

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ALINE HARA DA SILVA**

**NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO CONTENDO HIDRÓXIDOS  
DUPLOS LAMELARES**



**CURITIBA**

**2012**

ALINE HARA DA SILVA

**NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO CONTENDO HIDRÓXIDOS  
DUPLOS LAMELARES**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni

Curitiba

2012

*Marlon e eu*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Fernando Wypych, pela paciência, compreensão e principalmente pelo suporte fornecido durante esses mais de dois anos.

Ao meu co-orientador, Professor Dr. Rafael Marangoni, pelas correções e pelas vezes em que me auxiliou com os “problemas técnicos” no desenvolvimento deste trabalho.

A banca de defesa Professor Dr. Fauze Anaissi Jacó e as Professoras Dra. Karen Wohnrath, Dra. Marcela Mohallem de Oliveira e Dra. Marilda Munaro.

Ao Professor Dr. Antônio Sálvio Mangrich por aceitar participar da banca no exame de qualificação.

Aos amigos e colegas de laboratório: Ademir, pelas injeções das amostras e pela disponibilidade em ajudar sempre, Ana, Raphael e Henrique, pelas discussões e auxílio nas sínteses e análises, Fábio, pelas correções, discussões, análises e batata-frita, Roger, Ketlin, Natália, Silvia e Leandro pelas conversas e companhia, e em especial ao meu amigo Marlon por dividir comigo e tornar esses dois anos de trabalho mais “fáceis” e divertidos.

Aos amigos do Colégio Estadual João Turin por me incentivarem e por dividirem comigo as angústias e alegrias da nossa profissão. E também aos meus alunos, amores e amoras, por todos os dias compartilhados e pelo carinho que demonstraram ter por mim.

A todos os amigos que de alguma forma contribuíram neste trabalho.

Ao Edson por estar sempre disposto a ajudar com as matrículas, ofícios e declarações.

Ao PIPE pela oportunidade ofertada.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A UFPR pela estrutura física.

A minha família: Adilson, Naie, Luiza e Paula, juntamente com o meu namorado, João Paulo, por estarem ao meu lado, me incentivando e não me deixando desistir nos momentos mais difíceis de toda a jornada que percorri para chegar até aqui.

A Deus, por guiar e iluminar meus passos me mostrando sempre o caminho a seguir, por não me deixar desistir mesmo nos momentos em que eu perdi as esperanças.

## RESUMO

Neste trabalho investigou-se o efeito da adição de nanopartículas inorgânicas, no caso os hidróxidos duplos lamelares contendo ânions orgânicos intercalados, com a matriz polimérica do amido de mandioca plastificada com glicerol. O objetivo consiste em produzir um polímero totalmente biodegradável e de baixo custo para potencialmente substituir os polímeros convencionais. Os hidróxidos duplos lamelares estudados foram sintetizados em razões molares Zn: Al de 2:1, 3:1 e 4:1 utilizando dois métodos, a co-precipitação direta e a troca iônica. Os ânions intercalados foram o salicilato, o citrato, o gluconato e o mucicato, sendo que os nanocompósitos de amido termoplástico foram preparados somente com o ânion salicilato. Os nanocompósitos foram obtidos pela mistura do amido com o glicerol (plastificante) e as cargas e os corpos de prova foram obtidos por extrusão e injeção e acondicionados em uma umidade controlada de 30%. Os materiais foram investigados por difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), análise térmica (TGA/DTA) e ensaios mecânicos. Em geral as análises mostraram que os HDLs sintetizados apresentam dimensões nanométricas, em geral o biopolímero não apresentou melhoras significativas com relação a suas propriedades mecânicas, quando comparado ao do amido termoplástico puro. Isso se deve provavelmente à baixa interação entre carga e a matriz polimérica.

Palavras chave: amido de mandioca, hidróxidos duplos lamelares, nanocompósito, co-precipitação, troca iônica e polímero biodegradável.

## ABSTRACT

In this work the effect of adding inorganic nanoparticles, in this case the layered double hydroxides containing organic anions intercalated, with the polymer matrix of cassava starch plasticized with glycerol. The objective consists in producing an inexpensive and fully biodegradable polymer to potentially replace conventional polymers. The layered double hydroxides studied were synthesized in the Zn;Al molar ratios of 2:1, 3:1 and 4:1 using two methods, by direct coprecipitation and ion exchange. The intercalated organic anions were salicylate, citrate, gluconate and mucic acid and plasticized starch nanocomposites were prepared only with the layered double hydroxides intercalated with the anion salicylate. The nanocomposites were obtained by mixing the starch with glycerol (plasticizer) and the filler and the specimens were obtained by extrusion and injection molding and stored at 30% of humidity. The materials were investigated by X ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermal analysis (TGA/DTA) and mechanical tests. Although the synthesized LDHS have nanometer dimensions, in general the biopolymer did not show significant mechanical properties improvement when compared to neat thermoplastic starch. This is probably due to the lower interaction between the filler and the polymeric matrix.

Keywords: cassava starch, lamellar double hydroxides, nanocomposite, coprecipitation, ion exchange and biodegradable polymer.

