

MODIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA SÓDICA E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS DE PVC

Daniel Karl Resende

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos Professores Ailton de Souza Gomes e Maria Inês Bruno Tavares.

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de doutorado:

Modificações da montmorilonita sódica e aplicação em membranas de PVC.

Autor: Daniel Karl Resende.

Orientadores: Aílton de Souza Gomes

Maria Inês Bruno Tavares

Data da defesa: 05 de fevereiro de 2010

Aprovada por:

Aílton de Souza Gomes, PhD - Orientador
UFRJ / IMA

Maria Inês Bruno Tavares, DSc - Orientadora
UFRJ / IMA

Élen Beatriz A. V. Pacheco, DSc
UFRJ / IMA

Ricardo Cunha Michel, DSc
UFRJ / IMA

Elisabeth Ermel da Costa Monteiro , DSc
UFRJ / IMA

Leandro Luetkmeyer , DSc

FICHA CATALOGRÁFICA

Resende, Daniel Karl.

Modificações da montmorilonita sódica e aplicação em membranas de PVC.

Rio de Janeiro, 2010.

xi, 85 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientadores: Ailton de Souza Gomes e Maria Inês Bruno Tavares.

1. Poli (cloreto de vinila). 2. argilas modificadas 3. Nanomateriais. 4. Polímeros – Teses. I. Gomes, Ailton Souza (Orientador). II. Tavares, Maria Inês Bruno (Orientadora). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano. IV. Estudo de modificações da montmorilonita sódica com diferentes

Esta tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de síntese de polímeros especiais e no laboratório de ressonância magnética nuclear/ Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (Faperj).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe **Therezinha Karl Resende** pelo amor e incentivo que sempre permitiu que eu seguisse adiante.

Agradeço aos meus orientadores, professora **Dra. Maria Inês Bruno Tavares** e ao professor **PhD. Ailton de Sousa Gomes**, pela orientação e apoio ao longo do doutorado.

Agradeço ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

Agradeço à Dra. Maria Elisabeth Ferreira Garcia do Laboratório de análises de Membranas LAM/COPPE - UFRJ pelas análises termogravimétricas.

Agradeço ao laboratório Lapin 1 – IMA/UFRJ pelas análises termogravimétricas.

Agradeço ao laboratório NUCAT – IMA/UFRJ pelas análises de difração de raios-X.

Agradeço ao aluno de iniciação científica Leonardo Augusto Moreira pela colaboração nas análises de RMN de baixo campo e preparação de filmes de PVC.

Agradeço ao funcionário do laboratório de RMN – IMA/UFRJ - Roberto Pinto Cucinelli pela colaboração nas análises de TGA das membranas de PVC.

Agradeço a aluna de mestrado do IMA/UFRJ - Mariana Bruno Rocha e Silva pela colaboração nas análises dos filmes de PVC por DRX.

Agradeço a **todos** que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho.

Artigos publicados e submetidos no doutorado:

Artigos publicados:

Dornelas, C.B.; Resende, D.K.; Rocha, H.V.A.; Gomes, A.S., Tavares, M.I.B. “Avaliação de derivados poliméricos intercalados em montmorilonita organofílica na preparação de novos materiais de uso farmacêutico”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 3, p.222-229, 2008.

Dornelas, C.B.; Resende, D.K.; Tavares, M.I.B.; Gomes, A.S. “Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVPK-30 – Montmorilonita (Natural e organicamente modificada) por difração de raios-X”. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 2, p 187-192, 2008.

Resende, D.K.; Dornelas, C. B.; Tavares, M. I. B.; Cabral, L. M.; Simeoni, L. A.; Gomes, A. S. “Preparation of modified montmorillonite with benzethonium and benzalkonium chloride for nanocomposites preparation”. **Chemistry & Chemical Technology**, vol.3, n. 4, p 291-294, 2009.

Artigo submetido em outubro/2009:

Resende, D.K.; Dornelas, C. B.; Tavares, M. I. B.; Cabral, L. M.; Simeoni, L. A.; Gomes, A. S.; Moreira, L.A.; Simeoni, L.A. “Preparação de argila modificada com cloreto de cetilpiridíneo e avaliação da interação desta com o PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**.”

RESUMO

MODIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA SÓDICA E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS DE PVC.

Daniel Karl Resende

Orientadores: Aílton Souza Gomes

Maria Inês Bruno Tavares

Neste trabalho foram preparadas argilas modificadas com cloreto de benzetônio, benzalcônio e de cetilpiridíneo a partir da argila sódica por troca de cátions em solução. Foram avaliados a quantidade de agente de modificação em relação à argila, variando-se a proporção silicato:agente de modificação (AM) em 6:1, 3:1 e 2:1 e o tempo reacional em cada uma das proporções descritas, sendo estudado tempos reacionais de 1 hora até 24 horas. As argilas modificadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e os melhores resultados encontrados para cada argila foram caracterizados também pela análise termogravimétrica (TGA) e ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo. Após a caracterização foi confirmada a modificação da argila e verificado que os produtos obtidos podem ser empregados na preparação de nanocompósitos poliméricos, devido à estabilidade térmica observada. Foram realizados experimentos adicionando as argilas modificadas no PVC para avaliação da interação das mesmas com este polímero. Os resultados mostram que houve uma boa interação do PVC com a argila modificada com cloreto de benzetônio.

Rio de Janeiro

2010

MODIFICATION OF SODIUM MONTMORILLONITE CLAY AND APPLICATION IN PVC MEMBRANES

Daniel Karl Resende

Orientadores: Allton Souza Gomes

Maria Inês Bruno Tavares

In this work was prepared modified clays with benzethonium, benzalconium and cetilpyridinium chloride from the sodium clay by exchanging the cations in solution. The modification agent quantity was evaluated in relation to clay, changing the surfactant proportion silicate:modification agent (AM) in 6:1, 3:1 and 2:1. The reactional time in each of the proportions described was evaluated, taking into account reactional times from 1 hour to 24 hours. The modified clays were characterized by X-ray diffraction and the best results found for each clay were also characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and low field nuclear magnetic resonance (NMR). After the characterization, it was confirmed the clay modification and also verified that the products obtained can be employed in the preparation of polymeric nanocomposites, due to the thermal stability observed. Insertion experiments of modified clay were done in PVC for evaluating their interaction with this polymer. The results show that there was a good PVC interaction between modified clay and benzethonium chloride.

Índice

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. Modificação de montmorilonita	4
2.2. Processamento e formulação do PVC.....	13
2.2. Nanocompósitos de PVC	16
3. Objetivos	28
3.1. Objetivos gerais	28
3.2. Objetivos específicos	28
4. Materiais e métodos	29
4.1. Materiais	29
4.1.1. Matérias-primas	29
4.1.2. Equipamentos	30
4.2. Métodos	30
4.2.1. Modificação da montmorilonita sódica	30
4.2.1.1. Agentes de modificação	30
4.2.1.2. Preparo e avaliação das argilas modificadas	32
4.2.2. Preparo de membranas de PVC	32
4.2.3. Caracterização	33
4.2.3.1. Difração de Raios X	34
4.2.3.2. Análise termogravimétrica	35
4.2.3.3. RMN de baixo campo	36
5. Resultados e discussão	37
5.1. Preparação das argilas modificadas	37
5.2. Caracterização	38
5.2.1. Difração de raios X	39
5.2.1.1. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de benzetônio	39
5.2.1.2. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de benzalcônio.....	42
5.2.1.3. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de cetilpiridíneo.....	46

5.2.2. RMN de baixo campo	50
5.2.3. Análise Termogravimétrica	53
5.2.3.1. TGA das matérias-primas	53
5.2.3.2. TG da argila modificada com cloreto de benzetônio	55
5.2.3.2. TG da argila modificada com cloreto de benzalcônio	57
5.2.3.2. TG da argila modificada com cloreto de cetilpiridíneo	59
5.3 . Avaliação das membranas de PVC.....	61
5.3.1. Difração de raios X das membranas de PVC	62
5.3.2. RMN de baixo campo das membranas de PVC	63
5.3.3. TG das membranas de PVC	65
6. Conclusão	69
7. Sugestões	71
8. Referências bibliográficas	71

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA – ácido acético
AM – Agente de modificação
BDDAC - cloreto de benzil-dimetil-dodecilamônio
BZT – Cloreto de benzetônio
BZC – Cloreto de benzalcônio
CaCO₃ – Carbonato de cálcio
CEC – capacidade de troca catiônica crítica
CCP – Cloreto de cetilpiridíneo
COC - copolímero de ciclo olefinas
DOP - ftalato de dioctila
DBSA – ácido dodecilbenzeno sulfônico
EVA – poli (etileno-co-acetato de vinila)
ESO – óleo de soja epoxidado
FID – Decaimento livre de indução
HCl – ácido clorídrico
MAS – ácido metanossulfônico
MEV - Microscopia Eletronica de Varredura
MMT- Montmorilonita
MMT-2C₁₈ – argila modificada com dioctadecilamina
MMT-1C₁₈ – argila modificada com octadecilamina
OMMT – Montmorilonita organofílica
PA – ácido fosfórico
PMMA - poli(metracrilato de metila)
PEG – polietilenoglicol
PEO – poli(óxido de etileno)
PCL - policaprolactona
PVC – poli(cloreto de vinila)
PVDC - poli(cloreto de vinilideno)
RMN - Ressonancia Magnetica Nuclear
TEM - microscopia eletrônica de transmissão
THF - Tetrahidrofurano
TGA - Analise Termogravimetrica
T₁H - Tempo de Relaxação spin-rede do nucleo de hidrogênio
DEHP – ftalato de di-2-etilhexila

1. 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 tipos de processamento. 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, além de produtos médico-hospitalares [1-2]. Nas embalagens farmacêuticas tipo *blíster* de filmes de PVC e laminados de alumínio são muito utilizados. Os filmes de PVC são formulados a partir da mistura de diversos polímeros e copolímeros que fornecem características de formação e fabricação desejáveis. Essas características podem ser obtidas por meio de um homopolímero de PVC com adição de um plastificante e outros aditivos. Apesar de sua versatilidade como termoplástico, o PVC apresenta propriedades de barreira reduzida contra o vapor de água, em comparação com outros polímeros com essa capacidade bem mais ampliada como, por exemplo, o poli(cloreto de vinilideno) (PVDC) e resinas de copolímero de ciclo olefinas (COC) [3]. Além disso, uma característica que limita muito o processamento do PVC é o fato desse polímero ser menos estável que muitos materiais plásticos, sofrendo um processo de degradação devido ao calor, ao oxigênio, à luz e à energia mecânica [4]. Pode-se, também, preparar compósitos com outros polímeros para se melhorar e/ou modificar as propriedades mecânicas e térmicas do PVC, como misturas com o polietileno [4] e policloropreno [5].

Os compósitos podem ser definidos como materiais que contêm duas ou mais substâncias combinadas, produzindo um material com propriedades funcionais e estruturais diferentes daquelas dos constituintes individuais. São heterogêneos e multifásicos, sendo um componente descontínuo (estrutural ou de reforço) que fornece resistência ao material e o outro que representa o meio de transferência desse esforço (matricial ou fase contínua). Quando o componente descontínuo está disperso em escala nanométrica, o termo utilizado para o material produzido é nanocompósito [6-7]. A nanotecnologia pode ser definida como a síntese, processamento, caracterização e utilização de materiais com dimensões da ordem

de 0,1 a 100nm, nos quais são apresentadas melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas [8].

Silicatos lamelares, tanto, naturais quanto os sintéticos têm sido muito usados na síntese de nanocompósitos poliméricos. As argilas do tipo montmorilonita, mica, hectorita e saponita são as mais comumente utilizadas como material de enchimento de polímeros devido às suas características únicas de intercalação e esfoliação [7].

Podem ser observados três tipos de compósitos: compósitos convencionais em que o silicato age como um enchimento convencional, nanocompósitos intercalados, com uma ou mais cadeias poliméricas estendidas entre as lamelas de silicato, gerando uma morfologia ordenada multilamelar, desenvolvida por alternadas lamelas inorgânicas e polímero e nanocompósitos delaminados (ou esfoliados), onde as lamelas nanométricas estão dispersas na matriz formando uma estrutura na ordem nanométrica [9]. Estes três tipos estão demonstrados na Figura 1.

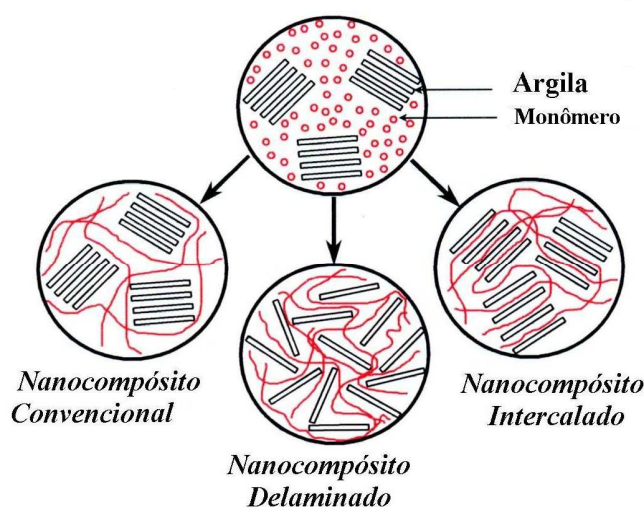


Figura 1. Estruturas de compósitos [10].

Várias são as técnicas que podem ser utilizadas na preparação de nanocompósitos [9]. Dentre essas, uma das técnicas é a esfoliação-adsorção da argila em solução, sendo o silicato lamelar esfoliado em unidades monolamelares usando um solvente no qual o polímero é solúvel. O polímero é intercalado entre as lâminas e após o solvente é evaporado. Outra técnica é a polimerização intercalativa *in situ*, na qual o silicato é misturado aos monômeros em solução, seguido de

polimerização com os monômeros já intercalados nas lamelas. Pode-se citar também a intercalação por fusão, na qual a mistura silicato-polímero é feita no estado fundido, sem solvente.

A técnica selecionada para a modificação da argila sódica com diferentes alquilamônios e a posterior preparação de membranas de PVC foi esfoliação-adsorção da argila em solução.

As variações de tamanho de cadeia para alquilamônios contendo cauda(s) linear(es) já foram estudadas na literatura [11, 12].

O enfoque dessa tese foi em aminas quaternárias que apresentavam anéis aromáticos em sua estrutura e avaliar se as mesmas poderiam gerar uma maior estabilidade nas novas argilas preparadas e a utilização das mesmas no poli (cloreto de vinila) PVC para avaliar a dispersão no polímero e do possível efeito na degradação nas membranas produzidas.

A adequada estabilidade e compatibilidade das argilas modificadas produzidas poderiam permitir seu emprego em embalagens farmacêuticas e para alimentos.

Considerando que as agências reguladoras, no Brasil e no mundo, têm intensificado o rigor para reduzir riscos a saúde, tanto no que diz respeito a medicamentos quanto a alimentos, foram selecionados agentes de modificação para a montmorilonita sódica que já estão aprovados para o uso como excipiente farmacêutico [13].

As substâncias aprovadas como excipientes farmacêuticos são aquelas conhecidas por apresentarem uma determinada faixa de concentração em que seu uso está aprovado para o emprego em medicamento, sendo considerado uma substância segura, não havendo problemas relacionados a toxicidade e/ou outro risco a saúde da população.

Os agentes de modificação selecionados foram o cloreto de benzetônio para a preparação de uma nova argila modificada e o cloreto de cetilpiridíneo e cloreto de benzalcônio que não apresentam relatos na literatura de seu uso em membranas de PVC.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Modificação de montmorilonita

As bentonitas são argilas de elevada importância comercial. Além da montmorilonita (uma argila mineral dioctaédrica do grupo esmectita), seus principais constituintes, podem conter também quartzo, cristobalita, feldspato, ilita, pirita, caolinita, mica, clorita e diferentes cátions [14]. A estrutura básica consiste de um octaedro de alumínio e magnésio em combinação com um tetraedro de sílica, arranjados de diferentes formas e, produzindo a superfície de carga, morfologia e área superficial característica de cada silicato. Essas argilas apresentam substituições isomórficas de silício Si^{+4} por Al^{+3} no tetraedro de sílica e de Al^{+3} por magnésio no octaedro causando um excesso de cargas negativas dentro das lamelas da montmorilonita, sendo essas cargas contrabalançadas por cátions como o Ca^{++} e o Na^{+} situados entre as lamelas [9].

As esmectitas, onde se incluem a bentonita, hectorita e saponita, apresentam uma proporção de 2:1 de uma superfície plana tetraédrica de sílica e octaédrica de alumínio ou magnésio; a superfície octaédrica se encontra entre duas superfícies tetraédricas de sílica (Figura 2). A substituição isomórfica ocorre em ambas às superfícies, fornecendo uma elevada capacidade de troca iônica e gerando alta hidrofília a este tipo de argila. Uma grande quantidade de moléculas de água tende a ser imobilizada entre as lamelas atraídas pelos íons cálcio e sódio presentes, gerando um grande aumento da viscosidade e da capacidade de expansão ao grupo de esmectita [9].

Uma pergunta muito comum é o porquê de preparar argilas modificadas, quando já se possui as naturais em abundância. Essas modificações são necessárias para controlar as variações de pureza; composição; reprodutibilidade; carga entre as lamelas, entre outras, as quais podem ser encontradas nos diferentes tipos de silicato. Uma vez que se obtém argilas em que se controla melhor as características das mesmas, tornam-se mais aptas a serem utilizadas em processo industriais como por exemplo como excipiente farmacêutico na preparação de

medicamentos, bem como a utilização para preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos devido a uma melhor compatibilidade com os mesmos [15-16].

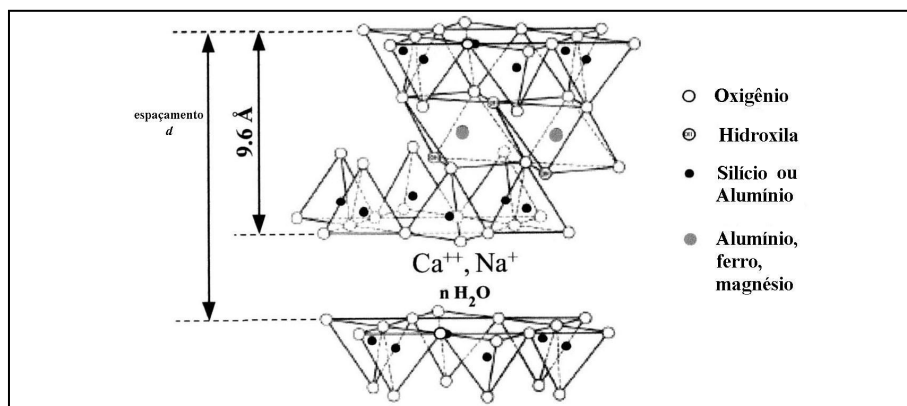


Figura 2 – Estrutura esquemática da montmorilonita [14]

Os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, pela falta de uma dispersão e adesão adequada de ambas as fases. As modificações de superfície são comumente utilizadas para obter uma melhor interação da superfície da argila com a da matriz polimérica. As trocas dos íons de sódio e cálcio presentes nas lamelas das argilas por íons alquilamônio é uma das alternativas utilizadas para levar à modificação da característica hidrofílica entre as lamelas para hidrofóbica e facilitar o processo de formação de nanocompósitos, bem como o processo de esfoliação [15].

Muitos agentes de modificação catiônicos e não-iônicos podem ser utilizados para modificar a argila sódica e, de acordo com a respectiva estrutura do agente de modificação e sua organofilia apresentarem uma interação melhor ou pior com determinado polímero.

Para se obter um incremento elevado das propriedades do PVC, por exemplo, é necessária a preparação de nanocompósitos com os mesmos, devido a uma melhor dispersão do componente descontínuo, nesse caso as argilas modificadas, e melhor interação com a matriz polimérica [9-10, 14].

Uma alternativa muito comum para se alterar as argilas é a introdução de íons alquilamônio de cadeia longa em substituição aos íons presentes entre as lamelas da argila montmorilonita, quando dispersos em solventes polares formando um gel.

A Figura 3 demonstra de maneira esquemática a troca dos íons entre as lamelas da argila montmorilonita e os íons alquilamônio. Nessa Figura 3, os íons alquilamônio adotam uma conformação do tipo parafínica, onde há elevada densidade de cargas, e o espaço entre as lamelas cresce em torno de 10 Å. Ocorre uma diminuição da energia da superfície da argila, permitindo a intercalação de moléculas de diferentes polaridades entre as lamelas [14].

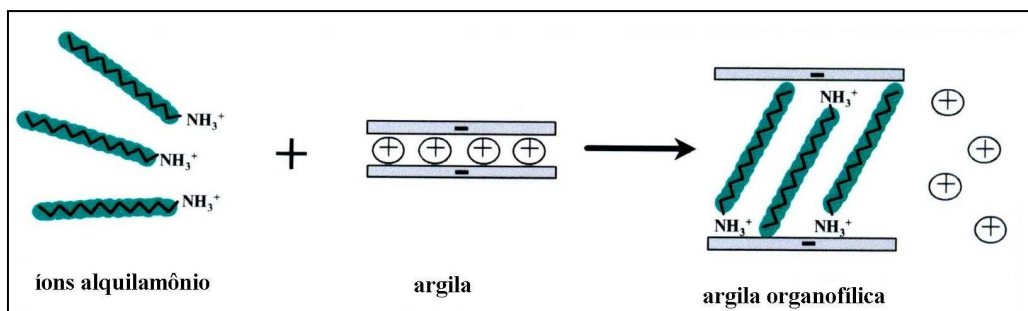


Figura 3 - Processo de troca catiônica entre os íons alquilamônio e os cátions intercalados entre as lamelas da argila [14].

Poucos polímeros apresentam afinidade suficiente para produzirem nanocompósitos com a montmorilonita sódica sem que o silicato sofra modificação por íons alquilamônio. Podem ser citados, como exemplos, a preparação de nanocompósitos pela polimerização *in situ* a partir de monômeros derivados de pirrol [17-18] e de monômeros derivados de anilina [11].

Um trabalho que modifica a montmorilonita sódica [19] faz uso, no preparo de uma solução aquosa, de quantidades equimolares de octadecilamina e ácido clorídrico (HCl), sendo essa solução adicionada em uma dispersão de 30 g de montmorilonita sódica em 2000 ml de água destilada. O sistema é mantido sob agitação vigorosa durante 3 horas a 80 °C. Um precipitado branco foi se formando. Esse foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água destilada a quente, até não se detectar mais cloreto no filtrado para garantir a retirada do surfactante não intercalado. Essa condição foi verificada por titulação do filtrado com solução de nitrato de prata. Após a preparação da argila modificada é avaliado o efeito da acidez no comportamento da desintercalação de modificadores orgânicos (dodecilamina) dispostos nas lamelas da montmorilonita modificada. Diferentes ácidos foram usados para avaliar esse efeito como ácido acético (AA), fosfórico

(PA), metanossulfônico (MAS) e dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), tratando os mesmos por 4h a 50°C com 0,329M de cada ácido. Foi verificado que a montmorilonita tratada com ácido acético não apresentou modificação no espaço interlamelar. Já com ácidos mais fortes como PA, MAS e DBSA houve decréscimo do espaço interlamelar, indicando a retirada do íon alquilamônio, sendo a maior redução observada para o ácido mais forte que é o DBSA. Verificou-se que até em concentrações baixas (0,015M), o DBSA gerava queda elevada no tamanho de lamela.

A desintercalação torna-se mais dominante à medida que se aumenta a força e a concentração do ácido. Acredita-se que a desintercalação é causada pela ligação iônica entre o cátion alquilamônio e o ânion conjugado do ácido.

Verifica-se em 10 minutos, que a maior parte do modificador orgânico é retirada pelo DBSA, verificando que a escolha do ácido é um parâmetro importante influenciando o grau de intercalação de uma argila e que está diretamente relacionado a organofilicidade ou não polaridade de um modificador orgânico.

Zeng e colaboradores [11] prepararam duas argilas modificadas a partir da montmorilonita sódica. Foi feita uma suspensão da argila (20g) em 400ml de água destilada e mantida em agitação por algumas horas. A suspensão é aquecida até 60°C e é feita a adição de 21mmoles de sal de alquilamônio, com adição gradual por 1 hora. Os surfactantes utilizados foram os brometos de octadeciltrimetilamônio $[N^+(1C_{18})]$ e hexadeciltrimetilamônio $[N^+(1C_{16})]$. Como se trabalhou com alquilamônio quaternário não foi necessário o ajuste da proporção surfactante/ácido. Os espaçamentos interlamelares obtidos para a montmorilonita sódica, para modificada com octadeciltrimetilamônio e hexadeciltrimetilamônio foram 1,25nm, 2,23nm e 1,93nm, respectivamente. As argilas organofílicas foram utilizadas para preparação de nanocompósitos de poliestireno com polimerização *in situ*. Como a faixa de difração de raios X utilizada se iniciou em valores de 2 theta de 2,5, o máximo valor que poderia ser observado seriam lamelas com dimensões em torno de 3,5nm. Como não foram observadas lamelas na faixa utilizada, o autor considerou o material esfoliado. Pode ser verificado que a argila modificada com íons alquilamônio tende a ter uma afinidade maior com polímeros mais organofílicos como o poliestireno.

