

PREPARAÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS COM CLORETO DE BENZETÔNIO OU CETILPIRIDÍNEO E AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DESTAS COM O PVC.

Daniel K. Resende^{1*}, Camila B. Dornelas¹, Leonardo A. Moreira¹, Lúcio M. Cabral², Luiz A. Simeoni³, Ailton. S. Gomes¹, Maria I. B. Tavares¹.

^{1*} Instituto de Macromoléculas Prof. Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 21945 970, Rio de Janeiro – RJ dkresende@ima.ufrj.br

² Laboratório de Tecnologia Industrial Farmacêutica, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

³ Laboratório de Farmacologia Molecular, Universidade de Brasília (UnB), Brasília..

O objetivo desse trabalho foi a preparação de argilas modificadas com benzetônio ou cetilpiridíneo para a obtenção de silicatos organofílicos com uma boa estabilidade e avaliar o possível uso dos mesmos para a preparação de nanocompósitos com o poli(cloreto de vinila) (PVC). As reações de modificação das argilas e destas com o PVC foram preparadas por intercalação em solução. As novas argilas foram avaliadas por difração de raios X (XRD) e ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN), empregando a determinação do tempo de relaxação spin-rede. As reações das argilas com PVC foram avaliadas por RMN de baixo campo. A estabilidade das novas argilas e suas reações com PVC foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA). Uma alta estabilidade foi verificada para as argilas preparadas. A degradação térmica dos materiais obtidos do PVC com as argilas foi iniciada em temperaturas superiores a 200°C. Considerando que as temperaturas normalmente utilizadas no processamento do PVC estão entre 140°C até 180°C, esses resultados podem indicar a possibilidade do uso das argilas para preparação de nanomateriais com PVC.

Palavras-chave: *Montmorillonita, PVC, XRD, RMN de baixo campo.*

PREPARATION OF MODIFIED CLAY WITH BENZETHONIUM OR CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE AND EVALUATION OF THEIR INTERACTIONS WITH PVC.

The objective of this work was the preparation of modified clays with benzethonium or cetylpyridinium to obtain organophylic silicates with good stability and evaluate the possible use of them for the preparation of nanocomposites of poly(vinyl chloride) (PVC). The reactions of modification of clays and the PVC were prepared by solution intercalation. The new clays were evaluated by X-ray diffraction (XRD) and Low field nuclear magnetic resonance (NMR). The reactions of clays with PVC were assessed by Low-field NMR, through the determination of proton spin-lattice relaxation time. The stability of new organophylic clays and their reactions with PVC were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). High stability was observed for organophylic clays prepared. The degradation of PVC materials obtained with the organophylic clay began at temperatures above 200°C. If it is considered that the temperatures normally used in the processing of PVC are between 140°C to 180°C, the observed results may indicate the possibility of the use of clays for preparation of nanomaterials with PVC.

Keywords: *Montmorillonite, PVC, XRD, Low field NMR.*

Introdução

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos termoplásticos mais consumidos no mundo, sendo considerado o mais versátil dentre os plásticos. A grande versatilidade do PVC deve-se a suas propriedades e também a sua adequação aos mais variados processos de termoformação. Uma vez que a resina é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características, permite a fabricação de filmes para embalagens de alimentos e farmacêuticas, como mencionado anteriormente, além de produtos médico-hospitalares [1-2].

Os nanomateriais têm sido reconhecidos como uma nova classe de materiais, sendo que alguns tipos têm demonstrado propriedades interessantes e promissoras como: materiais nanolamelares, nanopartículas e nanotubos [3].

Os silicatos lamelares, tanto, naturais quanto os sintetizados têm sido muito usados na síntese de nanocompósitos poliméricos. As sílicas do tipo mica, montmorilonita, fluorhectorita e saponita têm recebido recentemente muita atenção como material de enchimento de polímeros devido às suas características únicas de intercalação e esfoliação [4].

Geralmente, o uso de materiais inorgânicos não apresenta uma boa interação com polímeros orgânicos por falta de adequada dispersão e adesão. As mudanças de superfície efetuadas nas argilas são comumente usadas para melhorar a interação da superfície da argila com a matriz polimérica.

