

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ARGILAS ORGANOFÍLICAS ATRAVÉS DO PROCESSO DE SPRAY DRYING

Paulo R. A. Bernardo<sup>1\*</sup>, Luiz A. Pessan<sup>2</sup>, Antonio J. F. de Carvalho<sup>3</sup>, Suel E. Vidotti<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – PPG-CEM/UFSCar, São Carlos-SP – [professorpaulorodrigo@yahoo.com.br](mailto:professorpaulorodrigo@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – DEMa/UFSCar, São Carlos-SP – [pessan@ufscar.br](mailto:pessan@ufscar.br)

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (EESC/USP), São Carlos-SP – [toni@sc.usp.br](mailto:toni@sc.usp.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal do ABC - UFABC, Santo André-SP – [suel.vidotti@ufabc.edu.br](mailto:suel.vidotti@ufabc.edu.br)

**Resumo:** O objetivo do trabalho foi o estudo e preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas montmorilonitas organofílicas (MMT) através do processo de spray drying. Uma nova técnica foi proposta e testada para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, baseada no uso do processo de spray drying para produzir um nanocompósito com elevado teor de argila. O processo consistiu nas seguintes etapas: intercalação em solução aquosa da argila, com a posterior adição de poli(álcool vinílico) (PVOH) e ionômero de poliéster hidrossolúvel (GEROLPS20) como agentes de esfoliação; spray drying das misturas obtidas; incorporação dos pós em matriz de EVOH, PET e PP. Os efeitos dos agentes de esfoliação na morfologia e nas propriedades térmicas dos nanocompósitos foram estudados por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos demonstram que o processo de spray drying é uma maneira inovadora de se obter um nanocompósito com elevado teor de argila.

**Palavras-chave:** *argila montmorilonita, nanocompósitos polímero-argila, intercalação em solução, spray drying.*

### *Preparation of polymer-organoclay nanocomposites through the spray drying process*

**Abstract:** The objective of the work was the study and preparation of polymer nanocomposites with montmorillonite organoclays (MMT) through the spray drying process. A new technique was proposed and tested to obtaining polymer nanocomposites, based on the use of the spray drying process to produce a nanocomposite with high clay content. The process consisted of the following stages: clay intercalation in water solution, with after addition of polyvinyl alcohol (PVOH) and a hydrosoluble polyester ionomer (GEROLPS20) as exfoliation agents; spray drying the mixture obtained; incorporation powder in EVOH, PET e PP matrix. The effects of exfoliation agent on morphological and thermal properties of the nanocomposites were studied by XRD, transmission electron microscopy (TEM) and TGA. The results demonstrate that the process of spray drying is an innovative way to obtain a nanocomposite with high clay content.

**Keywords:** *montmorillonite clay, polymer-clay nanocomposites, intercalation in solution, spray drying.*

### **Introdução**

Um compósito polimérico é uma combinação de materiais obtida através de dois ou mais componentes – um agente reforçante selecionado e uma matriz compatível – através de um método para obter características e propriedades satisfatórias. Os componentes de um compósito não podem se dissolver ou misturar completamente no outro, mas ainda assim atuar conforme suas

características e propriedades. Os componentes, bem como a interface entre eles, podem ser normalmente identificados fisicamente, sendo o comportamento e as propriedades da interface, como a transferência de esforços entre os componentes, que geralmente controlam as propriedades do compósito. As propriedades de um compósito não podem ser alcançadas por quaisquer dos componentes agindo isoladamente [1]. Um nanocompósito polimérico é um compósito onde um de seus componentes (aquele adicionado à matriz polimérica; agente reforçante; por exemplo, um material inorgânico) apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (<100nm). As nanopartículas podem ser de diversos formatos (esféricas, lamelares, fibrilares, tubulares, dentre outras). Características tais como elevada razão de aspecto (ou fator de forma) e a sua influência na capacidade de reforçamento do compósito, principalmente devido ao aumento da área superficial das nanopartículas e da combinação adequada entre as fases permitindo a transferência de esforços na interface de contato, é objeto de estudo de muitas pesquisas, pois o material resultante final normalmente apresenta melhorias nas propriedades em comparação ao polímero puro e aos compósitos convencionais [2, 3].

Existem diversos materiais inorgânicos usados como cargas em materiais poliméricos, tais como: talco, mica, sílica, carbono, argila, carbonato de cálcio, dentre outras. Argilas lamelares são bastante utilizadas, sendo as montmorilonitas organofílicas as mais usuais. Diversos processos de preparação desses nanocompósitos polímero-argila têm sido estudados e aplicados [4], tais como a polimerização *in situ* (argila dispersa no monômero, antes da reação de polimerização; a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas [5]), intercalação em solução (argila dispersa em solvente, com a posterior adição de uma solução do polímero dissolvido) e intercalação/esfoliação no estado fundido. Tais estudos buscam ao final uma estrutura onde a argila esteja totalmente esfoliada, com as camadas lamelares completamente separadas pelo material polimérico, formando um nanocompósito delaminado/esfoliado. Estudos utilizando polímeros funcionalizados e realizando a modificação superficial das argilas estão melhorando a afinidade da matriz polimérica com os organossilicatos [6,7].

