087–1093, 2008.

CHARACTERIZATION OF COVALENTLY FUNCIONALIZED HALLOYSITE NANOTUBES FOR APPLICATION IN POLYMER MATRIX COMPOSITES

ABSTRACT

The halloysite (HNT) has interesting characteristics raising its interest as a candidate for the production of high performance polymeric nanocomposites. The relatively low content of hydroxyl groups on its surface renders it relatively hydrophobic, although sometimes this is not sufficient to ensure good interfacial adhesion to the polymer matrix. Further hydrophobic treatment is then required to favor compatibility with the matrix. In the present study, a hydrophobic treatment of HNT was evaluated from hydrolysed solutions of 3- (trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MAPTS) in an alcoholic medium. The modified HNT was characterized by specific surface area analysis, thermogravimetric analysis and extraction test in water / toluene solution. The results showed a reduction in the surface area, an increase in the final mass loss in the thermogravimetric assay and a displacement of the modified HNT to the toluene, evidencing the functionalization of the HNT with the MAPTS.

Keywords: nanotubes, halloysite, functionalization, MAPTS