## LISTA DE ABREVIATURAS

XRD	Difratometria de raios X
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
HDL(s)	Hidróxido(s) duplo(s) lamelare(s)
Zn <sub>2</sub> Al-Cl	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Cloreto
Zn <sub>3</sub> Al-Cl	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Cloreto
Zn <sub>4</sub> Al-Cl	HDL Zn/Al (4:1) contendo ânions Cloreto
Zn <sub>2</sub> Al-Muc(TI)	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Mucicato
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)1	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Citrato síntese 1
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)2	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Citrato síntese 2
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)3	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Citrato síntese 3
Zn <sub>2</sub> Al-Cit <sub>2</sub> (TI)4	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Citrato síntese 4
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)1	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Citrato síntese 1
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)2	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Citrato síntese 2
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)3	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Citrato síntese 3
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)4	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Citrato síntese 4



Zn <sub>4</sub> Al-Cit(TI)	HDL Zn/Al (4:1) contendo ânions Citrato
Zn <sub>2</sub> Al-Sal(a)	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Salicilato síntese por co-precipitação 1
Zn <sub>2</sub> Al-Sal(c)	HDL Zn/Al (2:1) contendo ânions Salicilato síntese por co-precipitação 2
Zn <sub>3</sub> Al-Sal	HDL Zn/Al (3:1) contendo ânions Salicilato
Zn <sub>4</sub> Al-Sal	HDL Zn/Al (4:1) contendo ânions Salicilato

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (A), VISÃO LATERAL (B) E VISÃO SUPERIOR DE UMA LAMELA (C).....	05
FIGURA 2 – (A) ESTRUTURA DA AMILOSE, (B) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.....	09
FIGURA 3 – GRÁFICO DE ARTIGOS PUBLICADOS POR ANO UTILIZANDO COMO DATABASE WEB OF SCIENCE® EM AGOSTO DE 2012.....	12
FIGURA 4 – ADAPTADO DA NORMA ASTM D638, MOLDE UTILIZADO NA INJEÇÃO E AS RESPECTIVAS MEDIDAS.....	20
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ROTA SINTÉTICA DESTE TRABALHO.....	21
FIGURA 6 – FÓRMULA ESTRUTURAL DOS ÁCIDOS SALICÍLICO (A), MÚCICO (B), CÍTRICO (C) E GLUCÔNICO (D).....	22
FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-Cl$ , $Zn_3Al-Cl$ E $Zn_4Al-Cl$ .....	24
FIGURA 8 – EXPANSÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA FIGURA 7.....	25
FIGURA 9 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-Cl$ , $Zn_3Al-Cl$ E $Zn_4Al-Cl$ .....	25
FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-SAL(A)$ , $Zn_2Al-SAL(C)$ E SALICILATO DE SÓDIO.....	27
FIGURA 11 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION SALICILATO ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE $Zn/Al$ (2:1).....	28
FIGURA 12 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-SAL_{(A)}$ , $Zn_2Al-SAL_{(C)}$ E SALICILATO DE SÓDIO.....	29
FIGURA 13 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO $Zn_2Al-SAL(A)$ .....	29
FIGURA 14 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO $Zn_2Al-SAL(C)$ .....	30
FIGURA 15 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO $Zn_2Al-SAL(A)$ .....	31

FIGURA 16 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO $Zn_2Al-SAL(C)$ .....	31
FIGURA 17 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS $Zn_3Al-SAL$ , $Zn_4Al-SAL$ E SALICILATO DE SÓDIO.....	33
FIGURA 18 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_3Al-SAL$ , $Zn_4Al-SAL$ E SALICILATO DE SÓDIO.....	34
FIGURA 19 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO $Zn_3Al-SAL$ .....	35
FIGURA 20 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO $Zn_4Al-SAL$ .....	35
FIGURA 21 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO $Zn_3Al-SAL$ .....	36
FIGURA 22 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO $Zn_4Al-SAL$ .....	36
FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_2Al-MUC(TI)$ , $Zn_2Al-CL$ E ÁCIDO MÚCICO.....	37
FIGURA 24 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-MUC(TI)$ , $Zn_2Al-CL$ E ÁCIDO MÚCICO.....	38
FIGURA 25: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS $Zn_3Al-CL$ , $Zn_3Al-MUC(TI)$ E DO ÁCIDO MÚCICO.....	39
FIGURA 26: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_3Al-CL$ , $Zn_3Al-MUC(TI)$ , E DO ÁCIDO MÚCICO.....	39
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_2Al-CL$ , $Zn_2Al-CIT(TI)1$ , $Zn_2Al-CIT(TI)2$ , $Zn_2Al-CIT(TI)3$ , $Zn_2Al-CIT(TI)4$ E DO CITRATO DE SÓDIO.....	41
FIGURA 28 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_2Al-CL$ , $Zn_2Al-CIT(TI)1$ , $Zn_2Al-CIT(TI)2$ , $Zn_2Al-CIT(TI)3$ , $Zn_2Al-CIT(TI)4$ E DO CITRATO DE SÓDIO.....	41
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_3Al-CL$ , $Zn_3Al-CIT(TI)1$ , $Zn_3Al-CIT(TI)2$ , $Zn_3Al-CIT(TI)3$ , $Zn_3Al-CIT(TI)4$ E DO CITRATO DE SÓDIO.....	42
FIGURA 30 – FIGURA 30 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS $Zn_3Al-CL$ , $Zn_3Al-CIT(TI)1$ , $Zn_3Al-CIT(TI)2$ , $Zn_3Al-CIT(TI)3$ , $Zn_3Al-CIT(TI)4$ E DO CITRATO DE SÓDIO.....	43