A preparação de nanocompósitos de PVC usando uma argila comercial sódica ou modificada com octadecilamina são utilizadas para aumentar as propriedades mecânicas e de barreira. Entretanto, essas argilas não têm estabilidade térmica ou dispersão adequada na matriz polimérica. De acordo com o exposto anteriormente o objetivo desse trabalho foi preparar argilas modificadas com cloreto de benzetônio ou cetilpiridíneo para obter argilas organofílicas com melhor estabilidade térmica e avaliação do impacto das mesmas em processo de mistura com o PVC.

Experimental

Preparo de argilas modificadas. A técnica de modificação da argila consistiu na dispersão da argila sódica em água e posterior adição do surfactante cloreto de benzetônio ou cetilpiridíneo solubilizado, mantendo o sistema sob agitação. Foi utilizado o tempo reacional de 2 horas para o cloreto de benzetônio e 1 hora para o cloreto de cetilpiridíneo. O produto das reações foi levado à filtração. O precipitado foi seco em dessecador durante alguns dias e, então, procedeu-se à pulverização. A argila modificada foi preparada na proporção de aproximadamente 3:1 (p/p) de silicato:surfactante. O surfactante utilizado foi adicionado com um excesso de 20% da capacidade de troca de cátions (CEC) da argila sódica. As reações foram realizadas sob temperatura ambiente.

Reações com o PVC. O polímero PVC foi dissolvido em THF e adicionada uma das argilas modificadas na proporção de 97:3 polímero:silicato, mantendo o sistema sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Os materiais das reações foram adicionados a placas de petri e preparadas membranas com os materiais produzidos. Foram secos a temperatura ambiente e os materiais obtidos caracterizados.

Caracterização. As modificações efetuadas em argilas podem ser detectáveis por difração de raios X. Uma nova técnica que pode ser usada é o RMN de baixo campo que permite a observação da formação de nanocompósitos pelo aparecimento de domínios de diferentes mobilidades moleculares. A avaliação da estabilidade térmica dos materiais modificados por ser verificada através de análise termogravimétrica (TGA).

Difração de raios X. As amostras obtidas a partir das reações de modificação da argila sódica foram analisadas em um difratômetro de raios X operado a 30KV, 15mA, 0,05, 1°C/min, em temperatura ambiente. A radiação CuK α foi utilizada como fonte dos raios X, com comprimento de onda de 0,15418nm. A faixa de varredura da difração foi ajustada para ângulos de 1 a 20°.

RMN de baixo campo. Após submeter os núcleos presentes na amostra a uma onda de radiofrequência os núcleos são excitados. Quando essa frequência de ressonância é retirada os núcleos voltam ao estado fundamental emitindo energia na região de radiofrequência. O processo de retorno ao equilíbrio é denominado de processo de relaxação. Ocorrem dois processos de relaxação os núcleos em paralelo. Um desses processos é entálpico, que é a emissão de energia para a rede, denominado de spin-rede ou longitudinal (T_1), que será o enfocado nesse trabalho. Esse processo de relaxação irá fornecer informações importantes sobre a mobilidade molecular, parâmetro que é alterado quando ocorre a formação de um novo material. Foi utilizado o equipamento de RMN de baixo campo MARAN ultra 23, operando a 23 MHz e as análises foram feitas em triplicatas.

Análise termogravimétrica (TGA). As análises termogravimétricas foram analisadas em fluxo de nitrogênio, com um fluxo de 50mL/min, taxa de aquecimento de 20°C/min de 50°C até 750°C.

Resultados e Discussão

Preparação e caracterização de argilas modificadas. Foi verificada a alteração da distância basal da argila sódica de 13Å para valores próximos a 24Å e 21Å na modificada com cloreto de benzetônio e cetilpiridíneo, respectivamente (Figura 1). Assim, de acordo com a difração de raios X, foi constatada a formação de argilas modificadas com o cloreto de benzetônio (BZT) e de cetilpiridíneo (CCP).