Essa necessidade de atingir a esfoliação, dispersão e homogeneização de um nanocompósito polimérico representa um dos principais desafios tanto das pesquisas quanto dos processos de fabricação, pois as nanopartículas apresentam uma forte tendência de se aglomerar durante o processamento, necessitando não só de compatibilizantes, mas de estudos aprofundados das interações entre as fases presentes e as características específicas do sistema em estudo. Nesse estudo, foram preparados nanocompósitos poliméricos de EVOH, PET e PP com argilas montmorilonitas organofílicas (MMT) através do processo de spray drying.

## Experimental

### *Materiais*

Poli(álcool vinílico) (PVOH;  $M_w \sim 10.000$ ; densidade de  $1,269 \text{ g/cm}^3$ ; 80% hidrolisado; empresa Sigma-Aldrich), ionômero de poliéster hidrossolúvel (Gerol PS20; empresa Kemira Chemical), argila montmorilonita organofílica sódica Cloisite  $\text{Na}^+$  (MMT  $\text{Na}^+$ ; empresa Southern Clay), copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH; empresa EVAL), poli(tereftalato de etileno) (PET; RHOPET S80) e resina de polipropileno (PP; homopolímero H501 HC; empresa Braskem).

### *Preparação dos nanocompósitos*

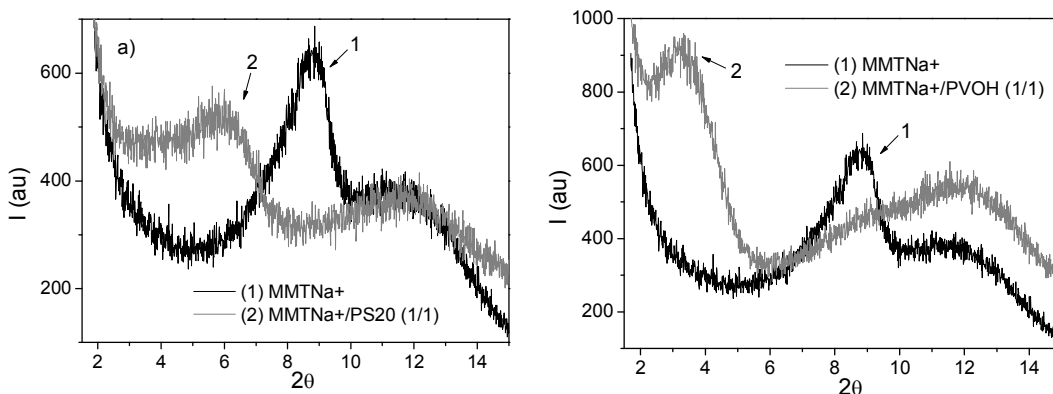
Preparou-se uma mistura de argila (MMT- $\text{Na}^+$ ) e água destilada, pela dispersão de 30g de argila em 300mL de água destilada e a solução foi deixada sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Foi feita uma mistura de ionômero (GerolPS20) e água destilada com a mesma concentração da solução de argila, sendo deixada sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse período, as soluções acima descritas foram misturadas e a solução resultante foi colocada sob agitação por 48 horas. O mesmo processo foi feito para a solução contendo PVOH, sempre mantendo a proporção em massa de 1:1. As soluções foram atomizadas separadamente através da técnica spray drying, por meio do equipamento Mini Spray Dryer da empresa Buchi, conforme as condições descritas na patente N° PI0806021-5 [8], obtendo ao final do processo pós finos de PVOH/MMT- $\text{Na}^+$  e GerolPS20/MMT- $\text{Na}^+$  com alta concentração de argila. Tais pós foram secos à vácuo para eliminar qualquer resíduo de água e foram incorporados separadamente (na concentração de 3% em massa de argila) através de um reômetro de torque Haake Rheomix (por 10 minutos com os rotores operando a 100rpm) nas matrizes de EVOH (a  $230^\circ\text{C}$ ), PET (a  $240^\circ\text{C}$ ) e PP (a  $190^\circ\text{C}$ ).

### *Caracterização dos nanocompósitos*

Difração de Raios-X (XRD; difratômetro Rigaku Geigerflex; step size =  $0.032^\circ$  para  $2\theta$ ; scanning rate = 1s/step, a 40kV e 40mA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM; microscópio Philips CM120; a 120kV) e análise termogravimétrica (TGA; analisador Shimatzu TGA-50; aquecimento de  $25^\circ\text{C}$  até  $700^\circ\text{C}$  à uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio).