FIGURA 31 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $Zn_4Al-Cl$ , $Zn_4Al-Cit(Ti)$ E DO CITRATO DE SÓDIO.....	44
FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO AMIDO DE MANDIOCA EM PÓ.....	45
FIGURA 33 – IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA SINTETIZADOS. TAMANHO DIFERENTE DO REAL.....	45
FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL $Zn_2Al-SAL(A)$ .....	46
FIGURA 35 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL $Zn_2Al-SAL(C)$ .....	47
FIGURA 36 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL $Zn_3Al-SAL$ .....	48
FIGURA 37 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL $Zn_3Al-SAL$ .....	48
FIGURA 38 – GRÁFICOS DE TENSÃO MÁXIMA DO AMIDO E DOS HDLS (A) $Zn_2Al-SAL(A)$ E $Zn_2Al-SAL(C)$ , (B) $Zn_2Al-SAL(C)$ , $Zn_3Al-SAL$ E $Zn_4Al-SAL$ , ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.....	50
FIGURA 39 – GRÁFICOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE DO AMIDO E DOS HDLS: (A) $Zn_2Al-SAL(A)$ E $Zn_2Al-SAL(C)$ , (B) $Zn_2Al-SAL(C)$ , $Zn_3Al-SAL$ E $Zn_4Al-SAL$ , ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.....	52
FIGURA 40 – GRÁFICOS DE ALONGAMENTO DO AMIDO E DOS HDLS: (A) $Zn_2Al-SAL(A)$ , $Zn_2Al-SAL(C)$ , (B) $Zn_3Al-SAL$ E $Zn_4Al-SAL$ E DO AMIDO, ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.....	54

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – APRESENTA AS MASSAS DOS SAIS E ÁCIDOS UTILIZADOS EM CADA SÍNTESE.....	18
TABELA 2 – APRESENTA AS MASSAS DOS HDLS E ÁCIDOS UTILIZADOS EM CADA SÍNTESE.....	19
TABELA 3 – VALORES ABSOLUTOS DE TENSÃO MÁXIMA E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.....	51
TABELA 4 – VALORES ABSOLUTOS DE MÓDULO DE YOUNG E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.....	53
TABELA 5 – VALORES ABSOLUTOS DE ALONGAMENTO E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.....	51

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	COMPOSTOS LAMELARES .....	3
1.2	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	4
1.3	AMIDO.....	8
1.4	AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	10
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	13
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>14</b>
4.1	LISTA DE REAGENTES.....	14
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	15
<b>5</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
5.1	MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DIRETA .....	17
5.2	MÉTODO DE TROCA IÔNICA .....	18
5.3	EXTRUSÃO E INJEÇÃO DO MATERIAL .....	20
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>21</b>
6.1	COMPOSTOS SINTETIZADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DIRETA.....	23
6.2	COMPOSTOS SINTETIZADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE TROCA IÔNICA.	37
6.3	NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E HDL .....	44
6.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA .....	45
6.5	ENSAIOS MECÂNICOS .....	47
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>56</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>
	<b>ANEXOS</b>	

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo na utilização do termo compósito e na publicação de artigos relacionados à pesquisa de materiais multifuncionais (GIBSON, 2010). Esse aumento no número de publicações está diretamente relacionado com a necessidade de criar materiais capazes de suprir algumas funções que os materiais convencionais, como as ligas metálicas, polímeros e cerâmicas, não conseguem atender. Desta forma o desenvolvimento de tecnologias de produção de materiais compósitos poliméricos multifuncionais torna-se cada vez mais atrativo.

De acordo com a IUPAC um *“compósito é um material multicomponente compreendendo domínios de fases múltiplas e diferentes, na qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua”* (IUPAC, 2007). A fase contínua de um compósito é chamada de matriz e a fase dispersa é chamada de carga ou agente de reforço.

A finalidade de misturar duas fases distintas para a produção de um compósito é gerar características que os materiais de partida não apresentam separadamente, ou ainda melhorar uma ou mais propriedades de um dos materiais, geralmente da fase contínua. Com relação a sua natureza, as fases de um compósito podem ser de origem (MARANGONI, 2009):

- Orgânica/Orgânica
- Inorgânica/Inorgânica
- Orgânica/Inorgânica

Quando a matriz utilizada for um polímero, o compósito é chamado de compósito polimérico, no qual a fase contínua é de origem orgânica, que contem partículas orgânicas ou inorgânicas como carga. Além disso, a preparação de compósitos de matriz polimérica permite em muitos casos encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes (Esteves, 2004) Os compósitos poliméricos vêm sendo amplamente estudados e várias pesquisas estão sendo realizadas usando como matriz alguns polímeros convencionais que são utilizados em

grande escala no mercado como, por exemplo, o polietileno de baixa densidade (PEBD) empregado na fabricação de sacolas plásticas (SDROBIS, 2012).