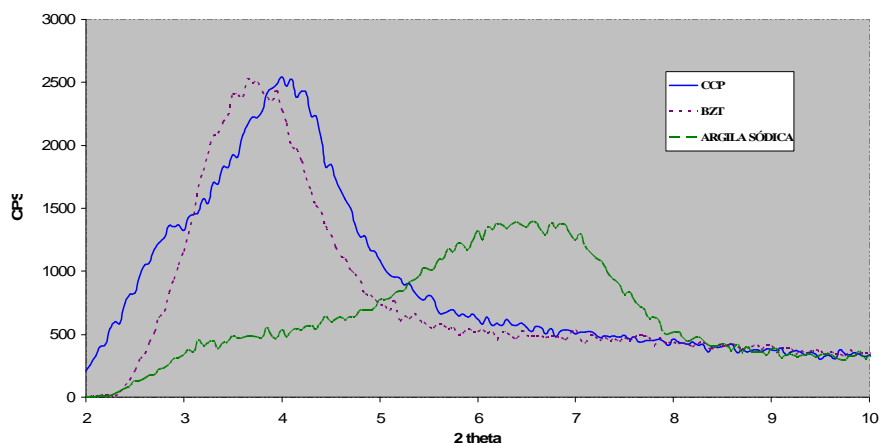


Figura 1. Difração de raios X das argilas modificadas

Nas análises de TGA verificou-se que as argilas modificadas apresentaram uma alta estabilidade térmica e que a quantidade de surfactante intercalado foi em torno de 20%. Os valores de *onset* e de perda de massa estão descritos na tabela 1.

Tabela 1. Análise de TGA das argilas modificadas

Argilas Modificadas	Perda de massa (150-650°C)	Temperatura de <i>Onset</i> (°C)
BZT	21.8%	296.5
CCP	22.6%	351

Nas análises de RMN de baixo campo foi observada a homogeneidade do material formado, sendo verificado a quase totalidade de um único domínio na argila modificada. Os dados encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de $T_1\rho$ das amostras avaliadas no RMN de baixo campo

Argilas modificadas	$T_1\rho$ (ms) e (%) dos domínios		Número de domínios
BZT	0.50 (89.6%)	14.6 (10,4%)	2
	0.80 (100%)	*	1
	0.70 (100%)	*	1
CCP	0.60 (100%)	*	1
	0.60 (100%)	*	1
	0.60 (100%)	*	1

* Não foi observado nenhum domínio na análise de baixo campo

Caracterização das reações de argilas com PVC. Verificou-se nas análises de TGA que os produtos obtidos da mistura de PVC e das argilas mantiveram uma relativa estabilidade até valores superiores a 200°C (Figuras 2 e 3), além de serem observados valores elevados de *onset* para as reações do PVC com as argilas modificadas com benzetônio e com cetilpiridíneo (tabela 3).

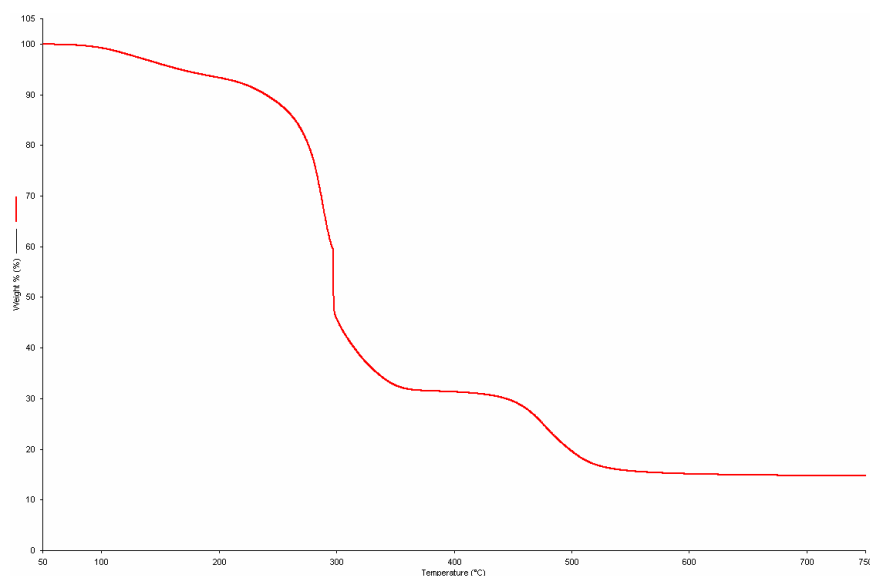


Figura 2. TGA do mistura de PVC com argila modificada por cetilpiridíneo (CCP).