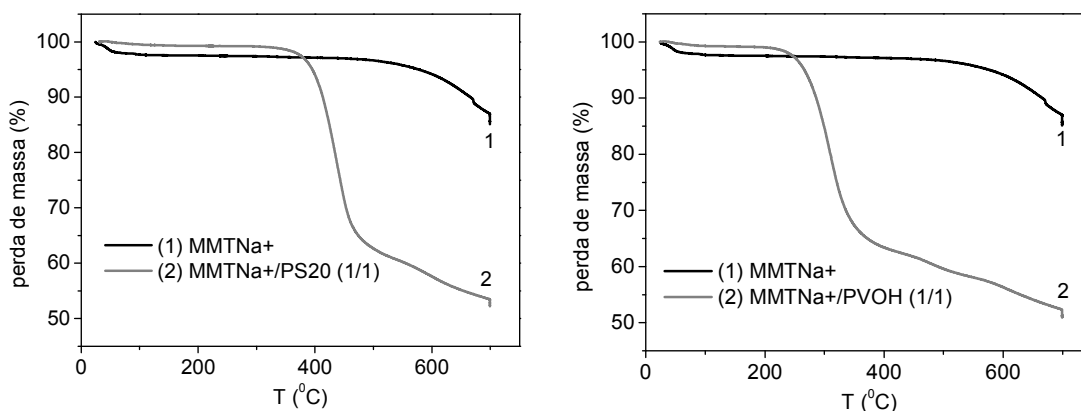
## Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios-X para os pós de GerolPS20/MMT- $\text{Na}^+$  e PVOH/MMT- $\text{Na}^+$  com alta concentração de argila obtidos após o processo de spray drying. Pode ser observado um maior espaçamento basal das galerias da argila em comparação com a MMT- $\text{Na}^+$  original, como demonstrado pelo deslocamento do pico  $d_{001}$  para ângulos  $2\theta$  menores.



**Figura 1** – Difratomogramas de raios-X para os pós de GerolPS20/MMT-Na<sup>+</sup> e PVOH/MMT-Na<sup>+</sup>.

A Fig. 2 apresenta as curvas de TGA para os pós de GerolPS20/MMT-Na<sup>+</sup> e PVOH/MMT-Na<sup>+</sup> com alta concentração de argila obtidos após o processo de spray drying.

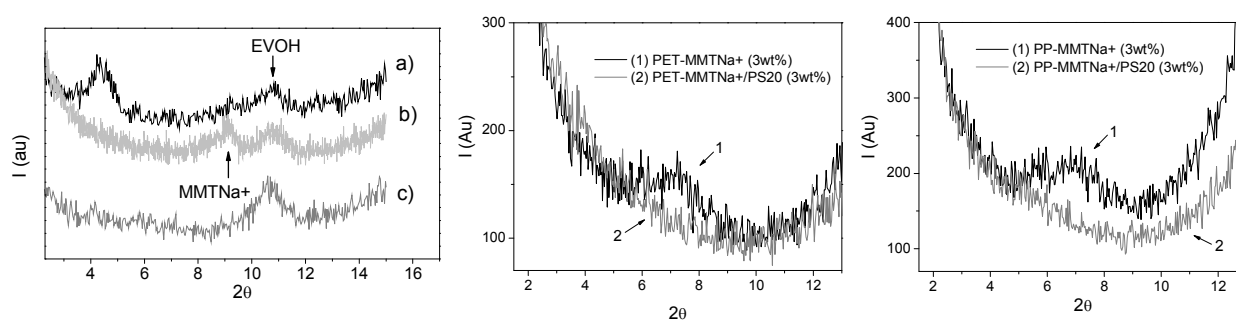


**Figura 2** – Curvas de TGA para a argila MMT-Na<sup>+</sup> e para os pós de PVOH/MMT-Na<sup>+</sup> e GerolPS20/MMT-Na<sup>+</sup>.

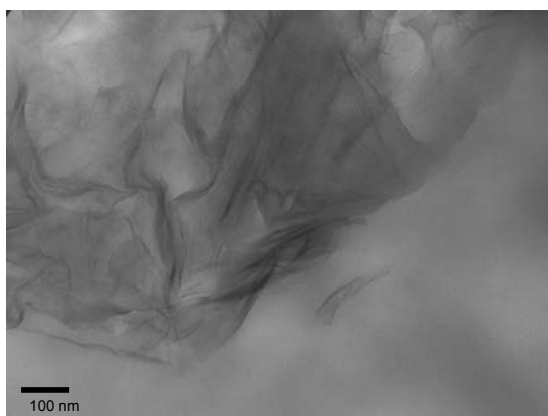
Pode ser observado 5% de perda de massa a 600°C para a MMT-Na<sup>+</sup> devido a perda de água absorvida da argila. Para os pós de PVOH/MMT-Na<sup>+</sup> e GerolPS20/MMT-Na<sup>+</sup> a perda de massa entre 600°C e 700°C foi de aproximadamente 50%. A máxima perda de massa ocorreu a 310°C para o PVOH/MMT-Na<sup>+</sup> e a 450°C para o GerolPS20/MMT-Na<sup>+</sup>, correspondendo a degradação das cadeias poliméricas. Esses resultados demonstram que os pós obtidos pelo processo de spray drying são compostos de aproximadamente 50% de argila.