Para que o compósito apresente propriedades com efeitos positivos devem-se buscar agentes de reforços de natureza química semelhante ou compatível aos polímeros em questão. Portanto, diante dessa necessidade a utilização de partículas nanométricas como agente de reforço torna-se atrativa uma vez que há um aumento na área superficial da carga que pode resultar numa maior interação entre a carga e a matriz polimérica. Os argilominerais são compostos inorgânicos que apresentam tamanhos nanométricos e sua utilização como agente de reforço polimérico teve início na década de 90 quando a Toyota® promoveu a combinação entre a montmorilonita e o nylon-6 através de uma polimerização in situ (USUKI, 1993 e KOJIMA, 1993). Atualmente esses compostos veem sendo sintetizados em laboratório e sendo utilizados para as mais diversas finalidades. Estes materiais apresentam uma característica interessante, pois são capazes de armazenar moléculas de diferentes tipos e tamanhos em sua estrutura. Além disso, essas partículas podem apresentar dimensões nanométricas o que também facilita a interação com a matriz polimérica uma vez que a área superficial da carga é maior. Quando um dos componentes de um compósito apresenta dimensões nanométricas (por convenção menor que 100 nm) o material é chamado de nanocompósito. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros pode originar materiais com maior resistência mecânica (OU, 1998) maior estabilidade térmica (ZHU, 2001) ou com propriedades ópticas (QI, 2001), magnéticas (MATSUNO, 2003) ou elétricas superiores (DU, 1998).

Porém, mesmo com os efeitos positivos, apresentados pela adição de cargas nos polímeros convencionais, deve-se levar em consideração o dano que materiais poliméricos podem causar ao meio ambiente devido ao seu grande tempo de degradação. Outro fator relevante, com relação a compósitos formados por 2 ou mais polímeros, é que a reciclagem não pode ser realizada uma vez que nestes materiais tem se a mistura de diferentes polímeros, sendo possível apenas a incineração do material, que por sua vez trata-se de uma técnica de alto custo e impacto ambiental (LA MANTIA, 2011). Assim sendo, há



a necessidade crescente de substituir essas matrizes de polímeros convencionais, derivados do petróleo, por matrizes poliméricas obtidas a partir de recursos naturais, como por exemplo, o amido de milho e de mandioca tornando o compósito totalmente biodegradável.

## 1.1 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares recebem este nome, pois são compostos por unidades estruturais denominadas de lamelas. Essas lamelas normalmente apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e se empilham na direção cristalográfica “c” (direção basal). O que mantém as lamelas empilhadas são interações fracas do tipo de van der Waals, para o caso de lamelas neutras, ou forças eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas (LERF, 2004).

Devido ao espaço existente entre as lamelas essas estruturas são comumente utilizadas em reações de intercalação buscando alocar espécies químicas no espaço intralamelar. Tanto cátions, como ânions e, até mesmo, macromoléculas podem ser alocados nos compostos lamelares mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, com a expansão ou contração da estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (KRYSEWSKI, 2000).

Com base na natureza elétrica das lamelas pode ser feita uma classificação dos compostos lamelares em: i) os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, passíveis de sofrerem reações de troca catiônica, por exemplo, os calcogenetos de metais de transição e alguns argilominerais do grupo 2:1 (JULIEN, 2003; OKADA, 2005; LAGALY, 2001), ii) os que possuem lamelas neutras, como a grafita e os hidróxidos simples lamelares (OUVRARD, 1996; ROSENQVIST, 2003; RADHA, 2003) iii) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions como ocorre nos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) (WYPYCH, 2004 - A; NEWMAN, 1999; RAJAMATHI, 2001).

## 1.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são também conhecidos como argilas aniônicas, essa nomenclatura tem sido utilizada e se refere às características estruturais, onde se destaca a presença de dois tipos de cátions metálicos na lamela destes compostos.

Encontra-se, na literatura, outro termo bastante utilizado para designar esses materiais: “compostos do tipo hidrotalcita” (do inglês: “hydrotalcite-like compounds”), lembrando que a hidrotalcita é um hidróxido duplo lamelar natural, que contém em sua estrutura ânions carbonato intercalados entre as lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI,1998; GUIMARÃES, 2000).

A estrutura de um HDL pode ser descrita como derivada do mineral brucita, que é composto por hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), em que os átomos de magnésio estão octaedricamente coordenados a hidróxidos. As unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita. Os íons divalentes podem ser substituídos isomorficamente por íons trivalentes gerando um resíduo de carga positivo que é compensada por ânions que se situam no espaço interlamelar, conferindo a esses materiais a sua propriedade de troca iônica, como mostra a Figura 1 (MARANGONI,2009).