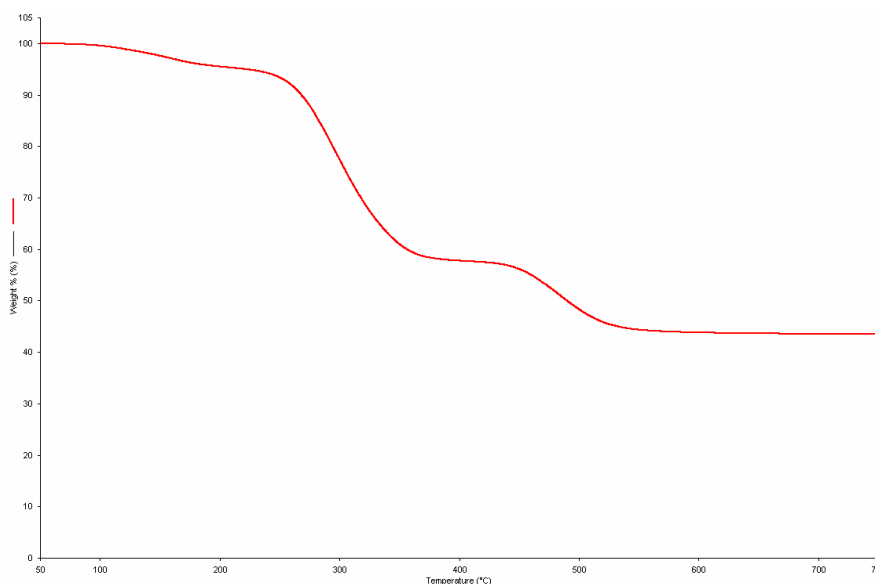


Figura 3. TGA da mistura de PVC com argila modificada por benzetônio (BZT).

Tabela 3. Análise de TGA do PVC com as argilas modificadas

Argilas Modificadas	Temperatura de <i>onset</i> (°C)
PVC:BZT	265
PVC:CCP	270

Foi verificada nas análises de RMN de baixo campo que as reações de PVC também apresentaram relativa homogeneidade, considerando que foram observados domínios referentes à interação da argila-polímero e do polímero-polímero nas triplicatas obtidas (Tabela 4).

Tabela 4. Valores de T₁H das amostras avaliadas no RMN de baixo campo (análises feitas em triplicatas)

Reações com PVC	T ₁ H (ms) e (%) dos domínios			Número de domínios
PVC:BZT	2.8 (7%)	*	594 (93%)	2
	1.8 (7%)	*	573 (93%)	2
	2.0 (7%)	*	587 (93%)	2
PVC:CCP	3.0 (5%)	22.0(4%)	602 (91%)	3
	3.3 (8%)	*	588 (92%)	2
	3.6 (8%)	*	577 (92%)	2

* Não foi observado nenhum domínio na análise de baixo campo

Conclusões

Pela difração de raios X, foi possível observar que ambos agentes de modificação da argila foram intercalados nestas, sendo verificada alta estabilidade para as mesmas pelas análises termogravimétricas.

O RMN de baixo campo mostrou ser uma ferramenta adequada para se avaliar a homogeneidade do material obtido das reações físicas, tanto das modificações das argilas, quanto das reações com PVC.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas permitiram a conclusão de que foram formados materiais homogêneos.

A degradação térmica dos materiais obtidos do PVC com as argilas organofílicas iniciou em temperaturas superiores a 200°C. Se for considerado que as temperaturas normalmente utilizadas no processamento do PVC estão entre 140°C até 180°C, esses resultados observados podem indicar a possibilidade do uso dessa argilas organofílicas para preparação de nanomateriais com PVC

Agradecimentos

Ao suporte provido pela CNPq e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. L. Lachman; H.A. Lieberman; J.L. Kanig in *Teoria e prática na indústria farmacêutica*, Ed.; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 200, Vol. 2, 509-597.
2. G.M. Vinhas; R.M. Souto-Maior; Y.M.B. Almeida, Y.M.B. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2005, 15, n.3, 207-215.
3. M. Alexandre and P. Dubois. *Materials Science and Engineering*. 2000, 28, 1-63.
4. S.J. Park; S. J.; D-II, Seo; J.R. Lee. *Journal of Colloid and Interface* 2002, 251, 160-165.