Nanocompósitos de poli(ácido láctico) com uma argila natural (montmorilonita) e uma sintética (mica) foram preparados com objetivo de se avaliar o efeito nas propriedades do material final [20]. A mica é um silicato que apresenta as hidroxilas das lamelas substituídas por íons fluoreto. As argilas foram modificadas com hexadecilamina, sendo após a lavagem e a secagem do material, preparados os nanocompósitos de poli(ácido láctico) em solução. Foi verificado um aumento do espaçamento interlamelar de 1,19nm da montmorilonita sódica para 2,59nm e 3,70nm para a montmorilonita e a mica, respectivamente. Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) se verificou uma melhor uniformidade e delaminação parcial para a mica; já para a montmorilonita se verificou a formação de pequenos aglomerados. Em relação às propriedades térmicas se verificou decréscimo da temperatura de degradação para os dois nanocompósitos, sendo mais intenso para a montmorilonita. As propriedades mecânicas também se apresentaram melhores para o polímero preparado com a mica. Com isso foram observadas variações nas propriedades do nanocompósito de acordo com o silicato utilizado.

Tahani e colaboradores [21] desenvolveram um trabalho de avaliação das propriedades de adsorção da montmorilonita sódica, utilizando como modificador da argila o cloreto de benzil-dimetil-dodecilamônio (BDDAC), e verificaram que quando se adiciona quantidade de surfactantes próximas à capacidade de troca catiônica crítica (CEC) da montmorilonita, se obtém uma argila modificada monolamellar com espaçamento interlamelar determinado por difração de raios X de 1,8nm. Entretanto para valores de surfactante de 1,7 da capacidade de troca catiônica crítica (CEC) duas vezes mais a quantidade de íons que pode ser trocada por essa argila, gerou uma bicamada intercalada e os valores do espaçamento entre as lamelas chegaram próximos a 3,4nm, verificando-se, nesse caso, que uma concentração de surfactante maior que a capacidade de troca de cátions da argila leva a formação de silicatos com um maior espaçamento interlamelar.

Montmorilonitas modificadas com os surfactantes de alquil dimetilbenzilamônio [12] variando-se o tamanho da cadeia de carbono em C₁, C₄, C₆, C₈, C₁₀ e C₁₂ foram preparadas. As argilas foram preparadas com o dobro da capacidade de troca iônica crítica da argila. Então, foi calculada a quantidade de íon alquilamônio intercalado e foi verificado um decréscimo da quantidade intercalada de

íon alquil amônio de C_1 até C_6 . Entretanto, verificou-se um aumento da quantidade de mmoles de surfactante intercalada de C_8 até C_{12} para valores muito superiores da CEC da argila. Isso foi justificado pelo fato do mecanismo de troca iônica não ser apenas o atuante, pois também ocorrem interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas, gerando intercalações na forma de bicamadas.

A troca de íons inorgânicos por íons orgânicos como o alquilamônio, atuam aproximando a polaridade da superfície da argila com a do polímero e também expandem as lamelas, o que facilita a intercalação de monômeros e polímeros já formados. Dependendo da densidade de cargas da argila, quantidade utilizada do surfactante em relação a CEC do silicato e das características do íon alquilamônio, estes últimos podem se arranjar de diferentes formas entre as lamelas conforme ilustrado na Figura 4 [22].

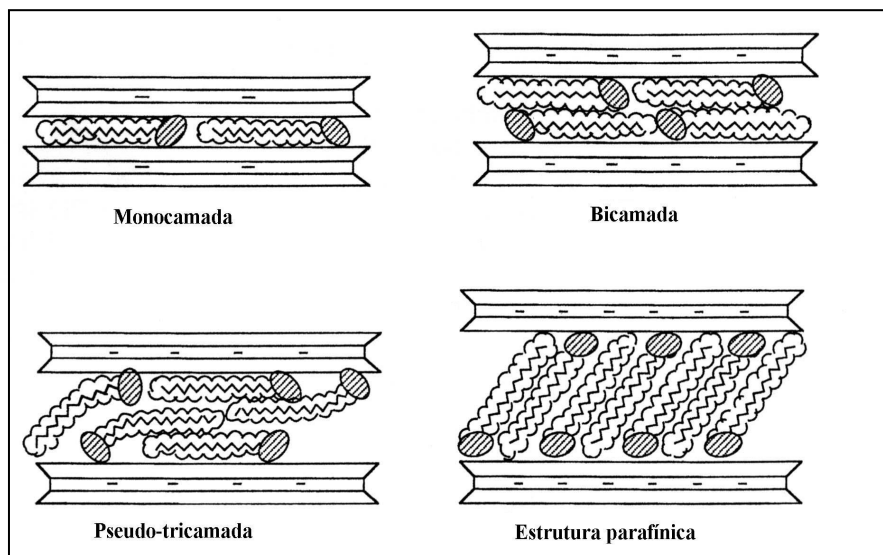


Figura. 4 – Possíveis orientações dos íons alquilamônio nas lamelas [22].

Burgentzle e colaboradores [23] avaliaram o inchamento e dispersão de três silicatos modificados em diversos solventes e se verificou que os materiais modificados com íons alquilamônio com cadeias carbônicas superiores a 10 átomos de carbonos apresentaram maior inchamento com solventes organofílicos, como é o caso de solventes aromáticos, como tolueno e xileno. Para aqueles silicatos intercalados com cadeias mais polares, solventes de maior polaridade permitem um melhor inchamento, como por exemplo, acetona, álcool etílico e dimetilformamida. Além disso, também foi discutido o uso de solventes não polares, que podem gerar

um bom inchamento em argilas organofílicas, e de solventes polares que podem contribuir para uma melhor dispersão da nanoargila. O autor observou que para ocorrer um ótimo inchamento da argila, importante para preparação de nanocompósitos por intercalação em solução e polimerização *in situ*, era necessário uma alta energia de adsorção na superfície do silicato e uma alta energia de solvatação dos cátions entre as lamelas. Esse trabalho permitiu verificar a importância do solvente na reologia dos silicatos modificados, podendo os mesmos facilitar ou não o preparo de nanocompósitos de acordo com a afinidade pelo tipo de argila modificada. Pode ser verificado nesse trabalho que o inchamento no meio reacional vai ser dependente do tipo de agente de modificação utilizado.

Outros agentes de modificação da argila que podem ser citados são os derivados de quinolina e piridina [24] com uma cadeia carbônica C_{16} ligada ao nitrogênio do anel, utilizados na modificação da montmorilonita. Inicialmente o sal de amônio preparado é dissolvido em THF e a argila dispersa em um sistema 2:1 água:THF. Neste caso, se utilizou um excesso de 20% do sal de amônio em relação a CEC da argila. A reação foi feita à temperatura ambiente durante 24 horas, depois foi filtrada e lavada com água até não se observar mais íons cloreto no filtrado. Foram obtidos espaçamentos de 2,9 e 3,4nm para os modificados com o cloreto de alquilquinolina (QC_{16}) e o cloreto de alquilpiridina (PiC_{16}), respectivamente. Fazendo uso de análise termogravimétrica (TGA), foi verificada uma maior estabilidade para a argila modificada com alquilquinolina, apresentando uma temperatura inicial de degradação em torno de 367°C, superior ao valor de 295°C encontrado para a alterada com alquilpiridina. Entretanto, em termos de quantidade de material orgânico intercalado, o autor verificou uma quantidade de material intercalado de 30% para o alquilpidíneo e de 25% para o outro agente de modificação observado-se a perda de massa pela análise termogravimétrica. Isso pode ter ocorrido devido ao fato da estrutura da quinolina ser mais rígida ou ter a massa molar mais elevada. O autor preparou nanocompósitos de poliestireno por polimerização *in situ* e por fusão com as duas argilas modificadas. Foi verificada para a argila modificada com quinolina uma dispersão ruim devido a uma imiscibilidade com o polímero na preparação por polimerização *in situ*. No entanto, para o processamento por fusão se observou uma melhor dispersão. Quando se avaliou os nanocompósitos com

alquilpiridina, observou uma boa dispersão da argila com poucos aglomerados, sendo o melhor aquele preparado por fusão. Verificou-se que esses modificadores podem aperfeiçoar a compatibilidade do polímero com a argila. Para o poliestireno, o melhor resultado foi o obtido com a montmorilonita com alquilpiridíneo. É interessante mencionar a maior estabilidade térmica desses agentes de modificação que só começaram a apresentar degradação em temperaturas próximas a 300 °C.

Uma montmorilonita modificada com o surfactante octadecil dimetil betaina (C₁₈DMB) foi preparada [25]. A argila modificada foi utilizada para preparação do nanocompósito de poli(metracrilato de metila) (PMMA) *in situ*. Foi avaliado o uso da argila modificada anteriormente e no momento da polimerização (atuando também como agente de emulsão). Assim, foram verificados melhores valores nas propriedades mecânicas e térmicas com o surfactante já intercalado na argila do que o que foi adicionado no momento da polimerização. Foi observado que o excesso de íon alquilamônio adicionado na preparação de nanocompósitos por polimerização *in situ* pode atuar como plastificante e, conseqüentemente reduz as propriedades mecânicas do material [25]. Além disso, esse excesso pode, ainda, causar uma degradação, que ocorre em temperaturas inferiores a degradação de um polímero como o PVC [26] e, conseqüentemente prejudicar a estabilidade térmica do nanocompósito.

Os procedimentos para a preparação de montmorilonitas modificadas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modificação da argila sódica em argila organomodificada				
Ref.	Surfactantes ou Agentes de modificação da MMT	Solvente	Cond. reacionais (temperatura/tempo)	Distância interlamelar (nm)
[19]	*MMT-Na ⁺	-----	-----	1,25
[19]	NH ₂ -C ₁₂	Água + HCl	80°C / 3hs	1,83
[11]	**N ⁺ (C ₁₈) N ⁺ (C ₁₆)	Água	60°C / 1h	2,23 1,93
[20]	NH ₂ -C ₁₆	Água + HCl	80°C / 1h	2,59
[12]	Benzil N ⁺ R / R = C1, 4, 6, 8, 10, 12	Água	24hs / t.a.	C1/C10 = 1,45-1,46 C12 = 17,9
[24]	QC ₁₆ PiC ₁₆	água:THF (2:1)	24hs / t.a.	1,8 2,0

* Não se fez uso de nenhum surfactante, a montmorilonita sódica; está apenas sendo comparado o espaçamento da mesma com as outras argilas modificadas.

** N⁺ se refere a amina quaternária ligada a três grupamentos metila.

t.a. = temperatura ambiente.

O efeito do tipo de surfactante na preparação de nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com argilas foi estudado por Peeterbroeck e colaboradores [27]. Ele avaliou o efeito da natureza da argila (montmorilonita ou fluoromica) e os modificadores orgânicos da argila na morfologia, assim como as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de EVA. Foram utilizadas montmorilonitas sódicas de diferentes marcas e modificadas com os cátions: alquilamônio dimetil-bis (cadeia alquila hidrogenada)(Cloisite 20A), (2-etilhexil)-metil (cadeia alquila hidrogenada) (Cloisite 25A), bis(2-hidróxietil) metil (cadeia alquila) (Cloisite 30B). Para estudar a morfologia foram utilizados 5% de argila e para o estudo das propriedades térmicas e mecânicas foram utilizados 3% de argila. Nesse trabalho verificou-se que as propriedades dos nanocompósitos dependiam muito mais do modificador utilizado do que da natureza da argila. As argilas sódicas não formaram nanocompósitos, sendo isso visualizado pela ausência de alterações no espaçamento interlamelar pela difração de raios X, sendo as distâncias interlamelares observadas entre 3,6nm a 4,0nm. Para a argila modificada com bis (2-hidroxietil) metil (cauda alquila) amônio não se verificou nenhum pico na difração de raios X, sendo verificada a melhor dispersão e esfoliação das lamelas pela microscopia eletrônica de transmissão. Para essa última se verificou uma melhor interação com o polímero e o maior valor de tensão na ruptura. Entretanto, também se observou um pequeno efeito ativador desta na volatilização do ácido acético do polímero. Com esse trabalho pode se concluir que o efeito do agente de modificação é muito mais importante para as propriedades do nanocompósitos do que a origem da argila. É importante ressaltar que o enfoque maior desse trabalho se deu com o tamanho da cadeia(s) ligada(s) a amina quaternária, não se fazendo estudo comparativo com aminas cíclicas ou aromáticas.

Modificações de uma argila sódica com um espaçador catiônico, um íon alquilamônio (4,7,10,tri-oxa-1,13-tridecanediamina) e outros não-iônicos foram preparadas [28]. Os modificadores não-iônicos foram oligômeros de polietilenoglicol (PEG) e derivados como éter metílico de polietilenoglicol, bis carboxi metil éter e tetraetilenoglicol dimetil éter, que fornecem interação íon-dipolo na argila organofílica. O autor processou um poli(óxido de etileno) (PEO) de massa molar elevada com os espaçadores preparados. Para concentrações de silicato modificado

em torno de 5% em relação à quantidade de polímero foi observada maior estabilidade térmica para a argila modificada com o grupo alquilamônio e para o nanocompósito de PEO com laponita sódica. Nesse estudo se concluiu que os espaçadores que apresentam interação íon-dipolo são menos efetivos do que aqueles que possuem interações catiônica-aniônica, apresentando pior dispersão nessa matriz polimérica.

Outro tratamento para a modificação da montmorilonita, que pode ser citado, é a utilização de diferentes tipos de sal alquilimidazóis [29], sendo verificada uma estabilidade térmica superior das mesmas, em comparação a montmorilonita organifílica de alquilamônio quaternário. Também podem ser citadas como outras modificações da montmorilonita sódica aquela alterada com sais de estibônio [30], de fosfônio e poliestirila para preparação de nanocompósitos de poliestireno [31]. As modificações com alquilimidazóis, estibônio e fosfônio chegam a atingir valores iniciais de degradação próximos a 400°C, podendo ser usadas em materiais que necessitem valores mais altos durante o processamento.

2.2. Processamento e formulação do PVC.

No processamento do PVC são utilizados diversos tipos de aditivos com o intuito de ajustar as propriedades mecânicas do PVC para o uso que é destinado, bem como facilitar o processamento e manter as propriedades térmicas do polímero.

Em um trabalho realizado [32] foi discutido o efeito da utilização de estearatos de zinco e cálcio, da quantidade de plastificante ftalato de di-2-etilhexila (DEHP) e do uso de óleo de soja epoxidado no processamento de PVC. Verificou-se que sozinho o estearato de zinco acelerava o processo de perda de cloro do polímero e sua degradação pela formação da espécie ativa ZnCl_2 e o estearato de cálcio sozinho não era tão eficaz. Entretanto, quando usados juntos na proporção de 4:1(1phr) de estearato de Zinco:estearato de Cálcio, sendo feito antes do processamento com o polímero uma pré-mistura e pré-aquecimento dos dois, apresentava um elevado efeito de retardar a degradação do PVC. O uso de óleo de soja epoxidado na

proporção de 3 e 6phr atuava de maneira eficaz como antioxidante secundário na formulação. O uso de DEHP (usado de 35 até 55phr) reduzia as propriedades de tensão, mas melhorava as de alongamento. O autor preparou materiais com diferentes quantidades de plastificante e verificou que as amostras em que utilizou quantidades mais elevadas de plastificantes houve um retardo no tempo para se iniciar a degradação do polímero. O autor atribui esse fato a uma maior facilidade da difusão do HCl formado durante o processamento do PVC com maiores quantidades de plastificante, evitando o acúmulo do ácido na matriz polimérica. Outros oxidantes citados para o processamento de PVC são os ésteres de tiol [33], que podem ser usados em conjunto com o óleo de soja epoxidado (ESO), obtendo também um bom sistema estabilizante. Um outro tipo de estabilizante para o PVC avaliado foram “*layered double hidroxides*” [34], similares as hidrotalcitas que são uma classe de argilas aniônicas, contendo hidroxilas e os cátions alumínio e magnésio. O autor preparou pós de Mg-Al-CO_3 e com o estabilizante “*layered double hidroxides*”. O autor observou que se utilizando apenas o estabilizante preparado, não se verificava melhora da estabilidade térmica do PVC, sendo que ambos apresentavam escurecimento das amostras com 10 minutos a 180°C. Quando o autor usou o sistema estabilizante com os estearatos de cálcio e magnésio mais o estabilizante avaliado no trabalho descrito [34], o autor verificou um sinergismo, obtendo-se o melhor resultado ao fazer uso de 2phr do Mg-Al-CO_3 , com a razão molar de Mg/Al de 2. Verificou-se uma estabilidade de até 120 minutos, podendo se concluir a importância da escolha do sistema adequado de estabilizantes no processamento do PVC. Sabaa e colaboradores [35] faz uso de vários estabilizantes orgânicos derivados de pirazolonas substituídas e verificou que alguns estabilizantes apresentaram ótimo desempenho na manutenção da estabilidade dos polímeros. O melhor sistema obtido foi aquele com a proporção de 3:1 de um estabilizante organo-tio-mercaptana e os preparados no trabalho citado [35].

A migração de aditivos de um filme rígido de PVC contendo óleo de soja epoxidado, estearato de zinco e estearato de cálcio como estabilizantes foi estudada [36]. Nesse estudo foram preparados discos de PVC contendo 1% de estearato de zinco, 1% de estearato de cálcio, 5% de ESO e 1% de ácido esteárico, sendo o PVC e os aditivos misturados em um “moinho de dois rolos” a 180°C por 5 minutos.

Foram avaliadas as migrações desses aditivos para o óleo de protetor solar e etanol aquoso. O autor optou por avaliar a migração de aditivos em um meio contendo óleo de protetor solar para observar a migração em embalagens contendo um meio lipofílico e o outro em etanol aquoso para simular um meio hidrofílico. Doze filmes de PVC foram imersos em 12 recipientes com 120ml de óleo e mais 12 para recipientes com etanol, sendo retirada uma alíquota de 10ml para análise e um filme de PVC de cada material a cada 24 horas até o fim de 12 dias. Analisando-se os simuladores foram verificadas poucas migrações do ESO, sendo essa mais elevada no meio oleoso. O autor concluiu a importância da natureza do alimento para a migração dos aditivos. Nos discos de polímero avaliados se observou aumento da massa, indicando migração dos produtos para o PVC. O autor considerou importante ter verificado que as migrações foram de $2,457\text{mg/dm}^2$ para o protetor solar e $0,786\text{mg/dm}^2$ para o etanol, o que demonstrou a importância da natureza do produto a ser utilizado para a escolha da embalagem e sua respectiva composição. As migrações foram relativamente baixas dos aditivos para os produtos, se mantendo em níveis aceitáveis de acordo com a legislação utilizada para comparação pelo próprio autor [36].

Em um estudo que permitiu avaliar a migração dos aditivos utilizados no processamento do PVC para alimentos [37], se pesquisou filmes de PVC rígido e com 45% do plastificante ftalato de dioctila (DOP) na formulação. A execução dos ensaios foi idêntica à descrita anteriormente [36]. Observando-se a variação de massa dos discos para o ensaio com o protetor solar se verificou valores de 4mg/dm^2 para o PVC rígido e $9,65\text{mg/dm}^2$ para esse polímero, com o plastificante. Nesse trabalho se verificou que ocorria um aumento da migração de componentes do alimento quando era empregado o plastificante no processamento do PVC. O autor considerou importante se preocupar com a quantidade de plastificante a ser utilizada no processamento desse polímero, pois uma maior quantidade de plastificante gerava uma maior migração do alimento para a embalagem.

2.3. Nanocompósitos de PVC

Wan [38] avaliou o efeito da modificação de silicatos e da quantidade de montmorilonita na preparação de nanocompósitos de PVC/MMT, sendo utilizados diferentes tipos de montmorilonita. Os nanocompósitos de PVC foram preparados com uma montmorilonita sódica e duas organofílicas (MMT-2C₁₈ e MMT-1C₁₈). Avaliaram-se diferentes percentuais de carga (1 a 5%), observando-se o efeito na morfologia e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados. O autor fez uso de 5% de dioctil ftalato como plastificante e o processo de preparação de nanocompósito foi por fusão. A temperatura de mistura foi de 170°C e o tempo de mistura foi de 8 minutos. Para o nanocompósito de PVC com montmorilonita sódica, utilizando-se valores iguais ou superiores a 3% de carga do silicato, o autor não conseguiu obter materiais homogêneos, sendo isso verificado por microscopia eletrônica. Com isso se verificou que as forças atuando entre as lamelas do silicato foram fortes o suficiente para não permitir a expansão das mesmas tão facilmente. As argilas modificadas apresentavam espaços interlamelares superiores aos da montmorilonita sódica (12nm). Para a montmorilonita modificada com o sal octadecilamina (C₁₈) e com o dioctadecilamina (2C₁₈) obteve-se uma distância interlamelar de 20 e 32nm, respectivamente. Foi observado por difração de raios X que houve um maior espaçamento entre as lamelas da montmorilonita modificada por octadecilamina no preparo dos nanocompósitos de PVC. O autor considerou que o menor alargamento observado para os nanocompósitos de PVC/MMT-2C₁₈ foi devido a uma menor polaridade em relação ao MMT-1C₁₈, sendo essa última mais compatível com o PVC. Em relação às propriedades mecânicas, foi verificado um incremento na força de tensão e resistência ao impacto, quando utilizados teores de argila entre 0,5-3%. Entretanto, verificou-se que para valores de carga superiores a 3% para as argilas modificadas, ocorria perda das propriedades mecânicas e escurecimento do material preparado, provavelmente pode ter ocorrido degradação. Para 5% de argila sódica se observou manutenção das propriedades mecânicas. Entretanto, o material se tornou opaco. Nesse trabalho se verificou a importância do tipo de modificação da montmorilonita nas propriedades mecânicas e térmicas dos

nanocompósitos de PVC preparados.

Foi investigado por Xu, Ge e Pan [39] o efeito da quantidade de montmorilonita organofílica na temperatura de transição vítrea e nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PVC e montmorilonita organofílica. A transição vítrea dos nanocompósitos foi avaliada por análise calorimétrica diferencial de varredura. As propriedades mecânicas foram verificadas pela força de tensão e por testes de impacto de *Izod* e *Charpy*. A preparação dos nanocompósitos foi feita por fusão do PVC com a montmorilonita. O processamento foi por fusão em um moinho de rolos a 175-180°C por 10 minutos. Após isso foram moldados os corpos de prova. Variou-se a quantidade de argila de 3 a 10phr. A estrutura esfoliada foi dominante nos nanocompósitos preparados. Valores de Tg levemente inferiores (até 2°C) ao do PVC puro foram verificados. Os autores consideraram que a montmorilonita pode atuar como um plastificante, aumentando a distância entre as cadeias e reduzindo a interação entre as mesmas, levando a queda na transição vítrea dos nanocompósitos de PVC. Os autores correlacionaram também força de tensão, e os testes de Izod e Charpy com a Tg do material obtido. Foi verificado que ocorria uma queda na força de tensão, quando se aumentava a transição vítrea do material.

Foi avaliado o efeito do íon alquilamônio na preparação de nanocompósitos de PVC com montmorilonita organofílica preparados por fusão [40] e a relação desses com a estabilidade térmica durante o processamento do material, bem como as propriedades mecânicas. O processamento foi igual ao descrito anteriormente em outro trabalho desse mesmo autor [41]. Nesse trabalho se usou 5phr do antioxidante S,S'-bis(mercaptoacetato de isoctila) (Tm-181) e se reduziu o tempo de processamento para 6 minutos em 170°C. Os valores de carga de montmorilonita sódica e da organofílica (MMT-2C₁₈) foram de 0,5 até 5%. Avaliando-se as propriedades mecânicas do nanocompósito preparados com 0,5% de carga, observou-se que a força de tensão, alongamento na ruptura e resistência ao impacto aumentaram para o nanocompósito com montmorilonita sódica em 21%, 205% e 28%, respectivamente, em relação ao PVC puro e para a argila organofílica esses valores foram de 24%, 952% e 30%, respectivamente. As variações das propriedades mecânicas com a quantidade de argila adicionada estão apresentadas nas Figuras 5a, 5b e 5c.