A composição dos hidróxidos duplos lamelares pode ser representada pela seguinte fórmula  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$ , onde:  $M^{2+}$  representa um cátion metálico divalente (exemplos:  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ),  $M^{3+}$  representa um cátion metálico trivalente (ex.:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) e  $A^{m-}$  representa um ânion hidratado intercalado com carga m- (ex.:  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ). Os HDLs, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser facilmente sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo.

Para fazer parte da estrutura dos HDLs, os cátions metálicos  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  devem ser acomodados no centro dos octaedros formados pelas hidroxilas, o que implica numa faixa coerente de raio iônico. Todos os cátions metálicos divalentes a partir do  $Mg^{2+}$  até o  $Mn^{2+}$  e todos os cátions trivalentes, exceto  $V^{3+}$

e  $Ti^{3+}$ , com raios iônicos variando de 0,5 a 0,8 Å, podem formar HDLs (GUIMARAES, 2000).

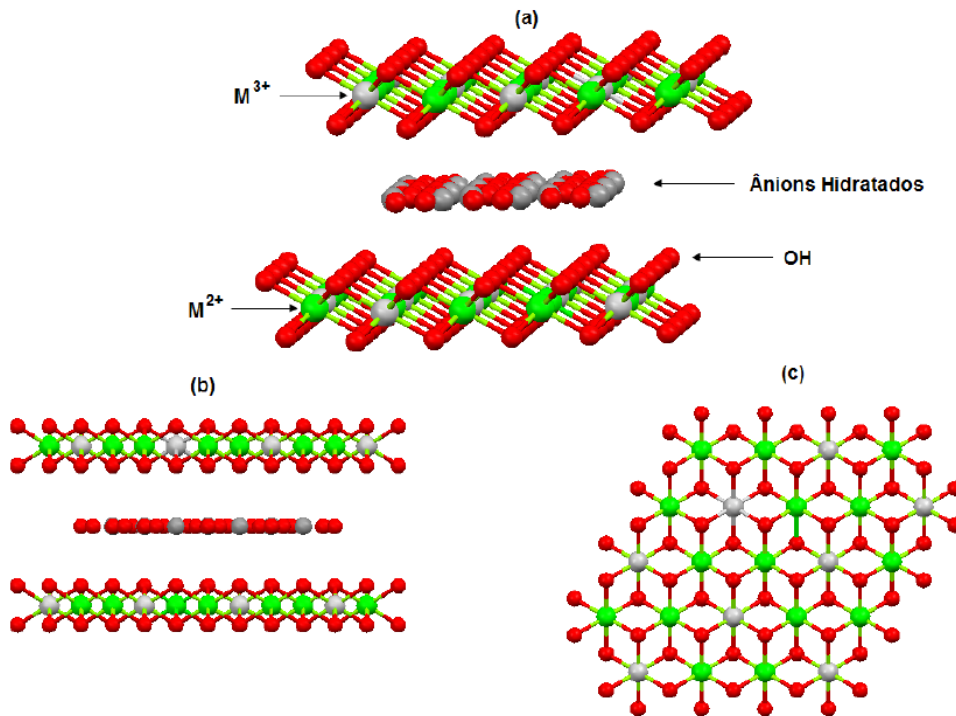


FIGURA 1 – ESTRUTURA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (A), VISÃO LATERAL (B) E VISÃO SUPERIOR DE UMA LAMELA (C) (MARANGONI,2009).

A razão entre os cátions di e tri valentes nos HDLs ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode variar numa faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de “x” (na fórmula geral) de  $0,5 > x > 0,14$  e determina a densidade de carga na lamela do HDL, podendo ser responsável pelas propriedades do material. A redução nesta razão implica no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pelo excesso de carga positiva na lamela.

Esse aumento da densidade de carga resulta em um aumento na quantidade de ânions intercalados, sendo que, para cada cátion trivalente, deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Dessa maneira, uma das propriedades que a redução na densidade de carga na lamela proporciona é a capacidade de troca iônica. De maneira contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados. Nesse

caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados o que minimiza a interação entre as lamelas, facilitando processos de desmonte desses cristais lamelares chamados de delaminação ou esfoliação (INTISSAN, 2002).

Devido a essas características há um grande número de estudos utilizando o HDL para as mais diversas finalidades:

- No tratamento de solos (PARK,2004).
- Para armazenar e liberar controladamente espécies de interesse biológico e terapêutico (CUNHA, 2010).
- Catalisador em reações de transesterificação (CORDEIRO, 2008).
- Fertilizantes de liberação lenta (OLANREWAJU, 2000)
- Agente de reforço em matrizes poliméricas (MARANGONI,2009).