A Fig. 3 apresenta os difratogramas de raios-X para os nanocompósitos de EVOH, PET e PP com 3% de argila. Especificamente no caso do nanocompósito de EVOH, observa-se um pico 10.9<sup>0</sup> (2θ) relativo a reflexão ortorrômbica (100) para o EVOH [9]. Para o nanocompósito de EVOH-

3%MMT- $\text{Na}^+$  (Fig. 3b), também é observado um pico a  $8.8^\circ$  ( $2\theta$ ) relativo ao pico basal da argila (001). Para o nanocompósito de EVOH-3%PVOH/MMT- $\text{Na}^+$  (Fig. 3a), esse pico foi deslocado para  $4.4^\circ$  ( $2\theta$ ), indicando a intercalação do polímero. Para o nanocompósito de EVOH-3%GerolPS20/MMT- $\text{Na}^+$  (Fig. 3c), não é observado o pico, indicando que a modificação da argila foi realizada com sucesso, permitindo a preparação de um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Os resultados para os nanocompósitos de PET e PP, apesar de apresentarem tendência de deslocamento do pico basal da argila e diminuição da sua intensidade, não foram tão evidentes em comparação com os nanocompósitos de EVOH. Mas, percebe-se um resultado relativamente melhor para os nanocompósitos com ionômero GerolPS20.



**Figura 3** – Difratomogramas de raios-X para os nanocompósitos de EVOH, PET e PP (3% de argila).



**Figura 4** – Micrografias de TEM para os nanocompósitos de EVOH com o pó de GerolPS20/MMT- $\text{Na}^+$ , com 3% de argila.

A Fig. 4 apresenta as micrografias de TEM para os nanocompósitos de EVOH com o pó de GerolPS20/MMT- $\text{Na}^+$ , com 3% de argila. Observa-se tanto a morfologia intercalada quanto esfoliada em todos os nanocompósitos obtidos, principalmente no nanocompósito de EVOH. A

morfologia esfoliada é observada principalmente nas bordas dos aglomerados de estruturas intercaladas. Essas observações indicam que o cisalhamento aplicado durante a preparação do nanocompósito (através do reômetro de torque) não foi suficiente para obter uma morfologia esfoliada em toda a matriz polimérica. Outra explicação da morfologia observada está na possibilidade do retorno ao estado natural de organização das lamelas da argila durante o processo de mistura no estado fundido.

### **Conclusões**

Os resultados obtidos demonstram que o processo de spray drying é uma maneira inovadora de se obter um nanocompósito em forma de pó com elevado teor de argila (aproximadamente 50%), que já pode ser considerado um nanocompósito, podendo ser utilizado na incorporação em matrizes poliméricas. Os resultados de TEM mostram que a mistura no estado fundido no reômetro de torque não aplicou cisalhamento suficiente para levar a completa dispersão da argila e obtenção de uma estrutura esfoliada. Assim, é recomendável o uso de uma extrusora com perfil de rosca de alto cisalhamento, que permita a melhor dispersão dos pós concentrados de argila na matriz polimérica.

### **Referências Bibliográficas**

1. D.V. ROSATO. *An overview of composites - Chapter 1 (In: LUBIN, G. Handbook of Composites)*. Ed. Van Nostrand Reinhold Com., New York, 1982.
2. F. Hussain; M. Hojjat; M. Okamoto; R.E. Gorga. *J. Comp. Mater.* 2006, 40, 1511.
3. M. Alexandre; P. Dubois; T. Sun; J.M. Garges; R. Jerome. *Polym.* 2002, 43, 2123.
4. S.E. Vidotti. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
5. M. Alexandre; P. Dubois. *Mater. Sc. Engin.* 2000, 28, 1.
6. S.E. Vidotti; A.C. Chinellato; L.F. Boesel; L.A. Pessan. *J. M. Nanocryst. Mater.* 2004, 22, 57.
- 7 S.E. Vidotti; A.C. Chinellato; G.H. Hu; L.A. Pessan *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2007, 45, 3084.
- 8 L.A. Pessan; A.J.F. de Carvalho; P.R.A. Bernardo; S. E. Vidotti. *Patent*. PI0806021-5 INPI, 2008.
- 9 L. Cabedo, E. Giménez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura. *Polymer* 2004, 45, 5233.