O autor considerou esse maior incremento da ductilidade para a argila organofílica devido a um efeito plastificante que a mesma exerce. Essas propriedades mecânicas decrescem à medida que se eleva a quantidade de argila, mas se mantêm superiores aos do PVC puro. Avaliando-se a estabilidade térmica se verificou que com o aumento da quantidade de montmorilonita organofílica ocorria uma redução da claridade óptica, sendo verificado o aparecimento de coloração no nanocompósito.

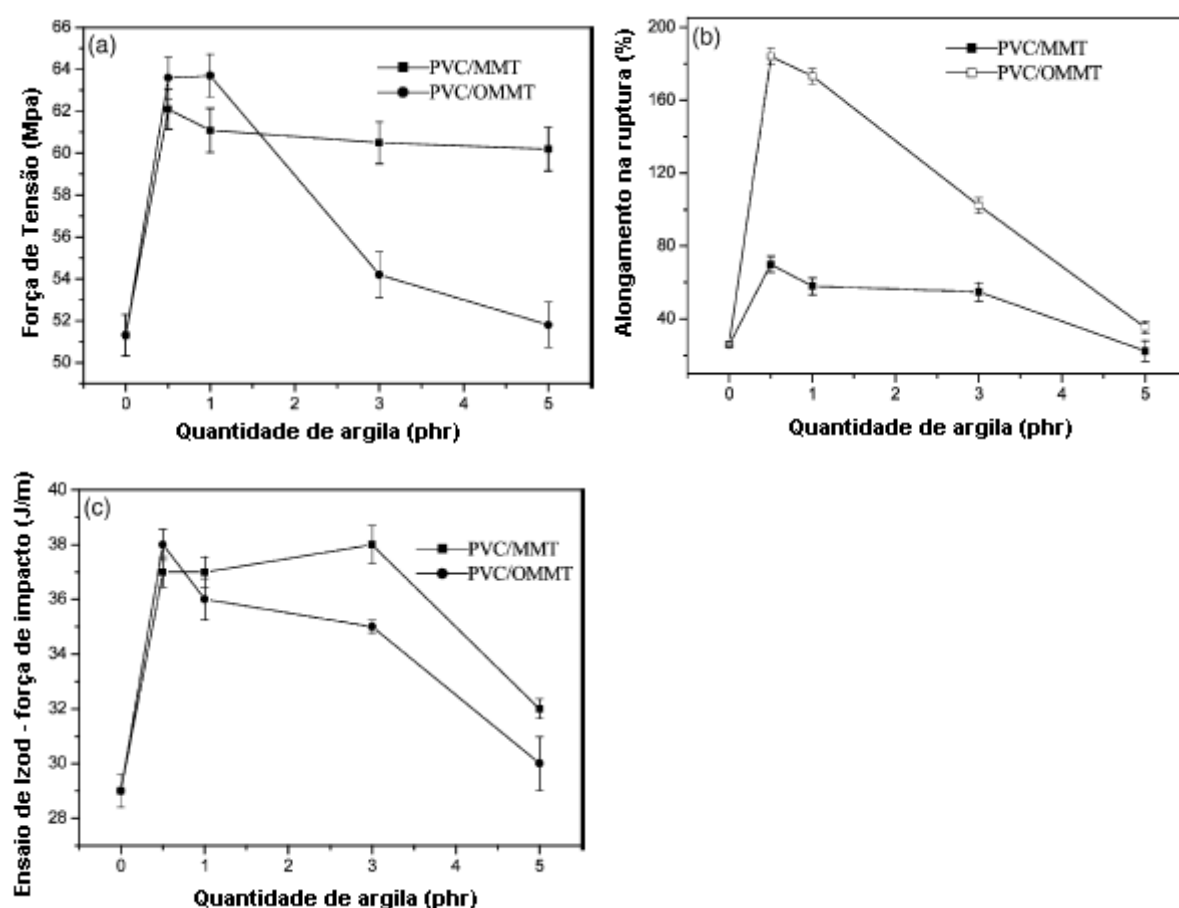


Figura 5. Propriedades mecânicas para os compósitos de PVC/MMT e PVC/OMMT. (a) Força de tensão, (b) Alongamento na ruptura. (c) Ensaio de Izod para força de impacto [40].

Pode ser verificada uma dispersão nanométrica da argila modificada (OMMT) na matriz polimérica. Já a montmorilonita sódica (MMT) forma pequenos agregados no PVC. Essas características foram verificadas na microscopia eletrônica de transmissão, como pode ser observado na Figura 6.

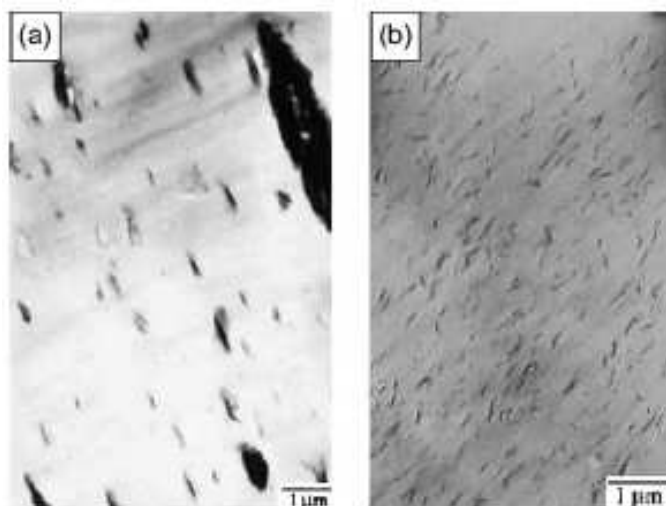


Figura. 6. TEM do compósito de (a) PVC/MMT (100/3) e (b) PVC/OMMT (100/3) [40].

Avaliando-se as curvas de degradação obtidas pelo TG, o autor verificou um aumento de 20°C no início da primeira degradação térmica do nanocompósito de PVC com 5% de carga de argila organofílica, quando comparada com a curva de degradação do PVC. Verificou-se que a argila organofílica ofereceu melhores propriedades mecânicas, mas a degradação do material processado ocorreu em temperaturas inferiores às observadas para a argila sódica. O autor considerou que o aparecimento da coloração castanha do PVC em tempos de processamento menores que os observados para a argila sódica estava relacionado ao efeito do íon alquilamônio de acelerar a perda de cloro. Este processo se mostra relacionado ao início da degradação do polímero, que ocorre em duas etapas. A primeira etapa está relacionada à retirada do cloro do PVC e a segunda etapa de degradação está relacionada à degradação da cadeia de carbono. O uso do estabilizante (um éster de tiol) não conseguiu evitar a alteração de cor dos nanocompósitos de PVC e argila organofílica com 5% de carga. Já para aqueles com a montmorilonita sódica não se observou alteração de cor, demonstrando a eficácia do estabilizante em retardar a degradação do PVC. Pandey [41] também comenta o processo de aceleração da perda de cloro em nanocompósitos de PVC com a montmorilonita modificada com íons alquilamônio, ocorrendo redução da temperatura de degradação do mesmo.

Gong, F. e colaboradores [42] prepararam nanocompósitos de PVC com uma montmorilonita modificada por dimetil didodecil (C_{12}) cloreto de amônio (DDAC) pela

técnica de preparação de nanocompósitos via polimerização *in situ* e se avaliou as propriedades térmicas dos materiais (Figura 7). A preparação dos nanocompósitos foi feita pela polimerização em suspensão do monômero cloreto de vinila com a presença da montmorilonita modificada. O processamento do polímero com a argila foi conduzido em uma extrusora de dupla rosca em temperaturas de até 160°C. Utilizaram-se valores de carga da argila modificada de 1, 3 e 5% em relação à quantidade de polímero. O autor verificou um ligeiro aumento da Tg (até 2°C), contrário ao reportado anteriormente [39-40].

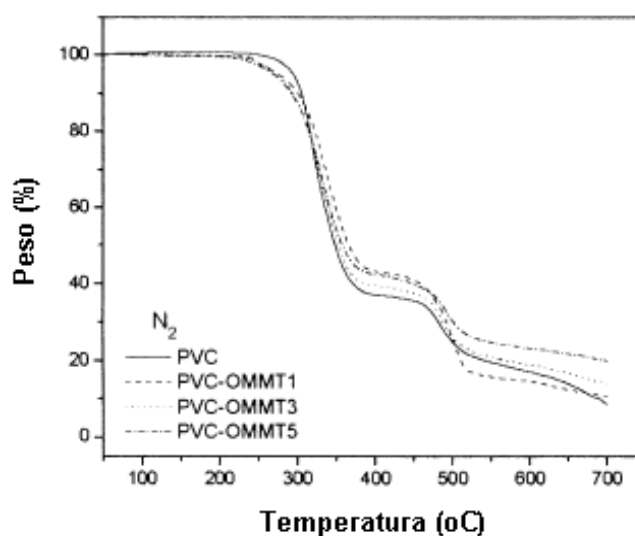


Figura 7. TG do PVC e dos nanocompósitos em nitrogênio [42].

Verificou-se novamente a redução da temperatura referente à perda de cloro pelo polímero, sendo isso observado pela primeira *Tonset* do PVC na análise termogravimétrica (TGA). Como foi relatado anteriormente [41], o autor considerou que a redução do *onset* de degradação poderia ser resultado da decomposição dos sais de amônio quaternário, acelerando a perda do cloro do polímero.

Na preparação de nanocompósitos de PVC com uma montmorilonita modificada por didodecil cloreto de amônio pela técnica de polimerização *in situ* [43], verificou-se o efeito da quantidade de montmorilonita organofílica no tamanho de partículas e porosidade na polimerização *in situ*. Foi observada uma diminuição intensa do tamanho de partículas dos nanocompósitos com aumento da quantidade de silicato. Foi considerado que a montmorilonita atua como agente suspensor,

aumentando a viscosidade do meio reacional, reduzindo a coalescência das partículas. A absorção de plastificante por um polímero ou nanocompósito se eleva à medida que aumenta a porosidade dos mesmos. Foi avaliada a quantidade de plastificante absorvida pelos nanocompósitos utilizando o ftalato de dioctila sendo verificada a elevação desses valores com aumento da quantidade de montmorilonita. É conhecido que a morfologia e porosidade das partículas da resina podem afetar a fluidez do PVC [43]. Avaliando-se os valores de torque obtidos em um reômetro Haake, verificou-se um torque de equilíbrio um pouco inferior para os nanocompósitos, quando comparados com o PVC puro; foi verificada uma processabilidade um pouco melhor do que para o polímero. Os dois aspectos que afetam a fluidez, considerados pelo autor, são: o aumento da porosidade do nanocompósito com o incremento da argila organofílica tende a amplificar a fluidez e, por outro lado, uma maior quantidade de argila tende a aumentar a viscosidade do material e reduzir a fluidez. Foi verificado para os nanocompósitos com 5% de argila, um aumento na força de tensão e módulo de *Young* em torno de 31 e 54%, respectivamente. Para o alongamento na ruptura não foram observadas variações consideráveis com a adição da argila.

Peprnicek e colaboradores [44] avaliaram dois modos de processamento de nanocompósitos de PVC e montmorilonita, empregando a montmorilonita sódica e organofílica (Cloisite 30B). O autor verificou o efeito do processamento, utilizando uma ferramenta que gera um cisalhamento elevado sem aquecimento e esse mesmo procedimento a 130°C. O autor trabalhou com 5% das argilas, DOP como plastificante e processou o material por 15 minutos. Foram preparadas amostras para serem avaliadas por análise de TGA e a estabilidade das diferentes amostras em uma estufa a 175°C ao longo de 60 minutos, para se verificar a mudança de coloração. Foi observado para o nanocompósito preparado com a argila sódica que utilizando apenas a força de cisalhamento o material mostrava-se intercalado e menos homogêneo. A aplicação de temperatura no processamento propiciou uma melhor dispersão do silicato e um material mais esfoliado foi obtido. Isso se deve ao fato de ocorrer uma redução da viscosidade ao longo do processamento e permitir uma melhor difusão do plastificante, melhorando a interação entre os materiais. Para a montmorilonita organofílica não se verificou diferença apreciável nos

processamentos e isso ocorreu devido a uma melhor afinidade entre o PVC e essa argila. Pelo TGA também não foi verificada diferença significativa entre os dois modos de preparo, mas a argila organofílica apresentou uma degradação mais tardia (270°C), quando comparada com a sódica (240°C). Ao se verificar as amostras deixadas na estufa, foi observado que os nanocompósitos preparados com a argila sódica iniciavam o processo de degradação (escurecimento da amostra) em tempos de processamento próximos ao do PVC puro. Para a argila organofílica se verificou escurecimento das amostras com tempos de processamento inferiores aos verificados para o polímero puro ou combinado com a argila sódica. Nesse trabalho foi verificado que o tipo de argila utilizada e o ajuste adequado do tempo de processamento são variáveis relevantes para a preparação dos nanocompósitos.

Yalcin e Cakmak [45] avaliaram o efeito de um plastificante na distribuição e dispersão das partículas de uma montmorilonita organofílica (Cloisite 30B). Trabalhou-se com valores de 30, 50 e 70phr de DOP e 2, 4, 5, 7, 8 e 10% de argila na formulação. Trabalhou-se também com diferentes tempos de mistura (1, 3 e 10 min). Inicialmente foi verificado que com um tempo de processamento de 1 minuto e 30phr de DOP, o material processado não apresentou homogeneidade. Com o aumento do tempo de processamento se obteve um material melhor disperso. A distância entre as partículas dispersas diminui quando se aumentou a quantidade de silicato no nanocompósito; verificou-se que na medida em que se adicionou plastificante a viscosidade era reduzida. Com isso, se reduz o estresse de cisalhamento necessário para dispersar e quebrar a organização das lamelas da argila. De 50 para 70phr de plastificante não se observou grandes variações na dispersão do silicato. Foi verificado para os nanocompósitos com 50phr de DOP e 4, 5, 7 e 10% de argila uma distribuição regular sem presença de agregados. Para o nanocompósito com 2% de argila se verificou a presença de pequenos agregados. Avaliando-se a difração de raios X para os nanocompósitos preparados foi observado que um decréscimo na quantidade de montmorilonita gerava um aumento no espaço interlamelar, pois com uma menor quantidade de silicato, ocorria uma menor força de cisalhamento e conseqüentemente uma maior quantidade de partículas intercaladas. Já para um aumento de plastificante foi verificado um aumento do tamanho das lamelas devido à maior facilidade do DOP intercalar no

espaço interlamelar, além de auxiliar o processo de intercalação, por expandir essas lamelas. O que se pode concluir é que é necessário utilizar uma quantidade ideal de plastificante; acima dessa quantidade começa a ocorrer declínio da capacidade de dispersão. Uma melhor dispersão do material também irá contribuir para a redução do processo de degradação.

Xie, X.-L. e colaboradores [46] prepararam nanocompósitos de PVC e carbonato de cálcio (CaCO_3) por polimerização *in situ* do cloreto de vinila na presença de partículas de carbonato de cálcio de tamanho nanométrico (44nm), sendo suas propriedades reológicas e mecânicas estudadas. Para fazer a polimerização em suspensão faz uso de poli(acetato de vinila) (PVA) e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) como agentes suspensores. Obtém resinas com distribuição de tamanho de partículas médio em torno de 150 micrometros, contendo 0, 2,5, 5 e 7,5% de nanopartículas de resina composta com CaCO_3 . O processamento da resina composta é feito em um moinho de rolos a 180°C por 10 minutos. Foi encontrada uma boa dispersão para as resinas compostas contendo 5% de (CaCO_3), com distribuição uniforme da maioria das nanopartículas. Para concentrações de 7,5% de CaCO_3 se verificou a formação de uma quantidade mais elevada de agregados. Avaliando-se o módulo de armazenamento, foi verificado um valor superior de até 18% para os nanocompósitos em relação ao PVC, para temperaturas inferiores a 60°C. Para o nanocompósito com 7,5% de CaCO_3 verificou-se uma progressiva redução da rigidez do material com aumento da temperatura, provavelmente devido aos aglomerados formados durante a polimerização. O autor considerou que a Tg dos nanocompósitos apresentou ligeira elevação em relação ao PVC puro. A temperatura de degradação dos nanocompósitos apresentou variações bem reduzidas, quando comparadas ao PVC puro. Os nanocompósitos apresentaram uma ductibilidade mais elevada do que o polímero puro. Verificou-se incremento das propriedades de alongamento na ruptura e resistência ao impacto em valores superiores a 300% e 60%, respectivamente. Os melhores resultados mecânicos foram obtidos para o nanocompósito contendo 5% de CaCO_3 .

Lepoittevin [47] preparou nanocompósitos de poli (ε-caprolactona) (PCL)/PVC e montmorilonita com uma nova abordagem, combinando a polimerização

intercalativa *in situ* e o processo de intercalação por fusão. Essa técnica é denominada na literatura de *masterbatch*. Inicialmente se polimerizou a caprolactona e depois se processou o material obtido por fusão com o PVC. Foram utilizados três diferentes tipos de montmorilonita. Uma modificada com o cátion dimetil 2-hidroxietilhexil amônio (cadeia alquila hidrogenada) (Cloisite 25A), outra com o cátion metil bis (2-hidroxietil) (cadeia alquila hidrogenada) amônio (Cloisite 30B) e uma terceira com montmorilonita sódica. Após intercalar com PCL as montmorilonitas, o autor utilizou o processo de intercalação por fusão para misturar essas montmorilonitas modificadas com PVC. O processamento foi feito em um moinho de rolos durante 15 minutos a 155°C. Foi utilizado como carga no processo de fusão 3% de silicato. Verificou-se que os nanocompósitos preparados diretamente com a Cloisite 30B e o PVC apresentavam aumento do espaçamento interlamelar, enquanto que as preparadas com esse novo procedimento se apresentavam completamente esfoliadas, sendo isso verificado por microscopia eletrônica de transmitância (TEM) e difração de raios X (Figura 8).

Em relação às propriedades mecânicas como força de tensão máxima, alongamento na ruptura e o módulo de Young sofreram poucas variações em relação ao PVC comercial. Quando comparados os nanocompósitos preparados pelas técnicas de *masterbatch* e o compósito de (poli (cloreto de vinila)/ policaprolactona) (PVC/PCL) foi verificado que as propriedades mecânicas do nanocompósitos eram superiores às do segundo.

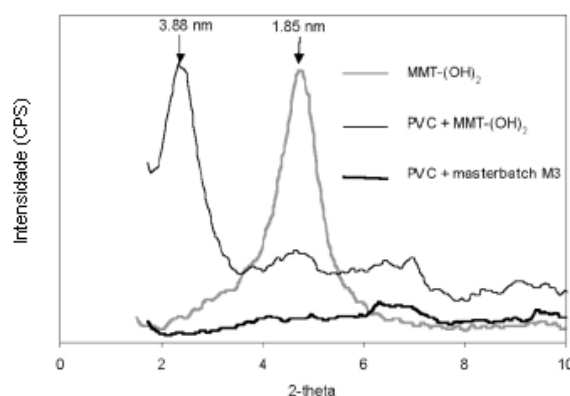


Figura 8. XRD da montmorilonita modificada com Cloisite 30B ($\text{MMT}-(\text{OH})_2$) para compósitos com 3% dessa argila e preparado direto por fusão ($\text{PVC} + \text{MMT}-(\text{OH})_2$) ou por masterbatch (M_3) [46].

Ren e colaboradores [48] prepararam nanocompósitos de PVC com montmorilonita organofílica por fusão, utilizando como compatibilizante 10% de copolímero de acetato de vinila e de 1 a 5% de carga do respectivo silicato. O processamento foi feito em um moinho de dois rolos em 170°C por 5 minutos. Foi obtido um nanocompósito completamente esfoliado para 1% de montmorilonita e parcialmente esfoliado e intercalado para 3 e 5% desse silicato, quando não se utilizou o compatibilizante. Nos nanocompósitos que fizeram uso de 10% de copolímero de acetato de vinila foi possível obter um material completamente esfoliado com até 5% de carga de silicato. Os resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos estão apresentados nas Figuras 9 (a,b e c).

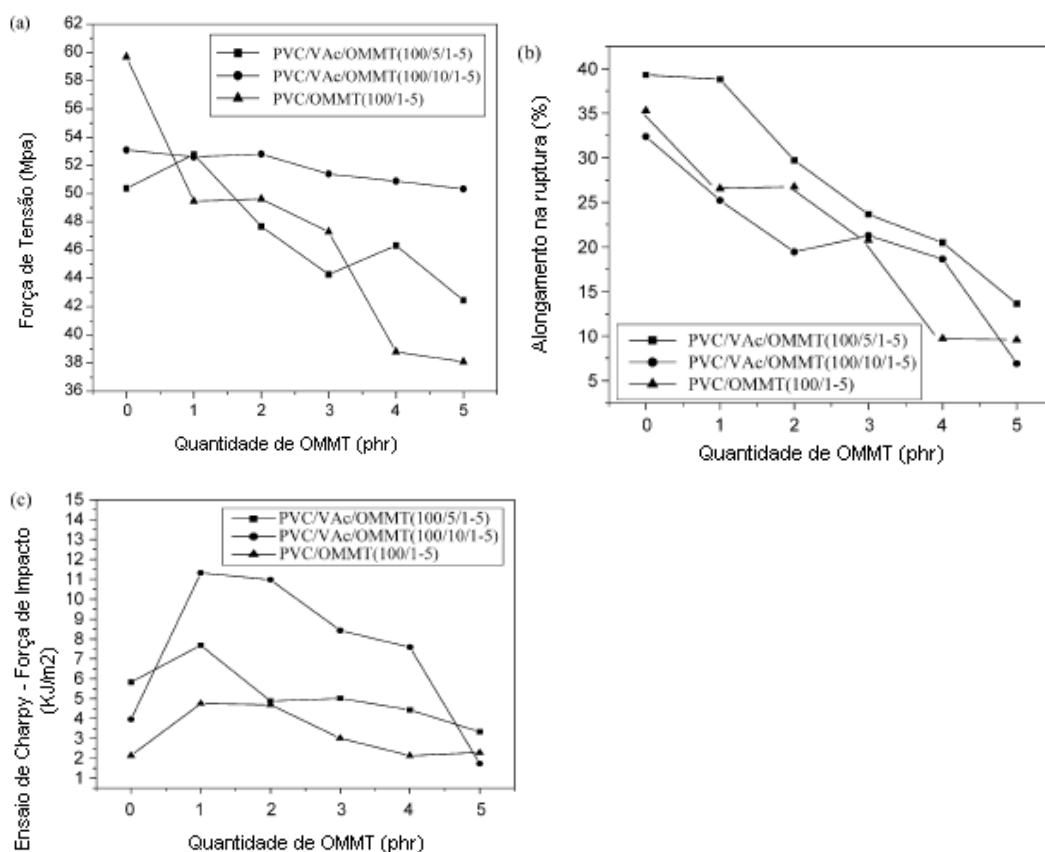


Figura 9. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PVC: (a) força de tensão, (b) alongamento na ruptura, (c) Força de impacto com o ensaio de *Charpy* [48].

Avaliando-se as propriedades da mistura com 10phr de compatibilizante, verificou-se que o decréscimo da força de tensão com aumento da quantidade de

silicato foi menor em relação ao PVC puro (redução de até 15%). Para o nanocompósito contendo 1phr de silicato e 10phr do copolímero compatibilizante se verificou um aumento na resistência ao impacto em torno de 429%, bem superior ao valor de 123% encontrado para o compósito de PVC. Com isso, o autor verificou que a utilização de compatibilizantes melhora o processo de obtenção de nanocompósitos esfoliados de PVC por aumentar a afinidade pela argila e incrementa a resistência ao impacto do material.

Xiong e colaboradores [49] prepararam nanocompósitos de PVC e carbonato de cálcio por polimerização *in situ*, usando PVC microporoso como reator para a preparação das nanopartículas de CaCO_3 . A reação do Ca(OH)_2 e do CO_2 ocorre dentro dos poros do PVC microporoso. Essa técnica previne o crescimento de cristais de CaCO_3 durante o processo de polimerização. A vantagem dessa técnica em relação a simples dispersão de CaCO_3 durante a polimerização [46] é a obtenção de um material mais homogêneo. O PVC microporoso é preparado em um sistema com dois solventes: butanona e ciclohexanona. Após a polimerização é feito um aquecimento em banho de óleo em torno de 110°C durante 8 minutos com agitação e posterior resfriamento com banho de gelo. Para se preparar os nanocompósitos uma suspensão de óxido de cálcio (CaO) é preparada em água e acetona com posterior adição do PVC microporoso. Após algumas horas é adicionada, mais água e feita a aeração com CO_2 até atingir um pH adequado. Após várias filtrações foram preparadas as misturas por fusão, utilizando um reômetro. Foram obtidos nanocompósitos com 10% de CaCO_3 . Quando comparado com o nanocompósito de PVC com as nanopartículas comercializadas de CaCO_3 , foi verificada uma maior homogeneidade para o preparado com a formação de nanopartículas de CaCO_3 *in situ*. Com dispersão uniforme na matriz de PVC e tamanho de partículas inferiores a 50nm (Figuras 10 e 11). A resistência ao impacto observada foi de 95% superior à do PVC comercial e 72% maior que a dos nanocompósitos preparados com nanopartículas de CaCO_3 . Verificaram-se, também, valores superiores para força de tensão, módulo de armazenamento e uma T_g de $89,7^\circ\text{C}$, superior a de $85,6^\circ\text{C}$ que foi encontrada para o outro nanocompósito. O autor verificou também uma queda na força de tensão com o aumento da quantidade de argila organofílica.