Existem vários métodos conhecidos de síntese de HDLs que podem ser classificados em métodos direto ou indireto. No método direto o HDL é obtido a partir dos sais ou óxidos dos metais, sendo os métodos diretos mais conhecidos: a co-precipitação direta, o método sal-óxido, o método sol-gel ou ainda a síntese hidrotérmica, descritos a seguir (HE, 2005):

- *Co- precipitação direta:*

a) A pH crescente: neste método a precipitação é realizada pela adição de uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sob a solução de sais ou óxidos dos metais. Pode ser chamado também de titulação e, geralmente, não dá origem a materiais puros, pois os cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que os cátions divalentes.

b) A pH decrescente: a co-precipitação é feita através da adição da solução de sais ou óxidos dos cátions sob a solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado.

c) A pH constante: neste método a solução de sais, ou óxidos, é gotejada sob a solução de ânions, que se deseja intercalar, simultaneamente à solução de NaOH ou KOH, e o pH é controlado com o auxílio de um pHmetro.

- *Sal-óxido:*

Neste método uma solução do sal do cátion trivalente contendo o ânion a ser intercalado é adicionada lenta e constantemente sob uma suspensão do óxido do metal divalente de forma a manter o pH da reação constante. Além disso o pH deve ser levemente ácido de maneira que ocorra a hidrólise lenta do cátion divalente.

- *Sol-gel:*

É a reação entre um solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvida em HCl, com uma reação de tri-sec-butóxido de alumínio. Essa mistura permanece em refluxo sob agitação até a formação do gel.

- *Síntese hidrotérmica:*

Esta reação é realizada através da suspensão dos óxidos dos metais di e trivalentes em água com adição de uma solução do ácido que contenha como base conjugada o ânion a ser a intercalado.

No método indireto prepara-se um HDL, chamado de precursor, através de um método direto, e promovem-se reações de troca do ânion do precursor pelo ânion de interesse, este método é chamado também como método de troca iônica (HE, 2005). Existem vários fatores importantes a serem analisados neste tipo de reação, são eles:

a) Afinidade do ânion de entrada: envolve a capacidade dos ânions em estabilizar as lamelas. A ordem crescente de estabilização de alguns ânions é:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{OH}^- > \text{Br}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  (CREPALDI, 1998).

b) Meio de troca ou meio reacional: o espaço interlamelar do HDL pode ser expandido, até certo ponto, quando se utiliza um solvente adequado, favorecendo a troca iônica. Por exemplo, em meio aquoso, a reação favorece a troca de ânions inorgânicos, enquanto que, em um solvente orgânico fica favorecida a troca de ânions orgânicos.

c) Valor do pH: deve ser mantido sempre acima de 4,0 pois abaixo deste valor as lamelas irão se dissolver, e também deve ser considerado a solubilidade do ânion a ser intercalado para garantir a sua presença no meio.

d) Composição química das lamelas: a composição química das lamelas esta relacionada à densidade de cargas na lamela e conseqüentemente a sua capacidade de troca iônica.

### 1.3 AMIDO

O amido de mandioca, também conhecido como fécula, polvilho doce ou goma, é um pó fino, branco, inodoro, insípido e produz ligeira crepitação quando comprimido entre os dedos. É um polissacarídeo natural, da família química dos carboidratos constituídos por duas macromoléculas: a amilose e a amilopectina, mostradas na Figura 3.

A amilose é uma macromolécula essencialmente linear formada por unidades de D-glicose ligadas em  $\alpha$ -1,4, apresentando, apenas, de 0,3% a 0,5% de ligações  $\alpha$ -1,6. Apresenta grau de polimerização entre 500 e 2000 unidades de glicose e massa molecular média de  $1,5 \times 10^5$  a  $10^6$ . Já a amilopectina é formada por unidades de D-glicose unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, apresentando de 5% a 6% de ligações  $\alpha$ -1,6 responsáveis pelas ramificações da molécula. Apresenta grau de polimerização da ordem de  $10^4$  a  $10^5$ , massa molecular média de  $0,5 \times 10^8$  a  $10^9$  e comprimento variável das ramificações, sendo comum à presença de 20 a 30 unidades de glicose (POLESI, 2011)

As moléculas de amido têm a forma de hélice, sendo que as hidroxilas estão voltadas para o exterior, sendo responsáveis pelo caráter hidrofílico do amido, devido à orientação dos átomos de hidrogênio para o interior da hélice, o mesmo é lipofílico.

O amido é obtido através de raízes de mandioca (ou outras fontes como milho e a batata) devidamente limpas, descascadas, trituradas, desintegradas, purificadas, peneiradas, centrifugadas, concentradas, desidratadas e secadas.

É extremamente versátil e alcança uma eficiência incomparável em todas as suas aplicações.