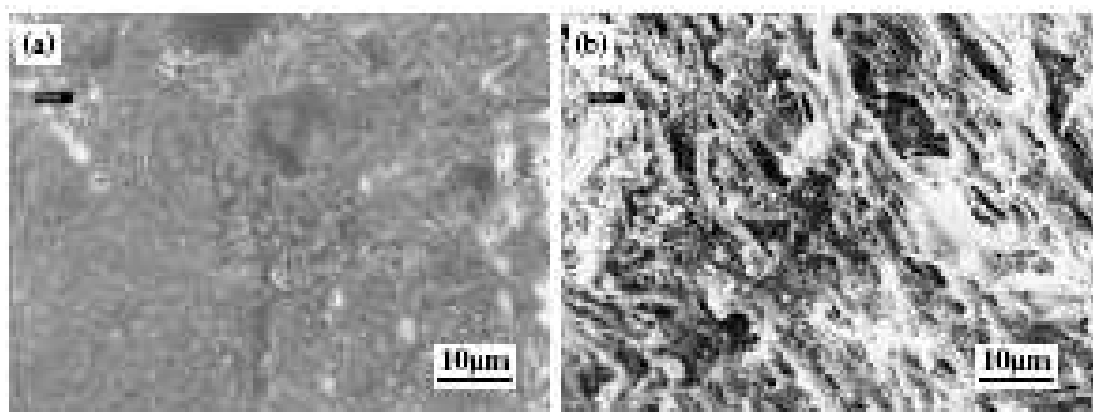


Figura 10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanocompósitos de PVC/CaCO₃: (a) nanopartículas *in situ*, (b) nanopartículas comerciais [49].

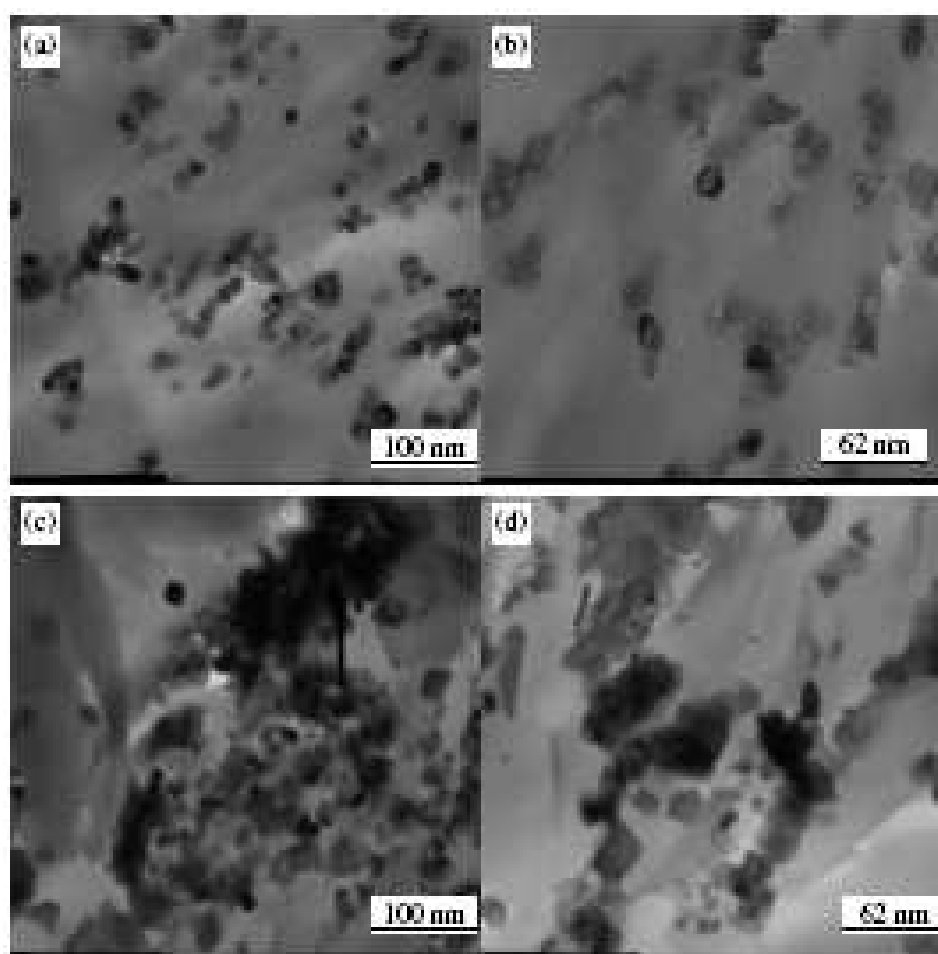


Figura 11. TEM de nanocompósitos de PVC/CaCO₃: (a), (b) nanopartículas *in situ* e comerciais (c) e (d).

Esses resultados confirmam a importância de uma melhor dispersão da carga na preparação de nanocompósitos para se alcançar valores de força, rigidez, além de outras propriedades mecânicas dos nanocompósitos. O PVC cujas

nanopartículas foram preparadas *in situ* apresentou propriedades mecânicas muito superiores àqueles preparados com nanopartículas convencionais.

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos do trabalho foram a preparação e caracterização de diferentes argilas modificadas, avaliando-se as variáveis de reação: proporção de argila:agente de modificação e tempo reacional na modificação das mesmas, verificando-se também a estabilidade térmica dos materiais obtidos. Foi empregada também na caracterização dos materiais obtidos a ressonância magnética nuclear de baixo campo.

Após a preparação e caracterização das argilas, foram preparadas membranas de PVC empregando as mesmas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em um primeiro momento, a argila sódica foi modificada com diferentes agentes de modificação. Os agentes de modificação utilizados foram cloreto de benzalcônio, cloreto de benzetônio e cloreto de cetilpiridíneo. A modificação foi realizada em solução e foram avaliadas as diferentes características das argilas modificadas preparadas. As variações de tamanho de cadeia para alquilamônios contendo cauda(s) linear(es) já foram estudadas na literatura [11, 12] e o enfoque predominante do trabalho com as aminas quaternárias foi aquelas que apresentam anéis aromáticos em sua estrutura. e a avaliação se as argilas preparadas iriam apresentar uma estabilidade adequada para o processamento do PVC.

Após a obtenção das argilas modificadas, e selecionada a melhor condição reacional para cada modificador, foram preparadas membranas de PVC em solução com as argilas modificadas. Uma vez que se verifique para uma das argilas melhor

afinidade com a matriz polimérica, bem como estabilidade, pode ser outra opção para preparação de compósitos e/ou nanocompósitos para PVC para uso, por exemplo, em embalagens desse polímero.

Na caracterização das argilas foram utilizadas técnicas usualmente empregadas para caracterização de nanomateriais como, por exemplo, difração de raios X e análise termogravimétrica (TGA).

Foi, também, avaliado o uso na caracterização dos materiais preparados a ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo para a observação da formação de nanomateriais. Essa técnica permite verificar o aparecimento de diferentes domínios com mobilidades moleculares distintas pela determinação do tempo de relaxação molecular [50-51].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Matérias-primas

As matérias primas utilizadas se apresentaram em grau analítico, todas estão listadas abaixo:

Cloreto de benzalcônio (SIGMA-ALDRICH)

Cloreto de benzetônio (SIGMA-ALDRICH)

Cloreto de cetilpiridíneo (SIGMA-ALDRICH)

Montmorilonita sódica com capacidade de troca catiônica crítica de 90mmoles para 100g de argila (BENTEC)

Poli(cloreto de vinila) – obtido por suspensão (SOLVAY).

THF PA (VETEC)

Viscogel B8® (BENTEC) – argila modificada com sal de octadecilamina.

4.1.2. Equipamentos

Aparelho de análise termogravimétrica – TGA-7, Perkin-Elmer, LAM – COPPE/UFRJ.

Aparelho de análise termogravimétrica – TGA Q500 DA TA instrument - IMA/UFRJ.

Balança analítica Marte com precisão de 0,001g;

Difratômetro de raios X Rigaku modelo Miniflex, NUCAT – IMA/UFRJ

Espectrômetro de RMN de baixo campo, RESONANCE Maran Ultra 23MHZ – IMA/UFRJ

4.2. METODOS

4.2.1 - Modificação da montmorilonita sódica

4.2.1.1 – Agentes de modificação

Foram preparadas argilas modificadas com diferentes agentes de modificação com o intuito de se obter materiais com propriedades distintas e realizar avaliações dessas características. Essas reações foram preparadas com a solubilização dos agentes de modificação em água e a dispersão da argila no meio reacional. As estruturas químicas dos agentes de modificação utilizados estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14 descritas a seguir:

a) Cloreto de benzalcônio (apresenta uma amina quaternária próxima a um anel aromático).

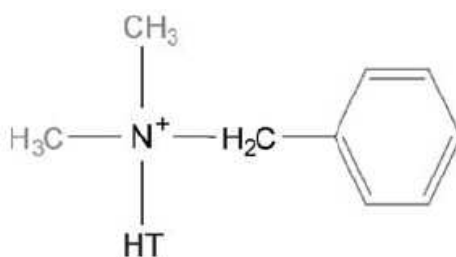


Figura 12: Cloreto de benzalcônio (HT – cadeia hydrogenada composta de C18, C16 e C14 [32].

b) Cloreto de cetilpiridíneo - apresenta uma amina cíclica que poderia conferir uma estabilidade elevada à argila modificada preparada.

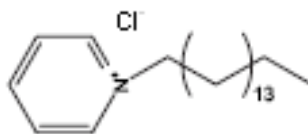


Figura 13: Cloreto de cetilpiridíneo [24]

c) Cloreto de benzetônio - apresenta anéis aromáticos e grupamentos éteres em sua estrutura. Considerando-se que a Cloisite 30B, que é uma argila comercial modificada, foi selecionada como ideal para o PVC por vários autores, e que as duas hidroxilas que a mesma possui melhoram a compatibilidade com o PVC, devido a uma adequada interação dessas hidroxilas com o polímero [47], é provável que a argila modificada com o benzetônio apresente uma compatibilidade similar, com a vantagem de uma estabilidade possivelmente maior devido aos grupamentos aromáticos.

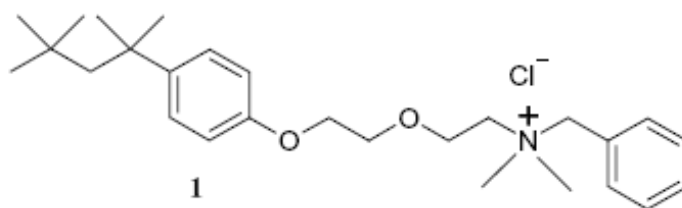


Figura 14. Cloreto de benzetônio [52]

Os agentes de modificação empregados foram escolhidos devido a apresentarem nas respectivas estruturas químicas anéis aromáticos que poderiam gerar uma argila modificada com estabilidade térmica mais elevada. Entretanto, outra razão que levou a escolha desses agentes de modificação foi devido ao fato dos mesmos já serem empregados como excipientes farmacêuticos [13]. Como os agentes de modificação selecionados são excipientes farmacêuticos indica que os mesmos já foram considerados de uso seguro em determinadas faixas de concentração já estabelecidas na literatura [13]. Esse fato é relevante por reduzir o risco de ocorrer restrições por parte de um órgão regulatório devido a uma possível toxicidade no uso em embalagem para alimentos ou medicamentos. Fazendo uso de agentes de modificação que já são considerados seguros permite-se a aplicação dos em diferentes materiais plásticos para as finalidades comentadas anteriormente.

4.2.1.2. – Preparo e avaliação das argilas modificadas

No preparo das argilas modificadas foram avaliados os parâmetros: tempo reacional e variação da proporção de agente de modificação:silicato. O solvente empregado para as reações de modificação foi à água.

A técnica de modificação da argila consistiu na dispersão da argila sódica no solvente de escolha, no caso, a água, e posterior adição de um dos agentes de modificação selecionados já solubilizado e mantendo o sistema sob agitação [11, 24].

A argila sódica utilizada nos experimentos apresentava uma capacidade de troca iônica crítica de 90mmoles/100g. As argilas modificadas foram preparadas com a proporção aproximada de 6:1, 3:1 e 2:1 (p/p) de argila sódica:agente de modificação.

A proporção de 6:1 foi utilizada para se avaliar o efeito de uma quantidade de agente de modificação próxima da metade da CEC no meio reacional. A segunda condição 3:1 foi empregada para se avaliar um excesso de 20% dos agentes de modificação a mais do que a necessária para atingir a capacidade de troca iônica crítica [24] e na última 2:1 foi avaliado o efeito do excesso de 80% de agente de modificação em relação à CEC da argila sódica no meio reacional.

As reações foram realizadas sob temperatura ambiente, variando-se o tempo de reação de 1, 2, 4 e 24 horas de reação. O produto das reações foi levado à filtração. O precipitado foi seco em dessecador sob vácuo durante 3 dias e, então, pulverizado.

4.2.2 Preparo de membranas de PVC

O polímero PVC foi adicionado lentamente em tetrahidrofurano (THF) e deixado sob agitação até a completa dissolução do polímero no solvente. Foi adicionada uma argila modificada selecionada na proporção de 99:1 e 97:3 polímero:argila em um frasco *erlenmeyer* e mantido o meio sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse período o material foi retirado do frasco,

vertendo o líquido sobre placas de Petri, mantendo as mesmas à temperatura ambiente em uma capela até a evaporação do solvente e formação das membranas. Foram preparadas membranas de PVC contendo uma das argilas modificadas com cloreto de cetilpiridíneo ou com cloreto de benzetônio ou, ainda, uma terceira argila comercial (Viscogel B8), que já é modificada com octadecilamina, com a finalidade de se comparar o efeito que as mesmas iriam apresentar quando da interação com o polímero. Foi preparada também uma membrana somente com o polímero puro com a finalidade de se avaliar possíveis efeitos deletérios que algumas argilas podem gerar no polímero [38, 40-41].

Os materiais obtidos foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios X e RMN de baixo campo.

4.2.3. Caracterização

As modificações efetuadas nas argilas podem ser detectáveis por difração de raios X, conforme verificado em estudos anteriores [53-54]. Uma nova técnica que pode ser usada é a ressonância magnética nuclear de baixo campo, porque permite a observação da formação de nanocompósitos pelo aparecimento de domínios de diferentes mobilidades moleculares [51].

A avaliação da estabilidade térmica dos materiais modificados pode ser verificada através de análise termogravimétrica.

Antes de serem submetidos às análises para serem caracterizadas, as argilas modificadas foram pulverizadas e passadas através de um peneira malha 70 *mesh*. Esse tamanho de partícula foi utilizado para viabilizar as análises de difração de raios X. Esse procedimento foi utilizado para se padronizar o tamanho dos pós submetidos nas análises e evitar possíveis variações que pudessem ocorrer devido à diferença de granulometria.

Para as membranas de PVC foram feitas as análises de difração de raios X com as membranas intactas.

4.2.3.1. Difração de raios X

A difração de raios X é um dos principais métodos de caracterização para a avaliação de modificação de argilas e formação de nanocompósitos constituídos de argila-polímero, cujo objetivo é avaliar o espaçamento entre as lamelas da argila [10,55].

A Figura 15 mostra a difração que ocorre entre duas lamelas consecutivas de argila separadas por uma distância d (espaçamento interlamelar). Os raios X de comprimento de onda λ interceptam a argila no ângulo incidente θ . O valor experimental 2θ é correspondente ao ângulo entre a onda difratada e a onda que entra na argila. As ondas normais conectam dois pontos idênticos entre duas ondas incidentes e duas ondas difratadas de duas lamelas consecutivas. Para que essas duas ondas sejam consecutivas a distância $A+B$ (espaço que difere o caminho percorrido pelas duas ondas) deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda ($A+B = n\lambda$). Uma vez que a distância d é normal (forma um ângulo de 90°) aos planos e a *onda normal* traçada na figura é normal aos raios incidentes e difratados, os ângulos opostos a A e B também são θ . Sendo assim $A = d \sin \theta$ e $B = d \sin \theta$. Logo, $A+B = 2d \sin \theta$, devendo a interferência construtiva ocorrer quando $n\lambda = 2d \sin \theta$, que corresponde a Equação de Bragg [10].

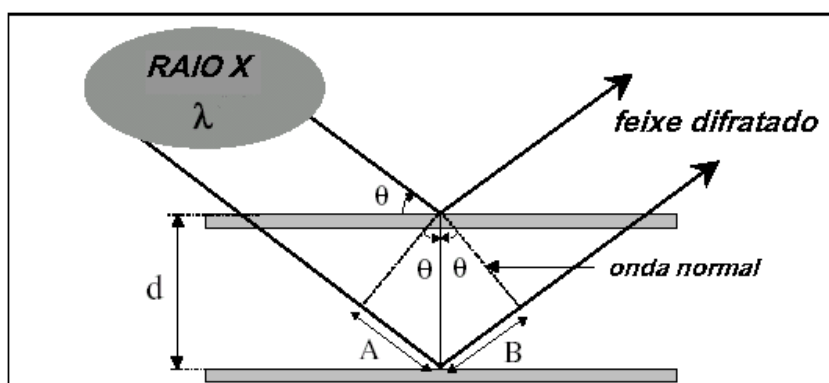


Figura 15 - Princípio da Difração de raios X na argila [10].

A análise de difração de raios X foi utilizada com o objetivo de se observar a variação do espaçamento entre as lamelas da argila após as reações de modificação

da argila, tendo em vista que essa técnica permite obter informações importantes e bem conclusivas a respeito da obtenção do espaçamento das lamelas.

As amostras obtidas a partir das reações de modificação da argila foram pulverizadas e analisadas em um difratômetro de raios X operado a 30KV, 15mA, com um passo de 0,05 e taxa de varredura de 1 °/min na 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°. Além das amostras reacionais, foi preparada também a amostra pura da argila sódica para avaliação do espaçamento basal inicial entre as lamelas do silicato.

A caracterização das membranas foi realizada nas mesmas condições operacionais empregadas para as amostras das argilas.

4.2.3.2 - Análise termogravimétrica (TG)

As amostras das argilas foram analisadas com uma cápsula de alumínio, em fluxo de nitrogênio com vazão de 50 ml/min com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min de 100 a 750 °C. A taxa de aquecimento empregada para as análises das membranas de PVC preparadas foi de 10 °C/min. Na análise termogravimétrica é medida a variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante, onde o instrumento utiliza uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. Estes equipamentos, quando conectados a um computador, permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra, obtendo os dados sob a forma analógica ou digital. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica, em que se registra a variação de massa em função da temperatura ou do tempo, ou na forma de curva termogravimétrica derivada, em que se registra a primeira derivada da TG em função da variação da temperatura ou do tempo. Como a curva termogravimétrica é quantitativa, pode ser calculada a estequiometria do composto em uma determinada temperatura [56].

A estabilidade térmica de um material pode ser avaliada por TG, onde a perda de massa da amostra, devido à volatilização de produtos degradados é monitorada

em função de uma faixa de temperatura. Quando o aquecimento é operado sob fluxo de um gás inerte como o nitrogênio ou hélio, pode se observar uma degradação não oxidativa, enquanto se for usado ar ou oxigênio possibilita a degradação oxidativa da amostra [57].

É uma técnica muito útil para se caracterizar a estabilidade térmica de argilas modificadas e caracterizar nanocompósitos, pois permite avaliar mudanças no perfil de degradação do produto obtido, seja no melhoramento das propriedades térmicas ou piora dos mesmos [41].

4.2.3.3 - RMN de baixo campo

Quando os spins nucleares são excitados e a radiofrequência de ressonância é retirada os núcleos voltam ao estado fundamental emitindo energia na região de radiofrequência, sendo o processo de retorno ao equilíbrio denominado de processo de relaxação. Ocorrem dois processos de relaxação dos núcleos em paralelo. Um deles é entálpico e emite energia térmica para a rede, sendo assim denominado de spin-rede ou longitudinal, com constante de tempo T_1 . O outro processo que ocorre é entrópico e é denominado spin-spin, tendo como constante de tempo T_2 . Neste trabalho foi determinado o tempo de relaxação T_1 para o núcleo de hidrogênio (T_1H), pois fornece informações importantes sobre a dinâmica molecular da amostra, em face das modificações sofridas pelo material. Essa informação é registrada pela velocidade que os núcleos relaxam. Neste processo o excesso de energia a ser emitida para a rede é doado sob a forma de interação dipolar, ocorrendo um abaixamento da entalpia do sistema de spins nucleares. O retorno da magnetização é geralmente exponencial, sendo, portanto um processo de primeira ordem [50].

Para a determinação das medidas de relaxação nuclear foi utilizado um espectrômetro de RMN de baixo campo Maran Ultra 23, operando a frequência de 23 MHz (para o núcleo de hidrogênio) e equipado com sonda de 18mm e variação de temperatura. O tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio (T_1H) foi determinado diretamente pela seqüência de pulso inversão-recuperação ($180^\circ - \tau - 90^\circ$). Nesta seqüência o pulso de 90° foi calibrado automaticamente pelo programa do equipamento. A amplitude do FID foi de 20 pontos variando de 0,1 a 5000ms, com 4

medidas para cada ponto e com um intervalo de reciclo de 5s. Os valores e as intensidades relativas de relaxação foram obtidos tratamento dos dados com a ajuda do programa do equipamento, *WINFIT*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Acompanhou-se a evolução da intercalação dos agentes de modificação no silicato ao longo do tempo e o efeito da proporção de silicato:agente de modificação no meio reacional por difração de raios X pela observação da variação do espaçamento interlamelar.

As melhores condições reacionais foram selecionadas baseando-se em um maior aumento do espaçamento basal e menor tempo de reação. Para avaliar se ocorria alguma alteração significativa nos aspectos relacionados à quantidade de material intercalado, estabilidade térmica ou no tempo de relaxação, optou-se por selecionar para as outras análises a serem efetuadas o tempo reacional imediatamente posterior ao verificado como melhor tempo reacional pela DRX.

Uma vez determinadas as melhores condições reacionais para cada argila foram feitas também as análises de relaxação do hidrogênio, medida em um espectrômetro de baixo campo e as análises de TG. A água foi escolhida por ser um solvente inócuo, barato e da argila sódica apresentar uma ótima afinidade pelo mesmo, inchando e aumentando seu volume, facilitando assim a troca do cátion pelo agente de modificação.

As argilas modificadas que apresentaram ao final da caracterização melhores resultados de estabilidade térmica foram empregadas na preparação de membranas de PVC para avaliação da homogeneidade e compatibilidade com o polímero.

5.1. PREPARAÇÃO DAS ARGILAS MODIFICADAS.

As proporções escolhidas de argila e agente de modificação para a preparação das argilas modificadas foi baseada na capacidade de troca iônica crítica da primeira. A condição de silicato:agente de modificação de 3:1 utilizada foi

baseada na quantidade necessária de troca iônica, acrescida de um excesso de 20% de agentes de modificação, e é a usualmente empregada para modificações da argila com outros agentes já verificada na literatura [11, 19-20].

A opção de se trabalhar com a condição de 6:1, em que foi adicionada metade da quantidade de agente de modificação empregado na 3:1, foi de verificar se a substituição pelo agente de modificação ocorre por completo, em linha com a CEC da argila, ou se na verdade está ocorrendo apenas uma substituição parcial dos cátions e poderiam ser empregadas quantidades menores do agente de modificação para se obter resultados similares. Essa situação foi avaliada e determinada pelo espaçamento basal observado nos ensaios de difração de raios X das argilas obtidas. A condição de 2:1 foi utilizada para se avaliar se um excesso considerável de agente de modificação poderia gerar um impacto significativo na quantidade intercalada do mesmo no silicato, sendo isso verificado, também, pelo espaçamento basal das lamelas da argila modificada nas análises de difração de raios X. As reações de modificação da montmorilonita sódica com os três agentes de modificação foram bem sucedidas e puderam ser verificadas nos resultados de difração de raios X.

5.2. CARACTERIZAÇÃO

5.2.1. Difração de raios X

Foram feitas as análises de difração de raios X para as reações de 1, 2, 4 e 24 horas para os três agentes de modificação empregados na modificação da argila. Foi feita, também, a difração de raios X para a argila sódica com finalidade comparativa e apresentada junto com os resultados das argilas modificadas.

5.2.1.1. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de benzetônio.

As reações empregando as proporções de 6:1, 3:1 e 2:1 silicato:agente de modificação estão, respectivamente, nas figuras 16, 17 e 18.

Foi possível verificar nas diferentes proporções que 1 a 2 horas de reação eram suficientes para se obter a argila modificada.

Foi verificado nas reações empregando a proporção de 6:1 que as argilas modificadas apresentaram entre 21 a 22Å de espaçamento basal. Pode ser observado que nas reações onde foi empregada a quantidade inferior de agente de modificação em relação a CEC (proporção 6:1) no meio reacional foi verificado um alargamento do sinal na DRX, o que está indicando que o material obtido foi pouco homogêneo. Foi verificado, também, que o sinal está apresentando uma sobreposição parcial ao sinal obtido para a argila sódica, isso indicou que, em parte, o material obtido na reação empregando 60% da CEC não sofreu a troca de cátions da argila sódica pelos agentes de modificação. Com esses dados foi concluído que era necessário empregar quantidades maiores do agente de modificação no meio reacional para se obter a argila completamente modificada.

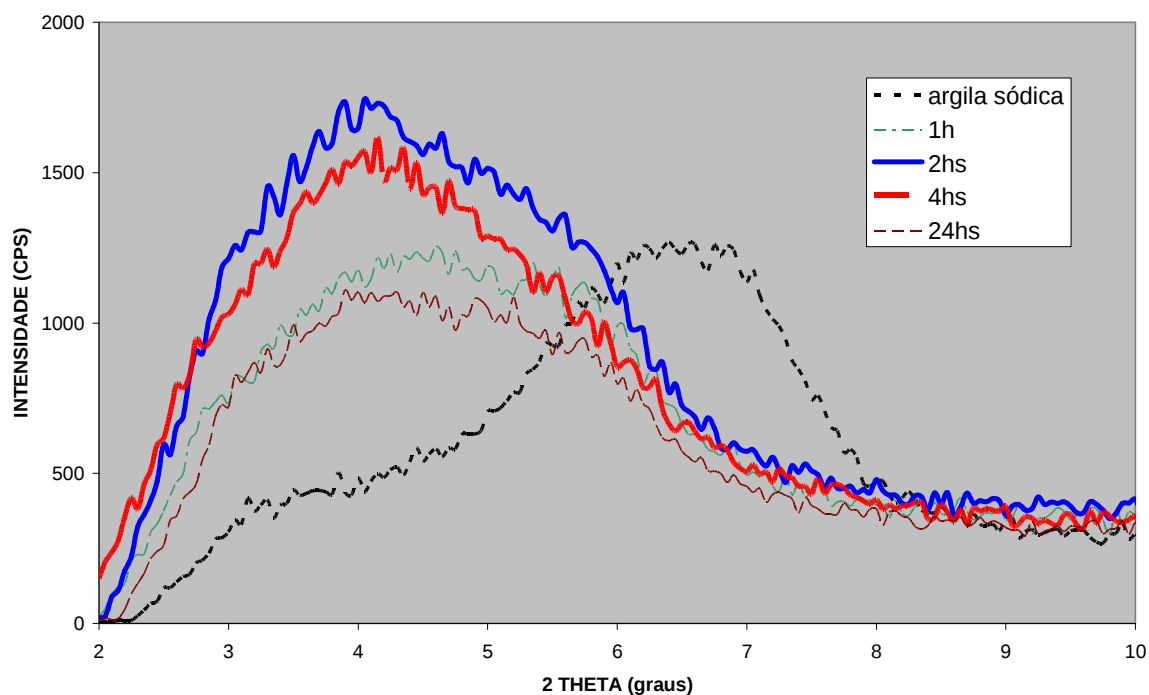


Figura 16. Modificação da argila:benzetônio na proporção 6:1.

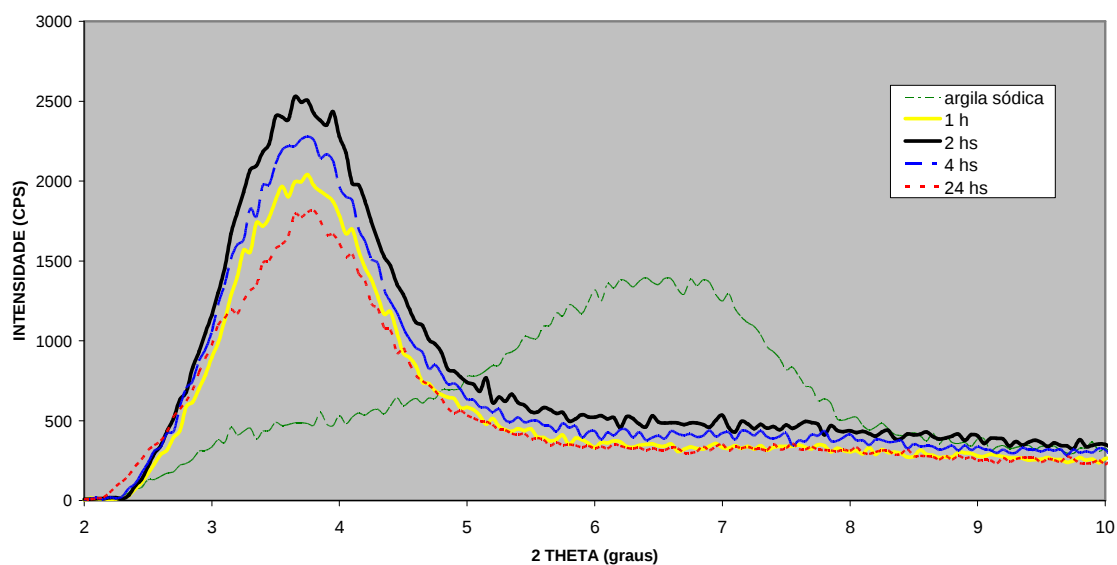


Figura 17. Modificação da argila:benzetônio na proporção 3:1.

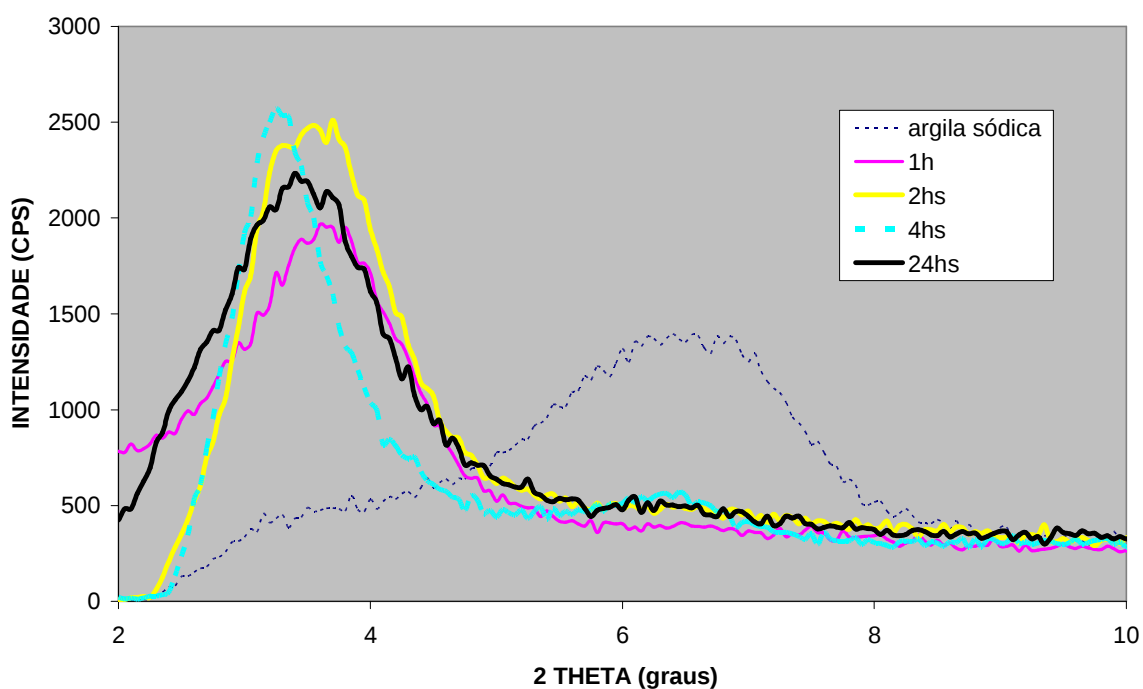


Figura 18. Modificação da argila:benzetônio na proporção 2:1.

Foi verificado nas reações empregando a proporção de 3:1 silicato:agente de modificação que as argilas modificadas apresentaram valores de espaçamento basal entre as lamelas da argila próximos a 24Å. Foi observado um sinal mais estreito na DRX para a proporção reacional de 3:1 quando comparada com a obtida na proporção 6:1, indicando que nas condições reacionais de 3:1 a argila modificada

era mais homogênea. Pode ser verificado, também, que não se observa mais a sobreposição parcial entre o sinal da argila sódica e das argilas modificadas, indicando que ocorreu praticamente a troca de todos os cátions sódio da argila pelo agente de modificação. Considerando os dados obtidos, pode ser concluído que a condição descrita na literatura [24] que emprega 20% de excesso de agente de modificação em relação à CEC da argila foi adequada para se obter um material homogêneo com o agente de modificação cloreto de benzetônio com tempos reacionais relativamente curtos.

As argilas com a proporção de 2:1 apresentaram resultados em torno de 25Å. Foi verificado que as argilas modificadas nessa condição apresentaram homogeneidade e espaçamento basal nas lamelas da argila similares a verificada nas reações empregando a proporção de 3:1.

Tabela 1 – Resultados de DRX para a argila modificada com benzetônio

Proporção (p:p) Silicato:AM	Tempo (horas)	Ângulo 2 Θ	Espaçamento Basal (Å)	Deslocamento em relação a argila sódica (Å)
6:1	1	4,5	19,6	6,1
	2	4,0	22	8,5
	4	4,0	22	8,5
	24	4,0	22	8,5
3:1	1	3,7	24	10,5
	2	3,7	24	10,5
	4	3,7	24	10,5
	24	3,7	24	10,5
2:1	1	3,7	24	10,5
	2	3,6	24,5	11,0
	4	3,3	26,7	13,2
	24	3,4	26	12,5
Argila sódica	—	6,5	13,5	—

Os resultados obtidos para diferentes tempos reacionais e proporção silicato:agente de modificação estão descritos na Tabela 1.

Considerando que um excesso de um agente de modificação utilizado pode impactar nas propriedades mecânicas e térmicas de um polímero como já relatado na literatura [25, 41] e não se verificando alteração significativa do espaçamento basal das argilas obtidas na proporção de 2:1 com o observado para a proporção de 3:1, optou-se por seguir para outras caracterizações apenas com as argilas obtidas com proporção de silicato:agente de modificação de 3:1 e tempos reacionais de 1 e 2 horas.

5.2.1.2. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de benzalcônio.

A caracterização por difração de raios X das reações empregando as proporções de 6:1, 3:1 e 2:1 silicato:agente de modificação estão descritos, respectivamente, nas figuras 19, 20 e 21.

Foi possível verificar, novamente, nas diferentes proporções utilizadas que 1 a 2 horas de reação eram suficientes para se obter a argila modificada.

Foi verificado nas condições de 6:1 que as argilas modificadas apresentaram valores de espaçamento basal próximos a $17\text{\AA}$. Pode ser observado que nas reações onde foi empregada a quantidade inferior de agente de modificação em relação à CEC (proporção 6:1) no meio reacional foi verificado um alargamento do sinal na DRX, o que está indicando que o material obtido foi pouco homogêneo. Foi verificado, também, que o sinal está apresentando uma sobreposição parcial ao sinal obtido para a argila sódica, isso indicou que, em parte, o material obtido na reação empregando 60% da CEC não sofreu a troca de cátions da argila sódica pelos agentes de modificação. Com esses dados foi concluído que era necessário empregar quantidades maiores do agente de modificação no meio reacional para se obter a argila completamente modificada.

Foi verificado nas reações empregando a proporção de 3:1 silicato:agente de modificação que as argilas modificadas apresentaram valores de espaçamento basal entre as lamelas da argila próximos a $21\text{\AA}$. Foi observado um sinal mais estreito na

DRX para a proporção reacional de 3:1 quando comparada com a proporção 6:1, indicando que nas condições reacionais de 3:1 a argila modificada era mais homogênea. Pode ser verificado, também, que não se observa mais a sobreposição parcial entre o sinal da argila sódica e das argilas modificadas, indicando que ocorreu praticamente a troca de todos os cátions sódio da argila pelo agente de modificação. Considerando os dados obtidos, pode ser concluído que a condição descrita na literatura [24] que emprega 20% de excesso de agente de modificação em relação à CEC da argila foi adequada para se obter um material homogêneo, também, para o agente de modificação cloreto de benzalcônio com tempos reacionais relativamente curtos.

As argilas com a proporção de 2:1 apresentaram resultados em torno de $21\text{\AA}$. Foi verificado que as argilas modificadas nessa condição apresentaram homogeneidade e espaçamento basal nas lamelas da argila similares a verificada nas reações empregando a proporção de 3:1.

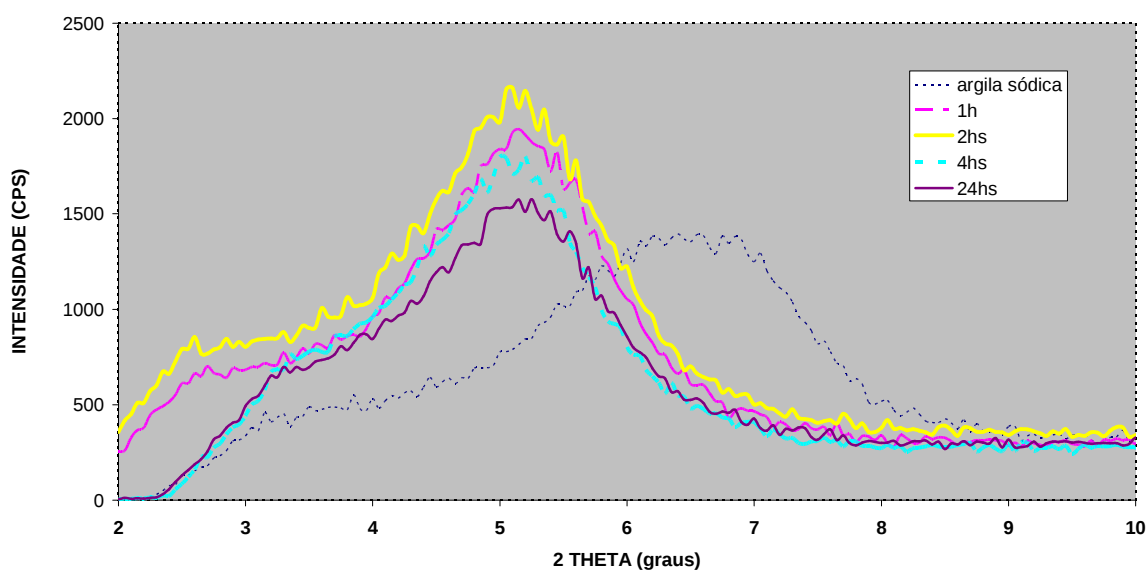


Figura 19. Modificação da argila:benzalcônio na proporção 6:1.

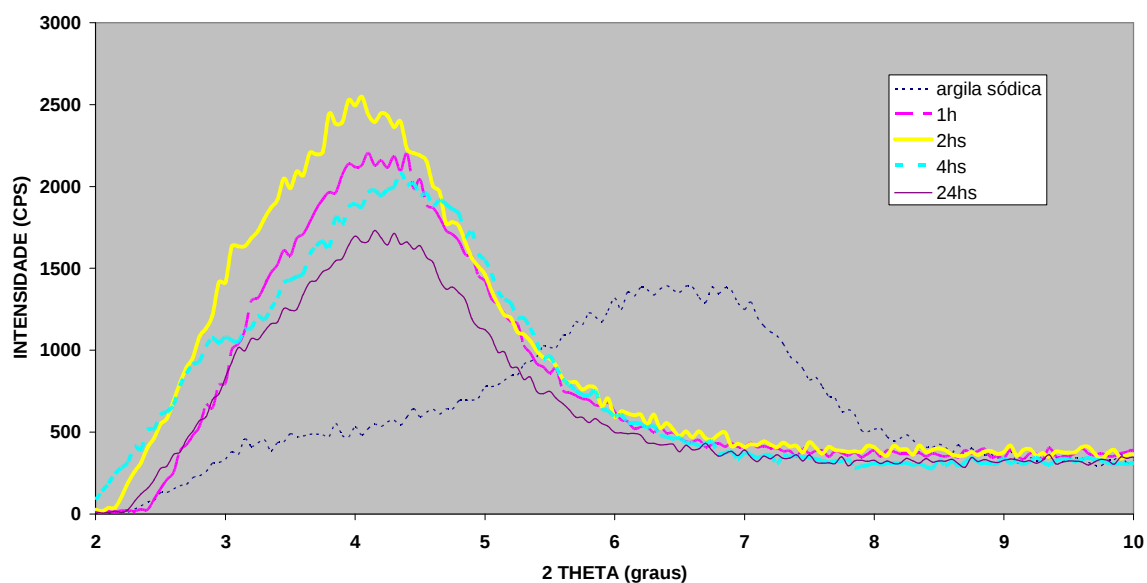


Figura 20. Modificação da argila:benzalcônio na proporção 3:1.

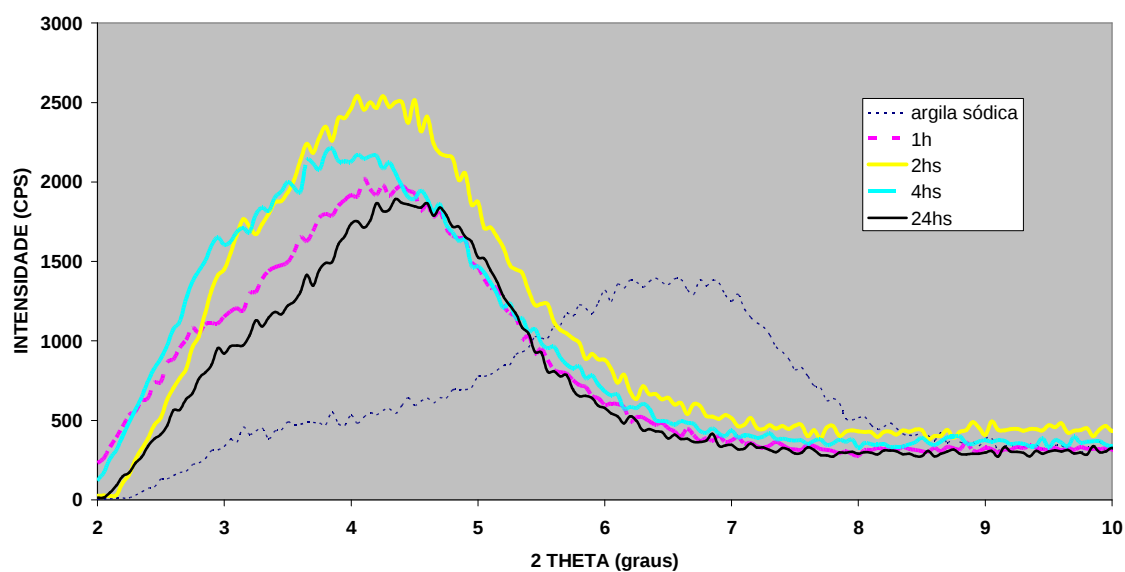


Figura 21. Modificação da argila:benzalcônio na proporção 2:1.

Os resultados obtidos para diferentes tempos reacionais e proporção silicato:agente de modificação estão descritos na Tabela 2.

Como já foi relatado anteriormente, um excesso de um agente de modificação utilizado pode impactar nas propriedades mecânicas e térmicas de um polímero [25,

41] e não sendo verificada alteração significativa do espaçamento basal das argilas obtidas na proporção de 2:1 com o observado para a proporção de 3:1, não se considerou justificável empregar o excesso de agente de modificação da proporção 2:1.

Considerando o relatado nos parágrafos anteriores, optou-se por seguir para as outras caracterizações apenas com as argilas obtidas com proporção de silicato:agente de modificação de 3:1 e tempos reacionais de 1 e 2 horas.

Tabela 2 – Resultados de DRX para a argila modificada com benzalcônio				
Proporção (p:p)	Tempo	Ângulo	Espaçamento	Deslocamento em relação
Silicato:AM	(horas)	2θ	Basal (Å)	a argila sódica (Å)
6:1	1	5,1	17,3	3,8
	2	5,1	17,3	3,8
	4	5,1	17,3	3,8
	24	5,2	17	3,5
3:1	1	4,2	21	7,5
	2	4,0	22	8,5
	4	4,3	20,6	7,1
	24	4,1	21,5	8,0
2:1	1	4,1	21,5	8,0
	2	4,1	21,5	8,0
	4	3,9	22,5	9,0
	24	4,3	20,6	7,1
Argila sódica	_____	6,5	13,5	_____

5.2.1.3. Difração de raios X das argilas modificadas com cloreto de cetilpiridíneo.

As reações empregando as proporções de 6:1, 3:1 e 2:1 silicato:agente de modificação estão, respectivamente, nas Figuras 22, 23 e 24.

Foi possível verificar também para a modificação com o cetilpiridíneo que, nas diferentes proporções utilizadas, 1 a 2 horas de reação eram suficientes para se obter a argila modificada.

Foi verificado nas reações empregando a proporção de 6:1 que as argilas modificadas apresentaram valores próximos a $22\text{\AA}$ de espaçamento basal. Conforme relatado para os outros dois agentes de modificação, a quantidade empregada nessa proporção foi insuficiente para promover a completa troca de cátions sódio da argila, sendo verificado um sinal na DRX alargado para as argilas modificadas e com uma sobreposição parcial ao sinal obtido para a argila sódica. Com esses dados foi concluído que as argilas modificadas apresentaram pouca homogeneidade para essa proporção sendo necessário empregar quantidades maiores do agente de modificação no meio reacional para se obter a argila completamente modificada.

Para as reações empregando a proporção de 3:1 silicato:agente de modificação foi verificado que as argilas modificadas apresentaram valores de espaçamento basal entre as lamelas da argila próximos a $22\text{\AA}$. Para as argilas modificadas com cetilpiridíneo, também, foi observado um sinal mais estreito na DRX para a condição reacional em que foi empregada a proporção reacional de 3:1 quando comparada com o obtido na proporção 6:1, indicando que nas condições reacionais de 3:1 a argila modificada era mais homogênea e sem a sobreposição parcial observada na proporção 6:1. Considerando os dados obtidos, foi concluído que a proporção de 3:1 foi adequada para se obter um material homogêneo com o agente de modificação cloreto de cetilpiridíneo com tempos reacionais relativamente curtos.

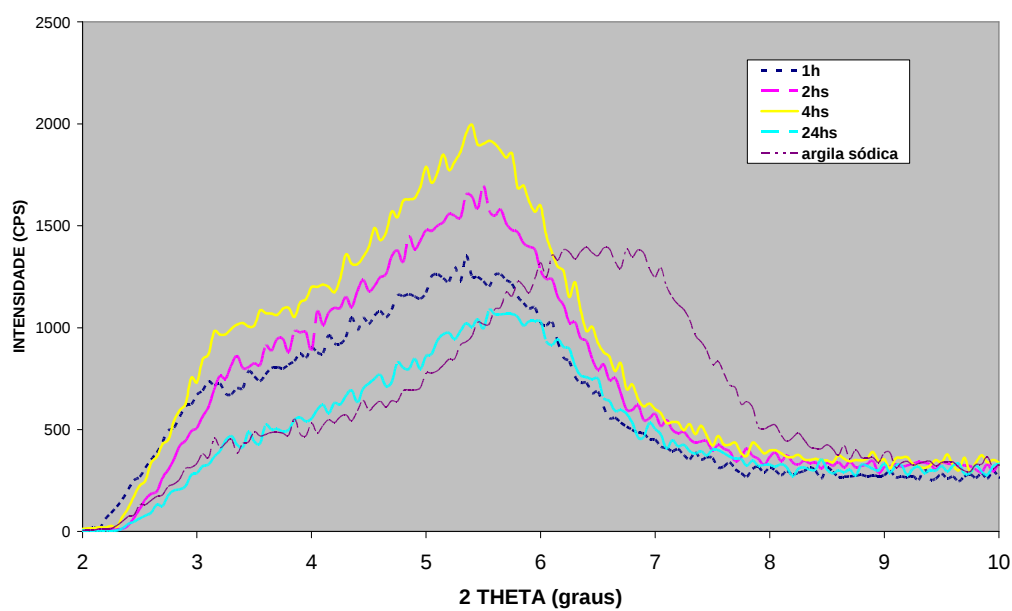


Figura 22. Modificação da argila: cetilpiridíneo na proporção 6:1.