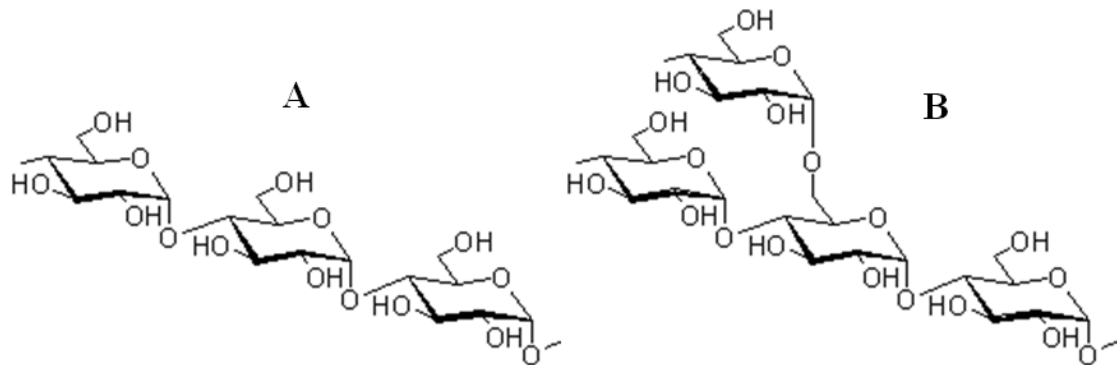


FIGURA 2 – (A) ESTRUTURA DA AMILOSE, (B) ESTRUTURA DA AMILOPECTINA.

Por ser a mandioca um tubérculo rico em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, pois dele obtém-se o maior número de aplicações e subprodutos. O amido é utilizado nas indústrias química, alimentícia (sendo um dos principais fontes de alimento ao ser humano, no mundo), metalúrgica, papelreira, têxtil, farmacêutica, plástica, em lamas para perfuração de poços de petróleo, etc. É modificado através de um processo físico-químico e apresenta certa estabilidade em água fria.

Quanto mais clara a cor, melhor é a qualidade do amido. A cor indica se a mandioca utilizada é velha ou não, como também a limpeza com que o amido foi processado (SUFRAMA, 2003).

Sabe-se que o amido organiza-se nas células vegetais em grânulos, que se alternam em regiões amorfas, constituídas predominantemente de amilose, e regiões cristalinas nas quais o principal componente, a amilopectina, organiza-se em duplas hélices, paralelas e empacotadas antiparalelamente a outras duplas hélices (FREITAS, 2003). O empacotamento das duplas hélices pode ocorrer de duas formas: a chamada **cristalinidade do tipo A**, predominante nos amidos de cereais, e a **cristalinidade do tipo B**, mais comum em raízes e tubérculos. Os cristais do tipo A são mais compactos, possuindo 8 moléculas de água por célula unitária; o empacotamento do tipo B é mais aberto, tendo 36 moléculas de água por célula unitária, num arranjo hexagonal. O chamado amido **tipo C**, presente em leguminosas e em alguns

tubérculos como a mandioca, é considerado uma mistura das formas alomórficas A e B. Cada um desses tipos é facilmente caracterizado pelo seu padrão de difração de raios X.

#### 1.4 AMIDO TERMOPLÁSTICO

Devido à preocupação ambiental e a grande utilização de derivados do petróleo torna-se cada dia mais necessário o desenvolvimento de materiais biodegradáveis e provenientes de fontes naturais e renováveis. Nesse sentido o amido, após passar por um processo de plastificação, pode substituir os plásticos convencionais provenientes do petróleo, embora até o momento suas propriedades mecânicas estejam aquém dos polímeros de origem fóssil. Outro fator que deve ser levado em consideração com a relação à escolha do amido como matriz polimérica é o fato deste possuir baixo custo, alta disponibilidade, renovabilidade e biodegradabilidade (AVÉROUS, 2004).

Atualmente vários estudos utilizando o amido vêm sendo realizados, visando constituir uma matriz polimérica biodegradável com características que tornem possível empregar este material diminuindo a utilização de polímeros que possuem uma longa vida em aterros sanitários. Plastificantes de diversos tipos vêm sendo utilizados, como por exemplo, polióis (DA RÒZ, 2006), amidas (MA, 2004) e mais frequentemente o glicerol (CURVELO, 2001; WOEHL, 2010).

Para ser considerado um bom plastificante, uma substância deve ser quimicamente semelhante ao polímero possibilitando uma melhor interação com a matriz (CARRAHER, 1996; MUNK, 1989). Com relação ao amido, sabe-se que, tal condição é satisfeita por polióis como o glicerol ou o sorbitol, por apresentarem hidroxilas livres que são capazes de estabelecer ligações hidrogênio com as hidroxilas do amido (ROMERO-BASTIDA, 2005). O glicerol é um dos plastificantes que vem sendo mais aplicado na produção de amido termoplástico pois se trata de um reagente altamente disponível, totalmente biodegradável e por apresentar hidroxilas livres capaz de interagir com a matriz polimérica, no caso o amido (TALJA, 2007; LÓPEZ-RUBIO, 2007).



Sabe-se, também, que o teor de glicerol utilizado influencia nas propriedades do compósito. Teores baixos, geralmente, resultam em um material muito quebradiço, teores mais elevados podem levar à segregação de uma fase rica em glicerol, ou ainda a um acúmulo de plastificante na interface da matriz polimérica que acarretará na diminuição da aderência entre as fases (ÂNGLES, 2000).

## 2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O presente trabalho justificasse por tratar-se de uma proposta praticamente inédita visto que há muitos estudos que utilizam partículas inorgânicas como cargas ou agentes de reforço em matrizes poliméricas de amido, porém ainda não há muitas publicações que utilizem os HDLs contendo os ânions inorgânicos salicilato, citrato, mucicato e gluconato testados neste trabalho.