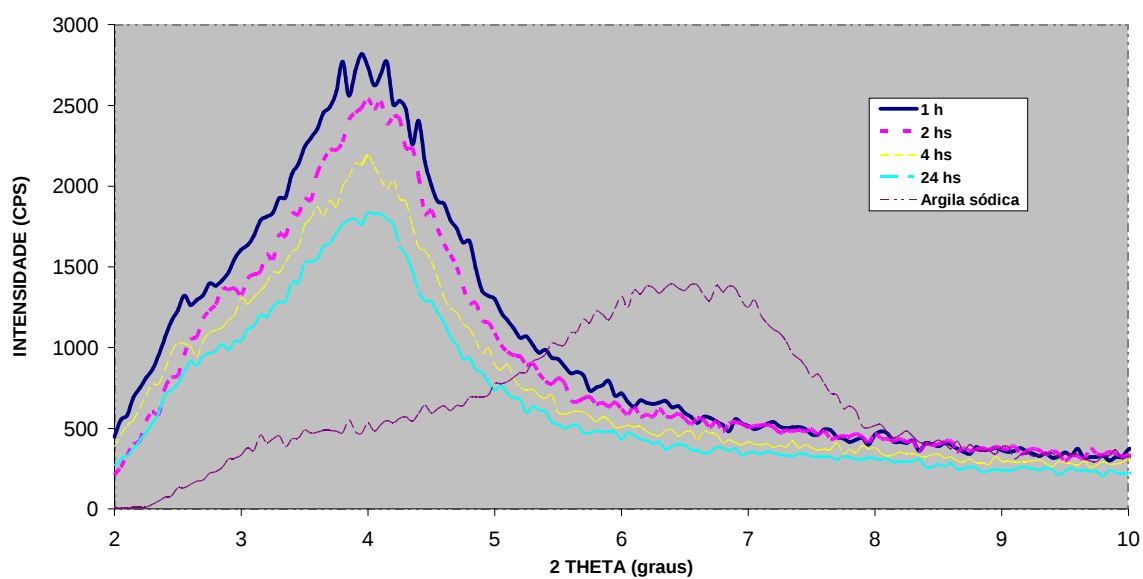


Figura 23. Modificação da argila: cetilpiridíneo na proporção 3:1.

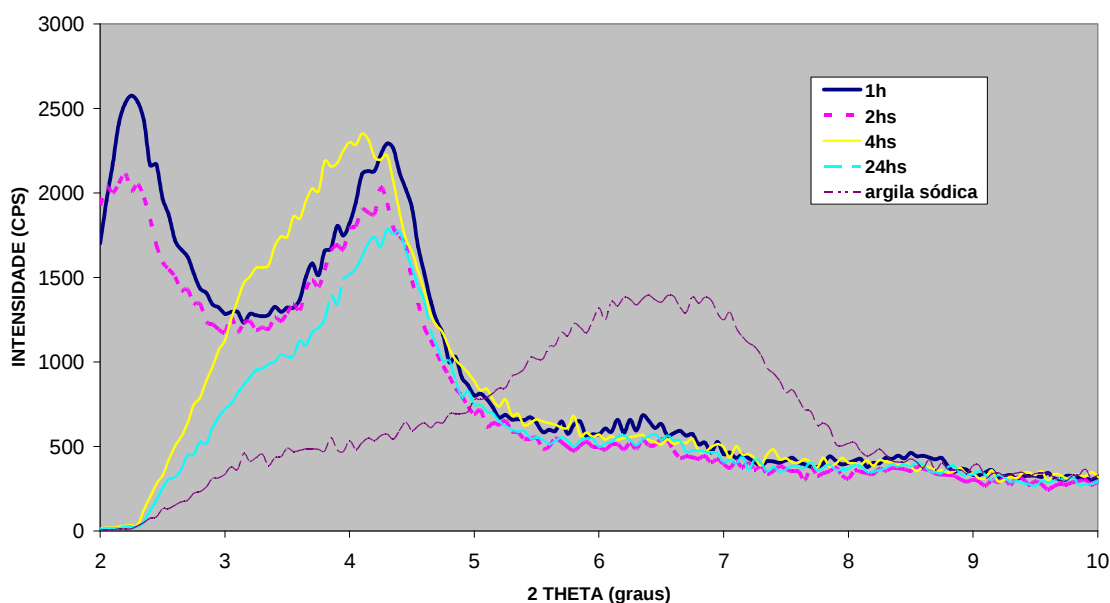


Figura 24. Modificação da argila:cetilpiridíneo na proporção 2:1.

As argilas com a proporção de 2:1 apresentaram resultados em torno de 25Å. Foi verificado que as argilas modificadas nessa condição apresentaram homogeneidade e espaçamento basal nas lamelas da argila similares a verificada nas reações empregando a proporção de 3:1.

Os resultados obtidos para diferentes tempos reacionais e proporção silicato:agente de modificação estão descritos na Tabela 3.

Um fato interessante foi observado na proporção de 2:1, verificou-se a manutenção do espaçamento basal similar ao da proporção de 3:1. Entretanto, nos tempos reacionais de 1 e 2 horas observou-se também o aparecimento de um segundo sinal na difração de raios X com espaçamento basal de até 40Å (figura 24 e Tabela 3). Esse aparecimento do segundo sinal parece estar relacionado à formação de bicamadas como já verificadas em reações na literatura em que são empregadas quantidades excessivas de substituintes com íons alquilamônios de cadeia alquila mais longa [12, 23].

Tabela 3 – Resultados de DRX para a argila modificada com cetilpiridíneo				
Proporção (p:p) Silicato:AM	Tempo (horas)	Ângulo 2θ	Espaçamento Basal (Å)	Deslocamento em relação a argila sódica (Å)
6:1	1	5,4	16,4	2,9
	2	5,5	16,1	2,6
	4	5,4	16,4	2,9
	24	5,5	16,1	2,6
3:1	1	4,0	22,1	8,6
	2	4,0	22,1	8,6
	4	4,0	22,1	8,6
	24	4,0	22,1	8,6
2:1	1	2,2 / 4,3	40,2 / 20,5	26,7 / 7,0
	2	2,2 / 4,3	40,2 / 20,8	26,7 / 7,0
	4	4,1	21,5	8,0
	24	4,3	20,5	7,0
Argila sódica	_____	6,5	13,5	_____

Como já relatado na literatura [12], nos íons alquilamônio de cadeia alquila mais longa podem ocorrer interações organofílicas entre as mesmas ocorrendo a intercalação de quantidades maiores que a prevista pela CEC da argila. Esse fato foi observado na proporção de 2:1 silicato:agente de modificação, isso pode estar relacionado as interações organofílicas do anel aromático e da cadeia alquila. O fato de não ter sido observado esse mesmo efeito nos outros dois agentes de modificação (cloreto de benzalcônio e cloreto de benzetônio) pode ser devido aos mesmos apresentarem estruturas mais ramificadas, o que pode ter gerado mais dificuldade na interação e orientação entre as cadeias alquila dos mesmos.

O cloreto de cetilpiridíneo apresenta uma estrutura mais compacta, sem ramificações, isso pode ter facilitado a orientação e interação entre as cadeias

alquila do agente de modificação dentro das lamelas, ocorrendo a formação da dupla camada.

Considerando os resultados obtidos para o cetilpiridíneo, optou-se por trabalhar com as proporções de silicato:agente de modificação de 3:1 e de 2:1 para os tempos reacionais de 1 e 2 horas.

5.2.2. RMN de baixo campo

A partir dos dados observados na difração de raios X, selecionou-se a proporção de silicato:agente de modificação de 3:1 para os tempos reacionais de 1 e 2 horas dos três agentes de modificação para serem avaliados no RMN de baixo campo.

Para a argila modificada com o cloreto de cetilpiridíneo foi avaliada também a proporção de 2:1 para os tempos reacionais de 1 e 2 horas, devido ao verificado na difração de raios X.

Foram feitas também as análises de baixo campo das matérias-primas empregadas com a finalidade de se comparar os respectivos domínios de tempos de relaxação com os observados nas argilas modificadas.

As análises foram efetuadas em triplicatas e os resultados estão descritos na Tabela 4 para as matérias-primas, na Tabela 5 para as argilas modificadas com a proporção de silicato:agente de modificação de 3:1. Na Tabela 6 foram apresentados os resultados para a argila modificada com cetilpiridíneo na proporção de 2:1. Os resultados foram empregados utilizando-se apenas uma exponencial.

Foi verificado um domínio de relaxação de hidrogênio para a argila sódica em 0,5ms. Esse domínio está relacionado à relaxação de hidrogênio referente a água e aos grupamentos hidroxilas, ambos presentes na argila sódica.

Tabela 4. Valores de T_1H das amostras avaliadas no RMN de baixo campo para as matérias-primas

Matéria prima	T_1H (ms)	
Argila Sódica	0,5	-----
CCP*	-----	3110
BZT*	-----	108
BZC *	15	55

* Os agentes de modificação da argila sódica foram Cloreto de cetilpiridíneo (CCP), de benzetônio (BZT) e cloreto de benzalcônio (BZC)

Os resultados observados nos ensaios de RMN de baixo campo não permitiram diferenciar o domínio em 0,50ms da argila sódica do formado após a modificação da argila. O domínio obtido para as argilas modificadas se encontrava entre 0,50 até 0,70ms, não sendo possível diferenciar da relaxação de hidrogênio da água e de grupamentos hidroxilas da argila que já eram observados na argila sódica. Entretanto, é relevante ressaltar que a técnica permitiu verificar se o processo de preparação e separação do material modificado foi adequado, não se verificando nenhum domínio relacionado aos iniciais que foram verificados nas matérias primas utilizadas como agentes de modificação.

O fato de as argilas modificadas apresentarem um domínio entre 0,50ms até 0,70ms pode estar relacionado ao fato de os agentes de modificação apresentarem baixa massa molecular, apresentando grande mobilidade molecular e, como consequência, se verificar tempos de relaxação rápidos.

Outro fato que afetou os tempos de relaxação foi a presença de metais presentes na argila. Os metais podem impactar nas análises de RMN de baixo campo, acelerando os tempos de relaxação, conforme descrito na literatura [59-60].

Tabela 5. Valores de T_1H das amostras avaliadas no RMN de baixo campo para as argilas modificadas na proporção silicato:AM 3:1	
argila modificada (tempo reacional)	T_1H (ms)
BZT (1h)	0,6
BZT (2hs)	0,7
BZC (1h)	0,5
BZC (2hs)	0,5
CCP (1h)	0,6
CCP (2hs)	0,6

Nas argilas modificadas com o cloreto de cetilpiridíneo na proporção de 2:1 (Tabela 6) foi verificada uma diferença mais significativa para o tempo reacional de 2 horas, sendo verificado o tempo de relaxação aumentar de 0,6 para 1,0 ms. A presença de maior quantidade de material intercalado nas lamelas bem como a formação da bicamada parece ter gerado um domínio com tempo de relaxação maior e menos afetado pelo efeito do metal presente na argila.

Tabela 6. Valores de T_1H das amostras avaliadas no RMN de baixo campo para as argilas modificadas com cetilpiridíneo - proporção silicato:AM 2:1	
argilas modificadas (tempo reacional)	T_1H (ms)
CCP (1h)	0,6
CCP (2hs)	1,0

5.2.3. Análise termogravimétrica

Foram feitas as análises de TG para as melhores condições reacionais selecionadas pelas análises de difração de raios x. Foram feitas, também, as análises termogravimétricas para as matérias-primas cloreto de benzetônio e cloreto de cetilpiridíneo, além da argila sódica, para avaliação da perda de massa.

5.2.2.1. TGA das matérias-primas

As análises do TG para as matérias-primas cloreto de benzetônio, de benzalcônio e de cetilpiridíneo estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 25, 26 e 27. A análise de TG para a argila sódica e a perda de massa entre 150°C até 650°C está apresentada na Figura 28. Os valores da temperatura inicial de degradação (*onset*) dos três agentes de modificação estão descritos na tabela 7.

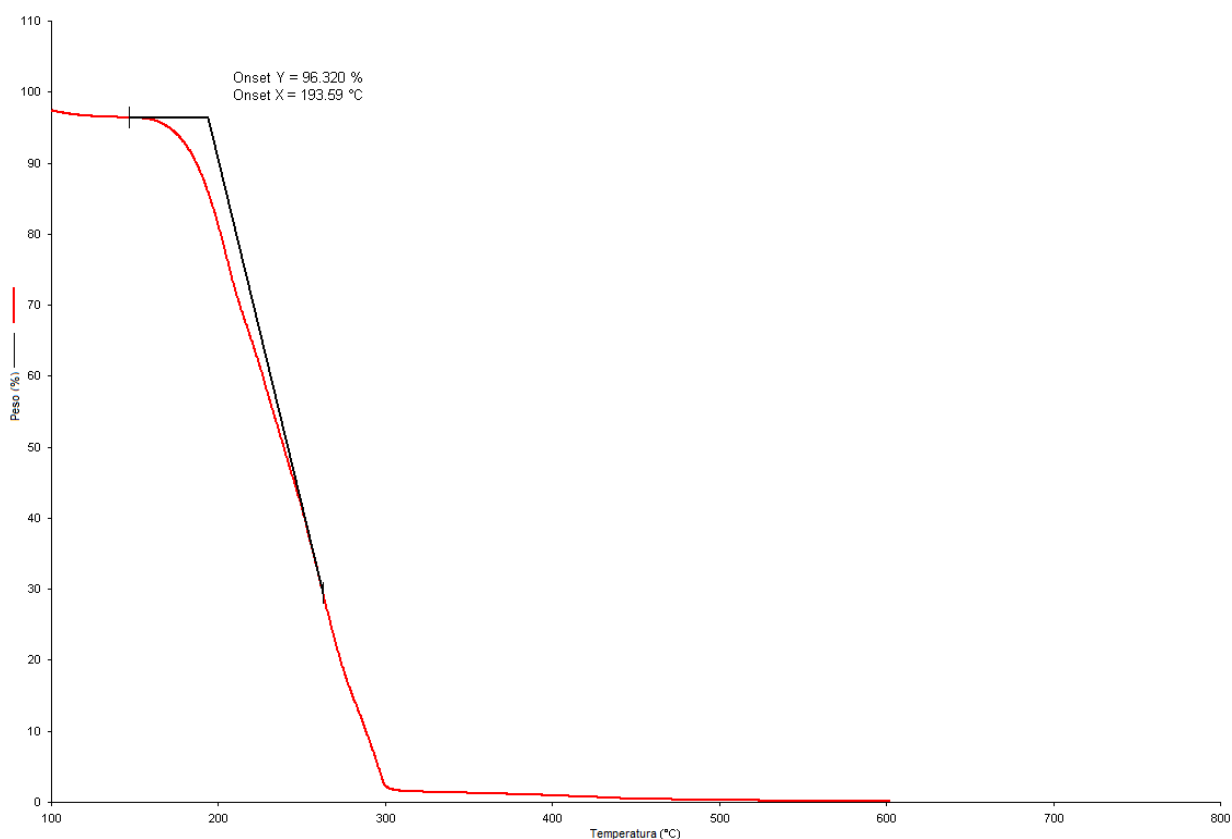


Figura 25. TG do cloreto de benzetônio

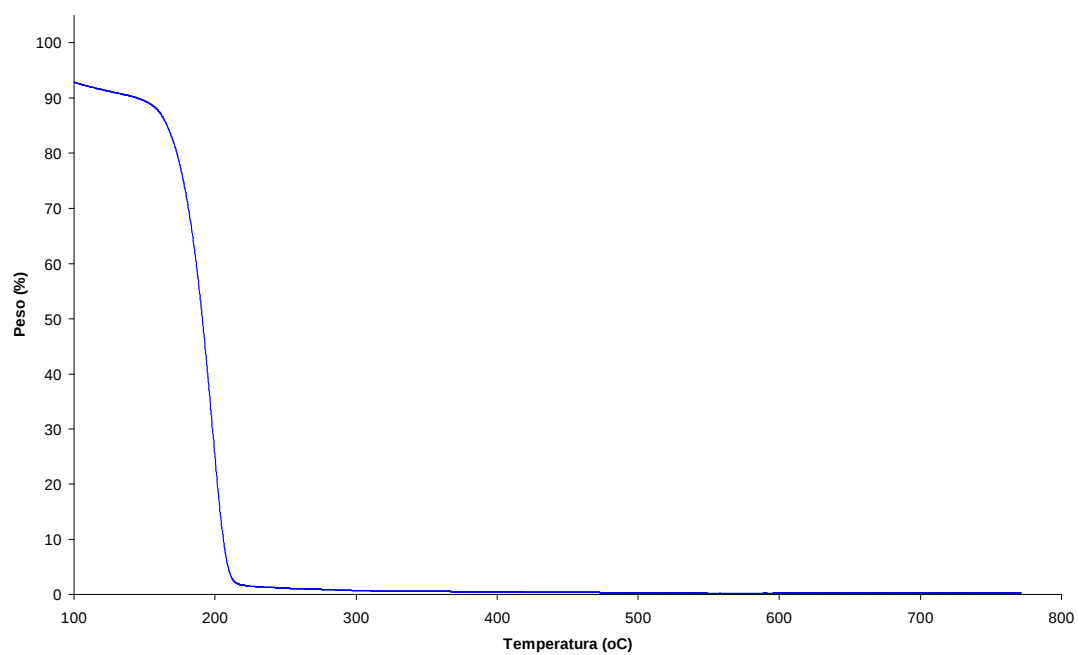


Figura 26. TG do cloreto de benzalcônio

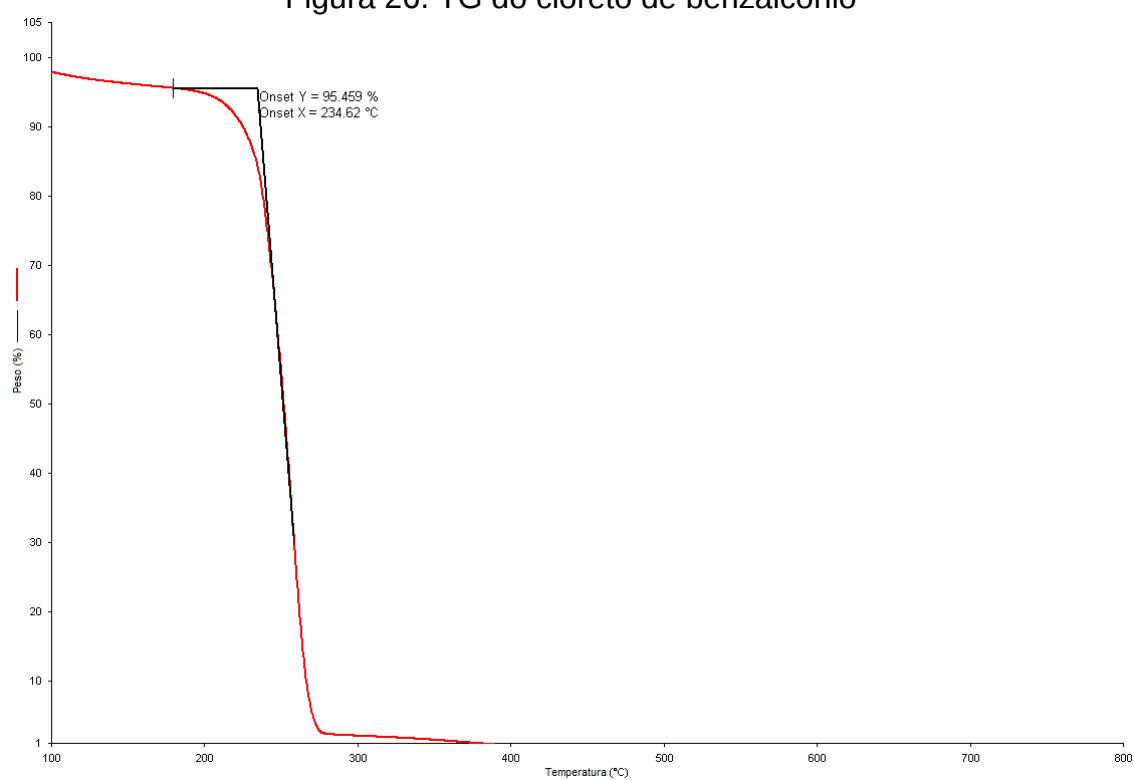


Figura 27. TG do cloreto de cetilpiridíneo

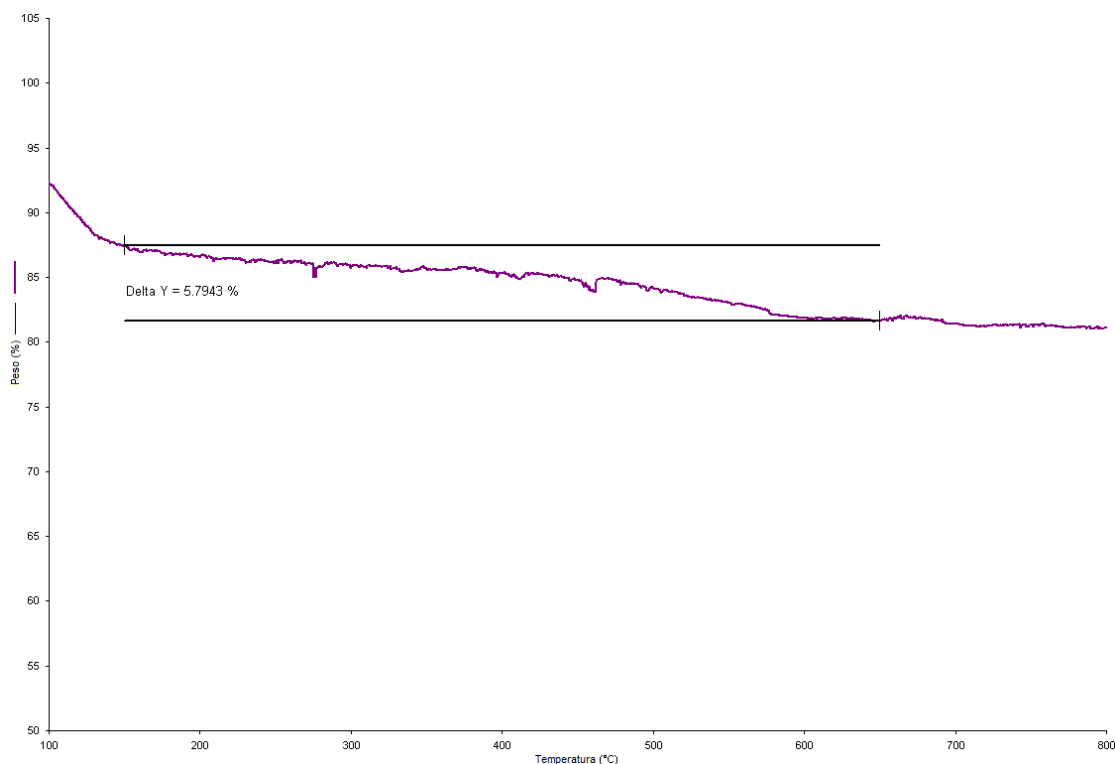


Figura 28 – TG da argila sódica e avaliação da perda de massa.

Tabela 7 – Análise térmica dos agentes utilizados na modificação da argila sódica

Agente de modificação	Temperatura de Onset (°C) ± 2
Cloreto de benzetônio	193
Cloreto de benzalcônio	178
Cloreto de cetilpiridíneo	235

5.2.2.2. TGA da argila modificada com cloreto de benzetônio.

As análises térmicas das argilas modificadas com cloreto de benzetônio na proporção de 3:1 com os tempos reacionais de 1 e 2 horas estão apresentadas na Figura 29.

Foi avaliada também a perda de massa compreendida entre 150°C até 650°C.

A escolha desse intervalo foi para evitar avaliar a perda de massa relacionada à presença de umidade (> 100°C o início do intervalo) até valores de temperatura em que os agentes de modificação já estivessem totalmente degradados nos silicatos. As análises de perda de massa estão apresentadas na Tabela 8.

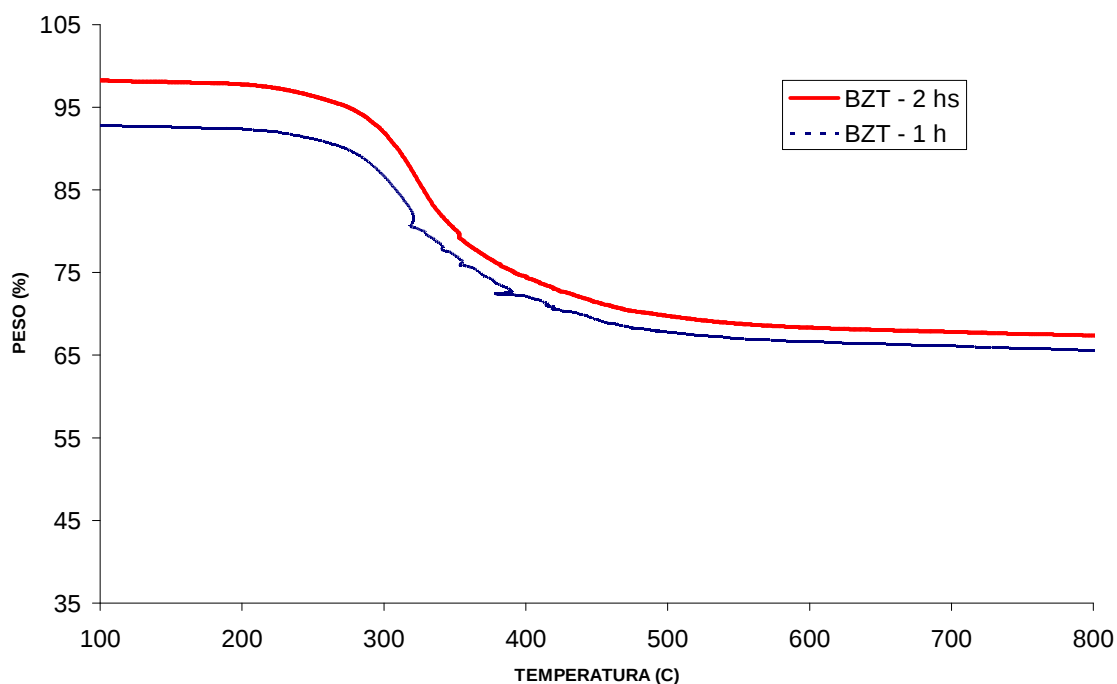


Figura 29. TG das argilas modificadas com o cloreto de benzetônio.

Tabela 8 – Avaliação da análise térmica da argila modificada com cloreto de benzetônio na proporção de 3:1

argila / tempo reacional	Perda de massa (150-650°C)	Temperatura de <i>Onset</i> (°C) ± 2 °C
BZT / 1 hora	26,1%	278
BZT / 2 horas	30,0%	284
Argila sódica	5,8%	-----

Foi verificado que a temperatura de “onset” obtida para a argila modificada com o cloreto de benzetônio estava em torno de 280°C o que torna a mesma uma opção para se empregar na preparação de membranas de PVC, tendo em vista que

o valor de onset observado é bem superior às temperaturas de processamento do PVC ($\leq 180^{\circ}\text{C}$) encontradas na literatura [44-48].

Foi possível verificar que não houve variação significativa do *onset* observado da reação com tempo reacional de 1 para 2 horas, mas se verificou uma quantidade maior de material intercalado para essa última (em torno de 4%). Considerando a perda de massa da argila sódica de 5,8%, pode-se estimar que a condição reacional de 2 horas apresentou ao menos 24% de cloreto de benzalcônio intercalado na argila.

Baseado nesse dado optou-se pela reação de 2 horas como o produto a ser empregado para a preparação da membrana de PVC para se avaliar a interação da argila com o polímero.

5.2.2.3. TG da argila modificada com cloreto de benzalcônio.

As análises térmicas das argilas modificadas com cloreto de benzalcônio na proporção de 3:1 com os tempos reacionais de 1 e 2 horas estão apresentadas na figura 30. As análises de perda de massa estão apresentadas na Tabela 9.

Foi verificado que a temperatura de *onset* obtida para a argila modificada com o cloreto de benzalcônio estava em torno de 220°C o que prejudica a mesma na utilização com o PVC, pois o *onset* observado está muito próximo da temperatura de processamento do PVC ($\leq 180^{\circ}\text{C}$) segundo a literatura [44-48].

Foi possível verificar que não houve variação significativa do *onset* observado da reação com tempo reacional de 1 para 2 horas.

Considerando que a argila modificada com o cloreto de benzalcônio apresentou uma estabilidade térmica reduzida quando comparada com os outros dois agentes de modificação e, dada a sua proximidade com a temperatura de processamento do PVC, a argila não foi considerada adequada para ser empregada em membranas do polímero.

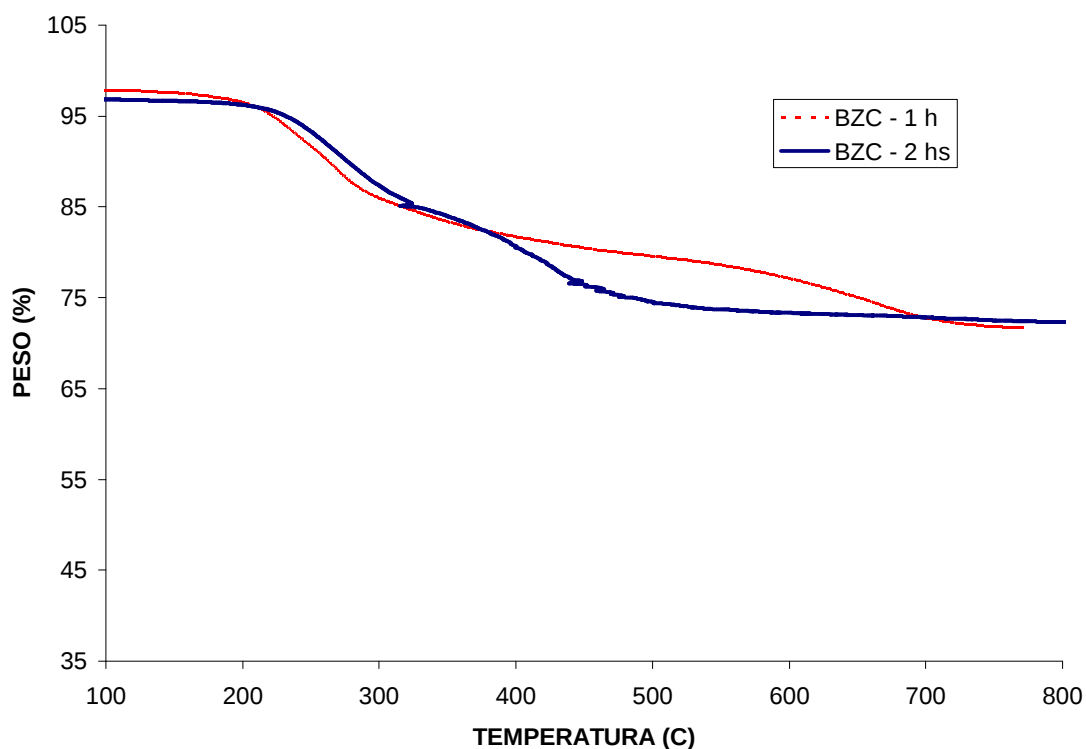


Figura 30. TG das argilas modificadas com o cloreto de benzalcônio.

Tabela 9 – Avaliação da análise térmica da argila modificada com cloreto de benzalcônio na proporção de 3:1

argila / tempo reacional	Perda de massa (150-650°C)	Temperatura de Onset (°C) $\pm$ 2 °C
BZC / 1 hora	23,4%	215,0
BZC / 2 horas	23,4%	222,5
Argila sódica	5,8%	-----

Baseando-se nos fatos descritos anteriormente, optou-se por não utilizar essa argila modificada para se avaliar a interação da argila com o PVC.

5.2.2.3. TG da argila modificada com cloreto de cetilpiridíneo.

As análises térmicas das argilas modificadas com cloreto de cetilpiridíneo na proporção de 3:1 com os tempos reacionais de 1 e 2 horas estão apresentadas na Figura 31.

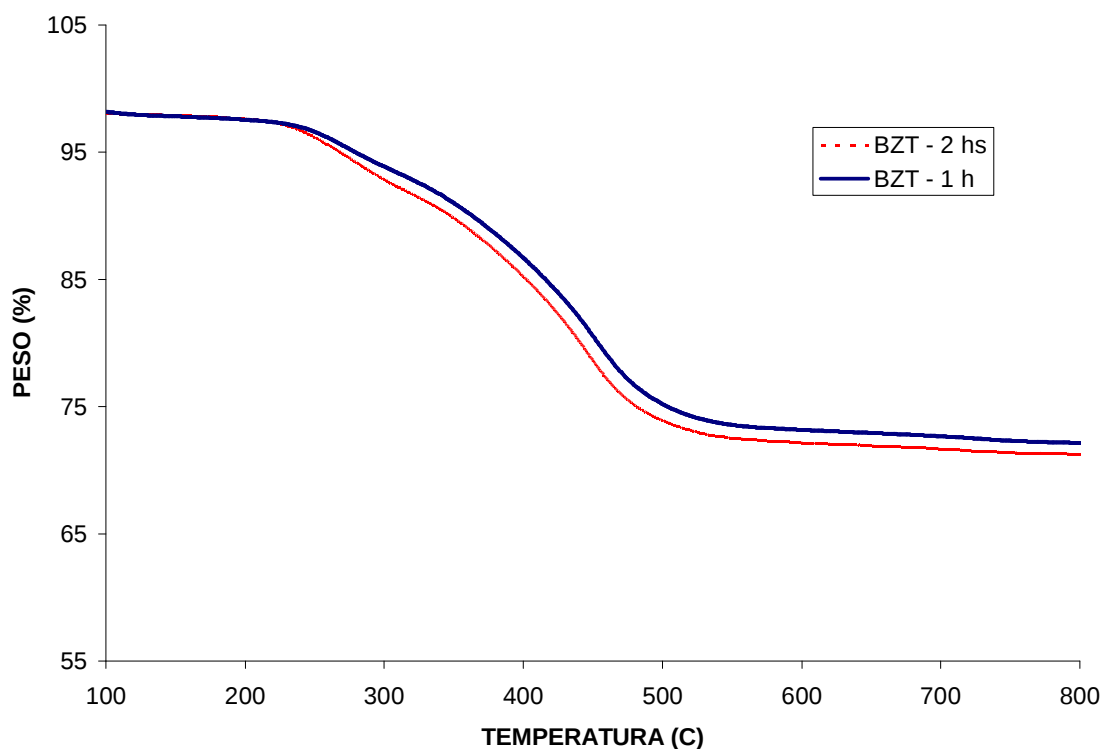


Figura 31. TG das argilas modificadas com o cloreto de cetilpiridíneo na proporção 3:1 silicato:AM.

Entre as três argilas modificadas, a que demonstrou a maior estabilidade térmica foi a modificada com o cloreto de cetilpiridíneo, sendo verificados valores de *onset* elevados para as reações de modificação de 1 e 2 horas na proporção de 3:1 no meio reacional. Um outro fato que foi observado foi que no tempo reacional de 2 horas que o valor de *onset* foi um pouco inferior (em torno de 15°C) ao obtido no tempo reacional de 1 hora.

A alta estabilidade térmica encontrada para a argila modificada com o cloreto de cetilpiridíneo torna a mesma uma opção para se empregar na preparação de membranas de PVC.

Foi possível verificar que a quantidade de material intercalado na reação de 2 horas em relação a com tempo reacional de 1 hora foi um pouco superior para a

primeira (em torno de 3%). As análises de perda de massa para os tempos reacionais estão apresentadas na Tabela 10

Considerando a perda de massa da argila sódica de 5,8%, pode-se estimar que a condição reacional de 2 horas apresentou ao menos 20% de cloreto de benzetônio intercalado na argila.

Conforme verificado na difração de raios X, as argilas com o cloreto de cetilpiridíneo, empregando no meio reacional a proporção de 2:1 silicato:AM, apresentaram um segundo sinal próximo a 40Å. Baseado nesse fato se optou por avaliar também a estabilidade térmica das argilas nessa condição reacional.

As análises térmicas das argilas modificadas com cloreto de cetilpiridíneo na proporção de 2:1 com os tempos reacionais de 1 e 2 horas estão apresentadas nas Figura 32.

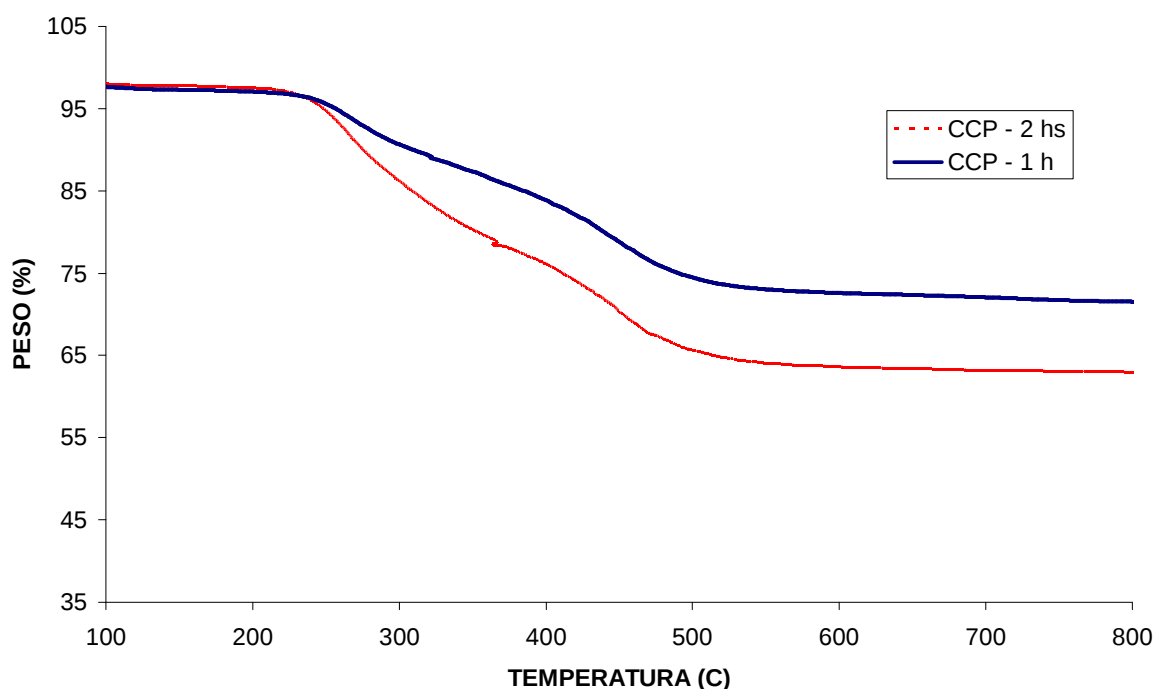


Figura 32. TG das argilas modificadas com o cloreto de cetilpiridíneo e na proporção reacional de 2:1 silicato:AM.

Foi possível verificar que a quantidade de material intercalado da reação de 2 horas em relação à com tempo reacional de 1 hora foi um bem superior para a última (em torno de 10%). As análises de perda de massa para os tempos reacionais estão

apresentadas na Tabela 10.

Os dados referentes aos valores de *onset* e perda de massa para as reações de modificação com o cloreto de cetilpiridíneo estão apresentadas na Tabela 10.

Foi verificado que as reações utilizando a proporção de 2:1 apresentaram valores de *onset* inferiores as verificadas na proporção de 3:1. Embora para as reações com a proporção de 2:1 tenha se observado um aumento do espaçamento basal na difração de raios X, parece que as mesmas apresentaram estabilidade térmica inferior quando comparadas com as da proporção 3:1.

Tabela 10 – Avaliação da análise térmica da argila modificada com cloreto de cetilpiridíneo.

argila / tempo reacional	Proporção silicato:AM (p/p)	Perda de massa (150-650°C)	Temperatura de <i>Onset</i> (°C) ± 2 °C
CCP / 1 hora	3:1	22,1	335
CCP / 2 horas		25,9	322
CCP / 1 hora	2:1	24,9	239,5
CCP / 2 horas		34,3	235,2
Argila sódica	-----	5,8%	-----

Comparando-se os dados de estabilidade térmica das reações de 1 e de 2 horas empregando a proporção de 3:1 no meio reacional, verificou-se um valor um pouco superior do *onset* para o tempo reacional de 1 hora.

Baseado nos dados observados optou-se pela reação de 1 hora de tempo reacional e que foi empregada a proporção de 3:1 silicato:AM para a preparação da membrana de PVC.

5.3. AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PVC

Foram preparadas membranas de PVC com o melhor tempo reacional da proporção de 3:1 silicato:modificador, empregando-se as argilas modificadas com o cloreto de benzetônio e com o cloreto de cetilpiridíneo. Foi preparada também com

finalidade comparativa uma membrana contendo uma a argila comercial (VISCOGEL B8) e outra apenas com o polímero puro.

As membranas foram preparadas contendo 1 ou 3% em massa de uma das argilas modificadas e caracterizadas por difração de raios X, RMN de baixo campo e análise termogravimétrica.

As membranas produzidas eram flexíveis, incolores e por observação visual apresentaram uma dispersão uniforme da argila no PVC.

5.3.1. Difração de raios X das membranas de PVC

As membranas de PVC foram caracterizadas pela difração de raios X. Os resultados das análises das membranas de PVC contendo um 1% de uma das argilas modificadas está descrito na Figura 33 e as contendo 3% estão apresentadas na Figura 34.

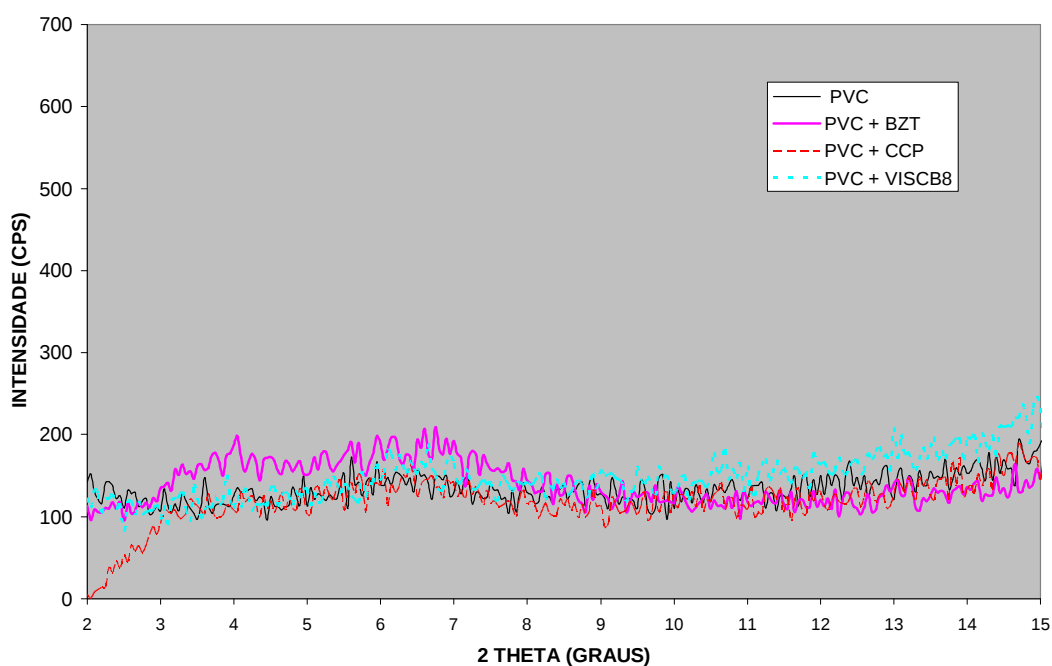


Figura 33. Difração de raios X das membranas de PVC conteúdo 1% de argila

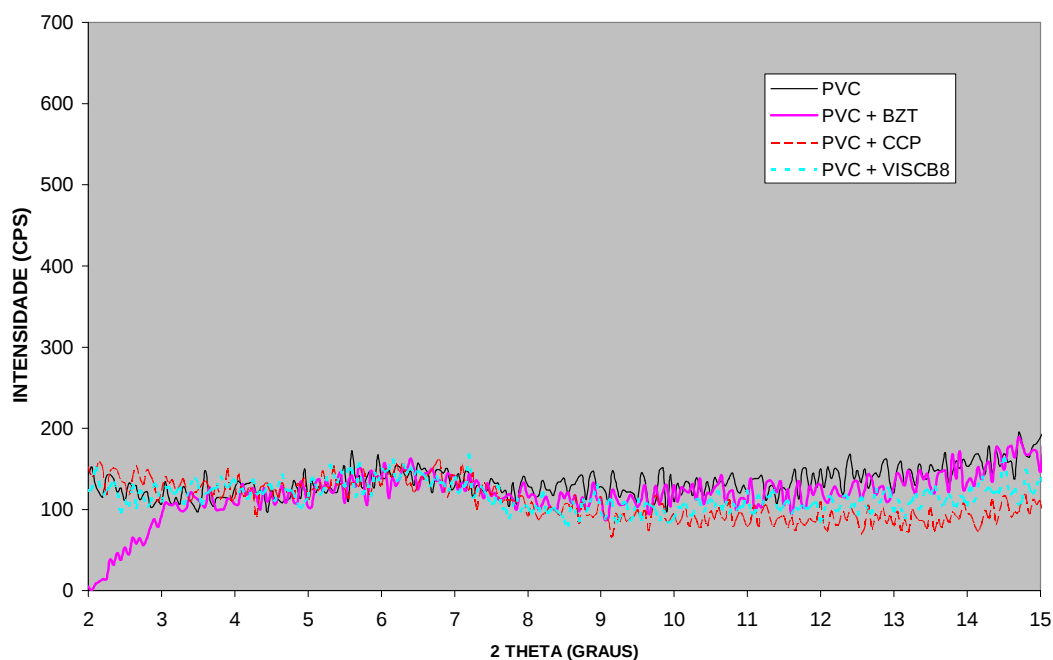


Figura 34. Difração de raios X das membranas de PVC contendo 3% de argila

Observando-se os resultados obtidos, não se verificou em nenhuma das análises nenhum pico referente ao espaçamento basal das argilas contidas na membrana. Esses resultados podem indicar que houve o rompimento das lamelas não sendo mais possível verificar o espaçamento basal entre as mesmas, indicando que as mesmas podem estar apresentando um alto grau de esfoliação no material obtido. A quantidade adicionada das argilas modificadas (1 ou 3%) poderia ter sido insuficiente para a detecção por difração de raios X, entretanto já foi relatado na literatura [40] a preparação de nanocompósitos de PVC contendo 3% de argila modificada e foi possível a visualização do pico referente a argila intercalada no polímero por essa mesma técnica.

5.3.2. RMN de baixo campo das membranas de PVC.

Os resultados das análises de RMN de baixo campo das membranas de PVC preparadas com as argilas modificadas contendo 1 ou 3% da argila modificada estão descritas na tabela 11. Foram apresentados, também, os resultados observados

para as membranas contendo uma argila comercial (VISCOGEL B8) ou apenas com o polímero em solução e os domínios observados para as argilas modificadas. Os valores obtidos dos tempos de relaxação do hidrogênio (T_1H) nos diferentes materiais se encontram na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de T_1H das análises de RMN de baixo campo para as membranas de PVC preparadas		
Material/ proporção polímero:argila	T_1H (ms)	
PVC s/ argila	----	595
BZT / 0:100	0,7	----
CCP / 0:100	0,6	----
VISC B8 / 0:100	0,5	----
PVC:BZT / 99:1	----	577
PVC:BZT / 97:3	----	524
PVC:CCP / 99:1	----	558
PVC:CCP / 97:3	----	511
PVC:VISC B8 / 99:1	----	592
PVC:VISC B8 / 97:3	----	507

Foram verificados que os valores de T_{1H} foram menores à medida que se aumentou a quantidade de argila adicionada na preparação das membranas, indicando que a introdução das mesmas gerou um domínio de menor rigidez nas membranas. Essas reduções ficaram bem evidentes com a introdução de 3% de argila nas membranas, gerando tempos de relaxação de hidrogênio menores, indicando uma maior mobilidade molecular em face de uma relação esfoliação/intercalação da argila pelo polímero.

Os tempos de relaxação mais rápidos das membranas preparadas com 3% em massa de argila podem estar relacionados a presença de uma quantidade maior de metais nas membranas, o que pode estar acelerando o tempo de relaxação das mesmas. [59,60]. Comparando-se, ainda, os valores de relaxação das membranas contendo benzetônio, argila viscogel B8 e cetilpiridíneo com a membrana de PVC puro, foi verificado que a mobilidade para o sistema com benzetônio mostrou uma queda inferior aos outros sistemas, isso pode estar relacionado a um menor grau de esfoliação, quando comparado aos outros dos agentes de modificação, tendo em vista que já foi relatado na literatura [59-60] que uma maior esfoliação gera uma dispersão maior da argila no polímero. Com isso, ocorre uma exposição dos metais que estão presentes entre as lamelas a uma interação maior com a matriz polimérica e, como principal consequência, os tempos de relaxação se tornam menores.

5.3.3. TG das membranas de PVC

Foram feitas análises termogravimétricas das membranas de PVC contendo 1 ou 3% da argila modificada. Os resultados de TG das membranas contendo 1% de argila modificada estão apresentados na Figura 35 e em escala ampliada na Figura 36.

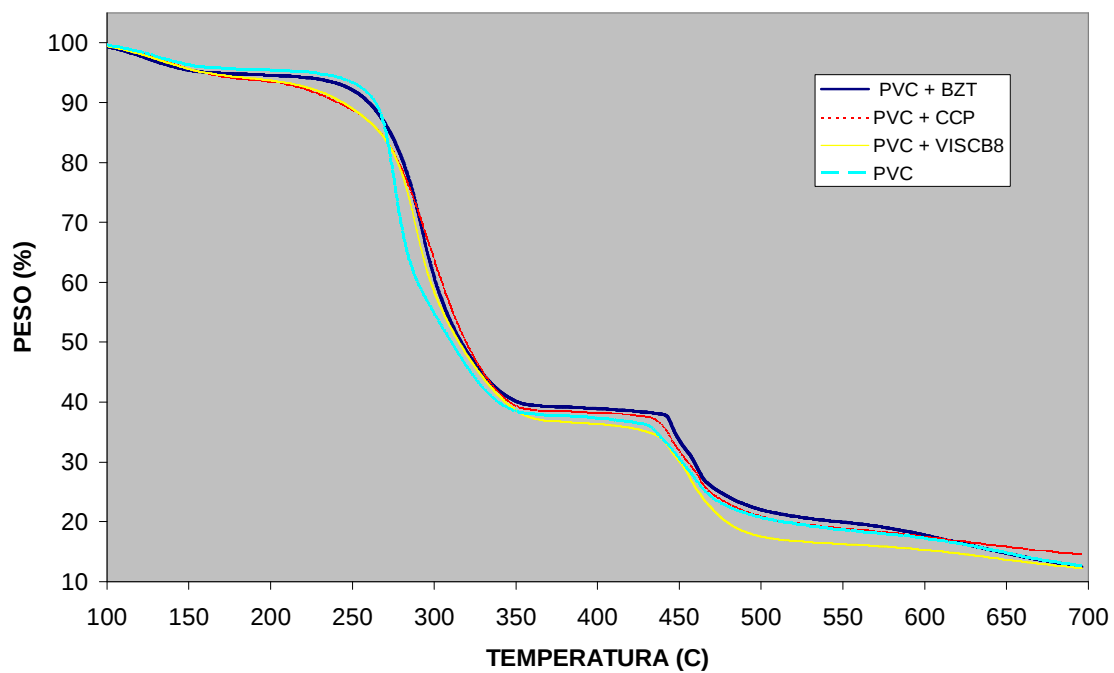


Figura 35. TG das membranas de PVC contendo 1% de argila

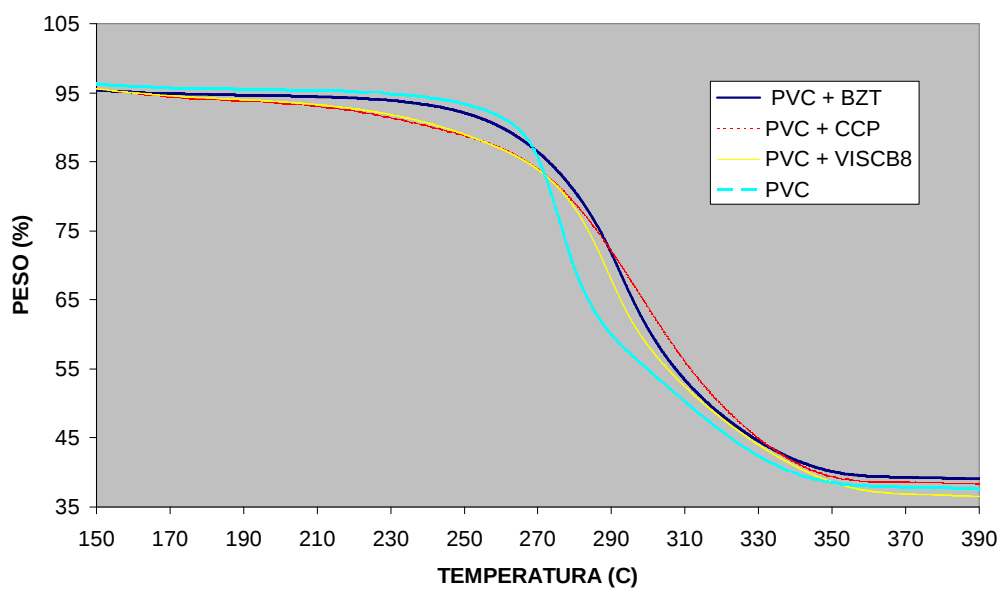


Figura 36. Registro parcial da TG das membranas de PVC contendo 1% de argila.

Os resultados de TG das membranas contendo 3% de argila modificada estão apresentados na figura 37 e em escala ampliada na Figura 38.

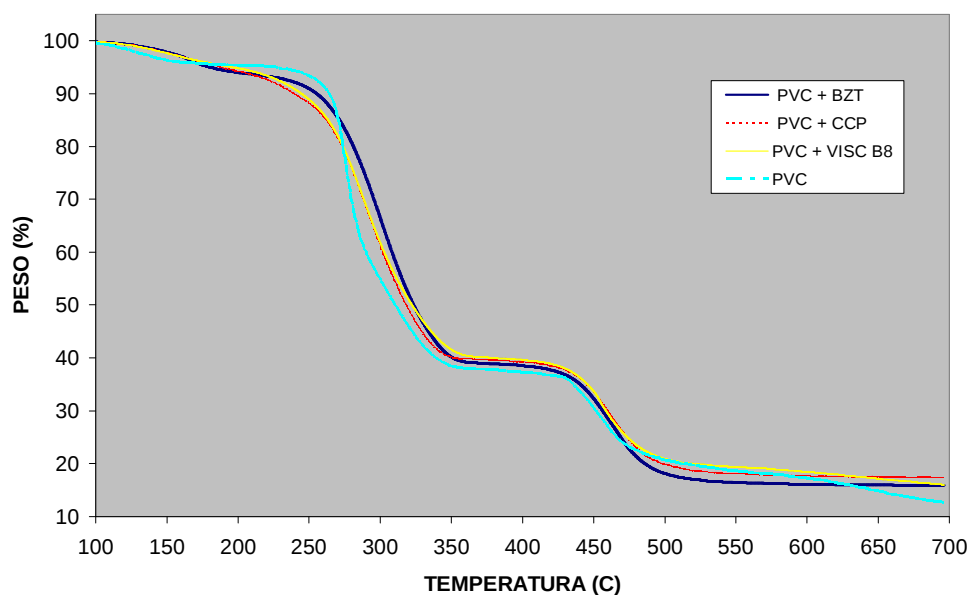


Figura 37. TG das membranas de PVC contendo 3% de argila

Foi verificado que as membranas contendo 1% de argila apresentaram valores próximos de temperatura de *onset*, tanto para as modificadas com cloreto de cetilpiridíneo e de benzetônio quanto a comercial Viscogel B8, sendo próximos a 270°C, como pode ser observado na Tabela 12. As três argilas apresentaram uma temperatura de *onset* ligeiramente superior a da membrana de PVC pura.

Quando observados os valores de *onset* para as membranas, verificou-se uma redução significativa dos mesmos para as que foram preparadas com 3% da argila modificada com o cloreto de cetilpiridíneo e com argila comercial. A membrana preparada com 3% da argila modificada com cloreto de benzetônio manteve a temperatura de *onset* próxima a observada para 1%.

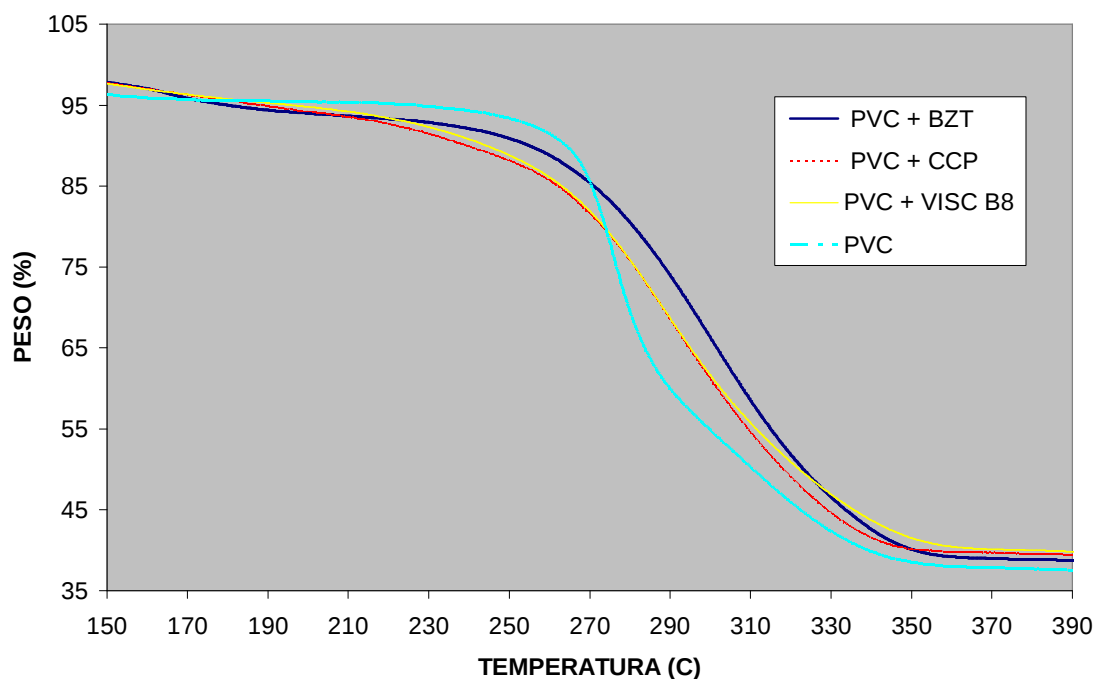


Figura 38. Registro parcial da TG das membranas de PVC contendo 3% de argila

Tabela 12 – Avaliação da análise térmica das membranas de PVC preparadas

argila utilizada	Proporção polímero:silicato (p/p)	Temperatura de Onset (°C) ± 2 °C
PVC s/ argila	100:0	266
BZT	99:1	270
	97:3	268
	99:1	269
CCP	97:3	261
	99:1	269
	97:3	258
Viscogel B8	99:1	269
	97:3	258

Para as membranas preparadas empregando-se 1% de argila não foi observada nenhuma diferença nos valores de *onset* das membranas quando comparadas com o polímero puro.

Quando observados os valores de *onset* para as membranas, verificou-se uma pequena redução dos mesmos para as que foram preparadas com 3% da argila modificada com o cloreto de cetilpiridíneo e com argila comercial. A membrana preparada com 3% da argila modificada com cloreto de benzetônio manteve a temperatura de *onset* próxima a observada para 1%.

Na comparação do cetilpiridíneo e a argila comercial VISCOGEL B8, empregando 3% de uma das argilas nas membranas de PVC foi verificada uma pequena piora da estabilidade térmica do polímero.

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que a argila modificada com o cloreto de benzetônio foi um pouco melhor para evitar a degradação do PVC, sendo então a primeira opção a ser utilizada para a preparação de nanocompósitos de PVC se considerarmos a estabilidade térmica um pouco melhor em relação as membranas preparadas com o cloreto de cetilpiridíneo e a argila comercial. Entretanto, caberia uma avaliação de outras condições reacionais e análises mecânicas para se avaliar que a argila modificada com cloreto de benzetônio é a melhor opção para o PVC.

A degradação térmica dos materiais obtidos do PVC com todas as argilas modificadas iniciaram 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 podem indicar a possibilidade de uso dessas argilas organofílicas para preparação de nanomateriais com PVC.

6. CONCLUSÃO

As argilas modificadas a partir da argila sódica empregando como agentes de modificação o cloreto de cetilpiridíneo, de benzalcônio e benzetônio foram obtidas com sucesso.

As modificações da argila foram obtidas com tempos reacionais relativamente rápidos, oscilando de 1 a 2 horas de reação.

Foi verificada a modificação das argilas pela alteração do espaçamento basal na difração de raios X.

Os resultados observados nos ensaios de RMN de baixo campo para as argilas não permitiram diferenciar o domínio da argila sódica daqueles formados nas reações de modificação por apresentarem mobilidades moleculares similares. Entretanto a técnica permitiu verificar que o processo de preparação e separação do material modificado foi adequado, sendo isso verificado pela ausência de domínios com tempos de relaxação observados para os agentes modificadores puros.

Os resultados observados no TGA para as 3 argilas apresentaram temperaturas de *onset* superiores a temperatura de processamento do PVC ($\leq 180^{\circ}\text{C}$). Entretanto as mais estáveis e selecionadas para se trabalhar com o PVC foram as modificadas com cetilpiridíneo ou com benzetônio.

As técnicas de difração de raios X, TGA e RMN de baixo campo associadas permitiram a confirmação da formação das argilas modificadas e a homogeneidade das mesmas. Foi possível verificar também a homogeneidade das membranas de PVC obtidas.

A degradação térmica do material obtido na preparação das membranas de PVC com a argila modificada iniciou em temperatura superior a 200°C . Se for considerado que as temperaturas normalmente utilizadas no processamento do PVC estão entre 140°C até 180°C , esses resultados podem indicar a possibilidade do uso dessas argilas organofílicas para preparação de nanomateriais com PVC.

As argilas modificadas formadas, em especial a modificada com cetilpiridíneo ou benzetônio, podem ser novas opções para preparação de nanocompósitos com outros polímeros.

7. SUGESTÕES

- 1 - Testar um intervalo porcentual maior das argilas na matriz de PVC;
- 2 – Avaliação das propriedades mecânica, como tensão X deformação e impacto de nacompositos preparados com as argilas modificadas e o PVC;
- 3 – Preparação de materiais por extrusão;
- 4 – Uso das argilas preparadas neste trabalho em outros polímeros, como por exemplo, o poliestireno.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vinhas, G.M.; Souto-Maior, R.M.; Almeida, Y.M.B. (2005); “Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila”; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, no. 3, 207-215.
2. Henz, G.P.; Reifschneider, F.J.B. (2005); “Formas de apresentação e embalagens de mandioquinha-salsa no varejo brasileiro”; **Horticultura Brasileira**, V. 23, número 1, 61-67.
3. Forcinio, H. (2001); “Novidades em blíster: Resina COC. Laminados e Inovações de revestimento”; **Pharmaceutical Technology**, vol 5, n. 5, 22-23.
4. Vrandecic, N.S.; Andricic, B.; Klaric, I.; Kovacic, T. (2005); “Kinetics of isothermal thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends”; **Polymer Degradation and Stability**, 90, 455-460.
5. Saha, S. (2001); “Rheological and morphological characteristics of polyvinylchloride/polychloroprene blends-effect of temperature and mixing speed”; **European polymer Journal**, 37, 399-410.
6. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; “Avaliação das propriedades dos polímeros”; In: “Introdução a Polímeros”; Edgard Blücher LTDA, ed.(2ª Edição); São Paulo, 1999, cap. 10, p. 58-64.
7. Alexandre, M.; Dubois, P. (2000); “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”; **Materials Science and Engineering**, 28, 1-63.
8. Thostenson, E.T.; LI, C.; Chow, T-W. (2005); “Nanocomposites in context”; **Composites Science and Technology**, 65, 491-516.
9. Ray, S.S.; Okamoto, M. (2003); “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”; **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641.
10. Kornmann, X. **Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites, 2000.** Disponível em: <<http://www.mb.luth.se/ampp/mppstaff/Xavierkornmann/introduction.pdf>>, 2005. Acesso em 10 jan. 2005.
11. Zeng, Q.H.; Wang, D.Z.; Yu, A.B.; Lu, G.Q. (2002); “Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization”; **Nanotechnology**, 13, 549-553.

12. (20). Kwolek, T.; Hodorowicz, M.; Stadnicka, K.; Czapkiewicz, J. (2003); "Adsorption isotherms of homologous alkyl dimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite". **Journal of Colloid and Interface Science**, 264, 14-19.
13. KIBBE, A. H. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. 3th ed. London: Pharmaceutical Press, 2000.
14. Kaufhold, S. *et al.* (2002); "Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites"; **Applied Clay Science**, 22, 145-151.
15. Carrado, K.A. (2000); "Synthetic organo- and polymer- clays: preparation, characterization, and materials applications"; **Applied Clay Science**, 17, 1-23.
16. Bergaya, F.; Lagaly, G. (2001); "Surface modification of clay minerals"; **Applied Clay Science**, 19, 1-3.
17. Mraveáková, M.; Boukerma, K.; Omastová, M.; Chehimi, M.M. (2006); "Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties"; **Materials Science and Engineering**, C 26, 306-313.
18. Boukerma, K.; Piquemal, J.-Y.; Chehimi, M.M.; Mravcaková, M.; Omastová, M.; Beaunier, P. (2006); "Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites"; **Polymer**, 47, 569-576.
19. Lee, D.; Char, K. (2002); "Effect of Acidity on the Deintercalation of Organically Modified Layered Silicates"; **Langmuir**, 18, 6445-6448.
20. Chang, J.-H.; An, Y.U.; Cho, D.; Giannelis, E.P. (2003); "Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)"; **Polymer**, 44, 3715-3720.
21. Tahani, A.; Karroua, M.; Damme, H.V.; Levitz, P.; Bergaya, F. (1999); "Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-ray and Fluorescence Spectroscopies"; **Journal of Colloid and Interface Science**, 216, 242-249.
22. LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. (1999); "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview"; **Applied Clay Science**, 15, 11-29.
23. Burgentzle, D.; Duchet, J.; Gerárd, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B. (2004); "Solvent-based nanocomposites coatings. I Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents"; **Journal of Colloids and Interface Science**, 278, 26-39.
24. Chigwada, G.; Wang, D.; Wilkie, C.A. (2006); "Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants"; **Polymer Degradation and stability**, 91, 848-855.
25. Meneghetti, P.; Syed Qutubuddin, S. (2006); "Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites"; **Thermochimica Acta**, 442, 74-77.
26. Park, J.; Jana, C.S. (2004); "Adverse effects of thermal dissociation of alkyl ammonium ions on nanoclay exfoliation in epoxy-clay systems"; **Polymer**, 45, 7673-7679.
27. Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Jérôme, R.; Dubois, Ph. (2005); "Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties"; **Polymer degradation and Stability**, 90, 288-294.
28. Loyens, W.; Jannasch, P.; Maurer, F.H.J. (2005); "Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt – compounding: effect of clay modification and matrix molar mass. **Polymer**, 46, 915-928, 2005.

29. Awad, W.H.; Gilman, J.W.; Nyden, M.; Harris, R.H.; Sutto, T.E.; Callahan, J.; Trulove, P.C.; Delong, H.C.; Fox, D.M. (2004); "Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites"; **Thermochimica Acta**, 409, 3-11.
30. Wang, D.; Wilkie, C.A. (2003); "A stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite"; **Polymer Degradation and Stability**, 82, 309-315.
31. Su, S.; Jiang, D.D.; Wilkie, C.A. (2004); "Study on thermal stability of polystyryl surfactants and their modified clay nanocomposites"; **Polymer Degradation and Stability**, 84, 269-277.
32. González-Ortiz, L.J.; Arellano, m.; Jasso, C.F.; Mendizábal, E.; Sanchez-Peña, M.J. (2005); "Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride) compounds stabilized with pré-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates"; **Polymer degradation and stability**, 90, 154-161.
33. Starnes Jr., W.H.; et al. (2006); "Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status"; **Thermochimica Acta**, 442, 78-80.
34. Lin, Y-J.; Li, D-Q.; Evans, D.G.; Duan, X. (2005); "Modulating effect of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides on thermal stability of PVC resin"; **Polymer Degradation and Stability**, 88, 286-293.
35. Sabaa, M.W.; Oraby, E.H.; Abdel-Naby, A.S.; Mohamed, R.R. (2006); "Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XII: N-phenyl-3-substituted-5-pyrazolone derivatives"; **Polymer Degradation and Stability**, 91, 911-923.
36. Atek, D.; Belhaneche-Bensemra, N. (2005); "FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride)"; **European Polymer Journal**, 41, 707-714.
37. Boussoum, M.O.; Atek, D.; Bensemra, N.B-. (2006); "Interactions between poly(vinyl chloride with epoxidised sunflower oil and food simulants"; **Polymer Degradation and Stability**, 91, 579-584.
38. Wan, C., Qiao, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y. (2003); "Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites"; **Polymer testing**, v. 22, 453-461.
39. Xu, W.; Ge, M. and Pan, W.-P. (2004); "Glass polyvinyl chloride/ montmorillonite nanocomposites. Transition Temperature and Mechanical properties"; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, 6458-6466.
40. Wan, C.; Zhang, Y.; Zhang, Y. (2004); "Effect of alkyl quaternary ammonium on processing of discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites"; **Polymer Testing**, v. 23, 299-306.
41. Pandey, J.K.; Reddy, K.R.; Kumar, A.P.; Singh, R.P. (2005); "An overview on degradability of polymer nanocomposites"; **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, 234-250.
42. Gong, F.; Feng, M.; Zhao, C.; Zhang, S.; Yang, M. (2004); "Thermal properties of poly(vinyl chloride)/ montmorillonite nanocomposites"; **Polymer degradation and stability**, v. 84, 289-294.
43. Gong, F.; Feng, M.; Zhao, C.; Zhang, S.; Yang, M. (2004); "Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/ Montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization"; **Material properties. Polymer Testing**, v. 23, 847-853.
44. Perprnicek, T.; Duchet. J.; Kovarova, L.; Malac, J.; Gerard, J.F.; Simonik, J. (2006); "Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior"; **Polymer Degradation and Stability**, v.91, 1855-1860.
45. Yalcin, B.; Cakmak, M. (2004); "The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study"; **Polymer**, v.45, 6623-6638.

46. Xie, X.-L.; Liu, Q.-X.; Li, R.K.-Y.; Zhou, X.-P.; Zhang, Q.-X.; Yu, Z.-Z.; Mai, Y.-W. (2004); "Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization"; **Polymer**, v.45, 6665-6673.
47. Lepoittevin, B.; Pantousier, N.; Devalckenaere, Alexandre, M.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Henrist, C.; Rulmont, A.; Dubois, P. (2003); "Polymer/layered silicate nanocomposites by a combinative intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process"; **Polymer**, v. 44, 2033-2040.
48. Ren, J.; Ruang, Y.; Liu, Y.; Tang, X. (2005); "Preparation, characterization and properties of poly(vinyl chloride)/ compatibilizer / organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation"; **Material Properties. Polymer Testing**, v. 24, 316-323.
49. Xiong, C.; Lu, S.; Wang, D.; Dong, L.; Jiang, D.D.; Wang, Q. (2005); "Microporous polyvinyl chloride: novel reactor for PVC/CaCO₃ nanocomposite"; **Nanotechnology**, v. 16, 1787-1792.
50. Luetkmeyer, L. "Preparação de compósitos de HIPS/Resíduo de Serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido", IMA, 2008.
51. Maria Inês Bruno Tavares, M.I.B.; Nogueira, R.F.; Gil, R.A.S.S.; et al.(2007); "Polypropylene-Clay Nanocomposite Structure probed by HNMR Relaxometry". **Polymer Testing**, v. 26, 1100 -1102.
52. Arkhireeva, A.; Hay, J.N.; Oware, W. "A versatile route to silsesquioxane nanoparticles from organically modified silane precursors." *J. Of Non-Crystalline Solids* 315 (2005) 1688-1695.
53. Dornelas, C.B.; Resende, D.K.; Rocha, H.V.A.; Gomes, A.S., Tavares, M.I.B. "Avaliação de derivados poliméricos intercalados em montmorilonita organofílica na preparação de novos materiais de uso farmacêutico". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n. 3, p.222-229, 2008.
54. Dornelas, C.B.; Resende, D.K.; Tavares, M.I.B.; Gomes, A.S. "Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVPK-30 – Montmorilonita (Natural e organicamente modificada) por difração de raios-X" **Polímeros: Ciência e Tecnologia** vol. 18, n. 2, p 187-192, 2008.
55. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nielman, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998a. Cap.12: Atomic X-Ray Spectrometry. p. 272- 296.
56. Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros**. Determinação de Peso molecular e Análise Térmica. 2001.
57. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nielman, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998b. Cap. 31: Thermal Methods. p 798 – 809.
58. Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
59. Vanderhart, D.L.; Asano, A.; Gilman, J.W. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 1. Crystallinity, Morphology, and the Direct Influence of Fe³⁺ on Nuclear Spins. **Chem. Materials**, v. 13, p. 3781-3795, 2001.
60. Vanderhart, D.L.; Asano, A.; Gilman, J.W. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 2. Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers. **Chem. Materials**, v. 13, p. 3781-3795, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)