Além de tratar-se de um trabalho praticamente inédito, o compósito em questão é totalmente biodegradável, uma vez que tem como matriz um polímero proveniente de fontes renováveis e altamente disponíveis no Brasil. Outro fator relevante é o baixo custo das matérias primas utilizadas, tanto os HDLs quanto o amido podem ser obtidos facilmente. A Figura 4 traz o número de publicações nos últimos 4 anos que utilizaram como palavra-chave os termos: compósito, nanocompósito e amido.

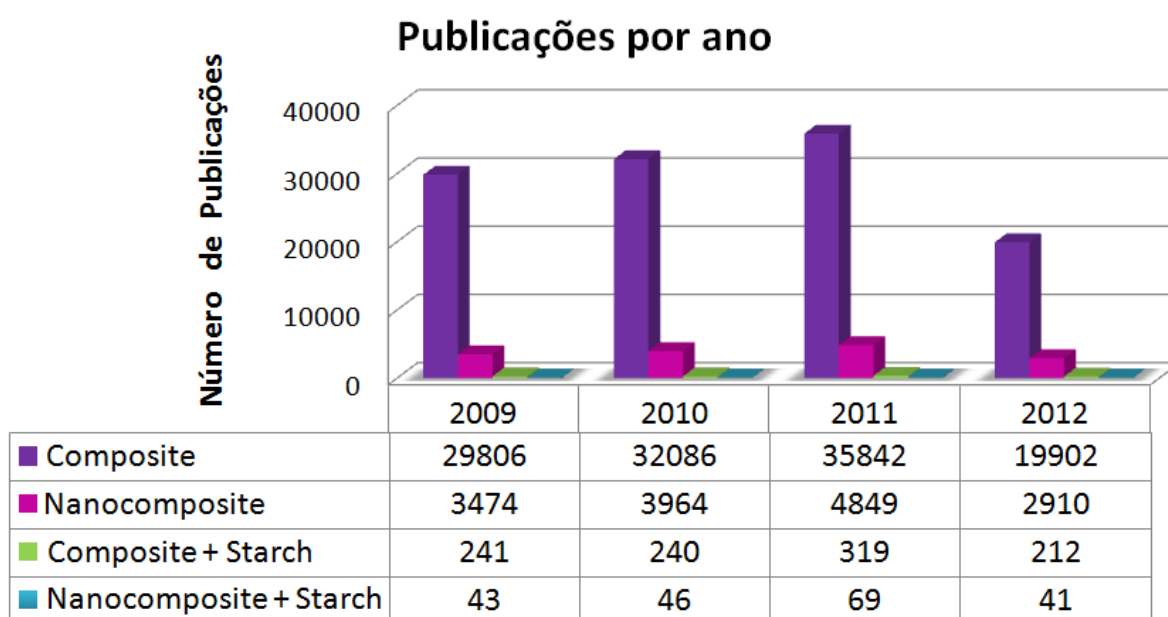


FIGURA 3 – GRÁFICO DE ARTIGOS PUBLICADOS POR ANO UTILIZANDO COMO DATABASE WEB OF SCIENCE® EM AGOSTO DE 2012.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

A finalidade deste estudo é desenvolver um polímero totalmente biodegradável que possa substituir os polímeros convencionais, derivados de fontes fósseis como é o caso do petróleo a partir de amido de mandioca contendo hidróxidos duplos lamelares.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio, em diferentes proporções do cátion trivalente para o divalente, contendo como ânions derivados dos seguintes ácidos hidroxilados: ácido salicílico, ácido cítrico e ácido múcico. Testar vários teores de carga nos polímeros, para avaliar processos de delaminação/esfoliação e melhora nas suas propriedades mecânicas.

Utilizar como matriz polimérica o amido de mandioca, como plastificante o glicerol, e como agente de reforço os hidróxidos duplos lamelares obtidos na produção de corpos de prova, através dos métodos de extrusão/injeção, para Avaliar as propriedades mecânicas do material adquirido através de ensaios de tração.

Caracterizar os materiais sintetizados, HDLs e corpos de prova, através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), difração de raios X (XRD), análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial – DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão apresentados os reagentes, as metodologias utilizadas na parte experimental e as técnicas de análise.

### 4.1 LISTA DE REAGENTES

- Cloreto de Zinco (VETEC)
- Cloreto de Alumínio Hexa-hidratado (VETEC)
- Nitrato de Zinco Hexa-hidratado (VETEC)
- Nitrato de Alumínio Nona hidratado (VETEC)
- Cloreto de Sódio (VETEC)
- Ácido Salicílico (REAGEN)
- Ácido Múcico (MERCK)
- Ácido Glucônico (ALDRICH)
- Ácido Cítrico (MERCK)
- Hidróxido de Sódio (QUIMEX)
- Glicerina (NUCLEAR)
- Amido de mandioca (fornecido pela Korn®)
- Pentóxido de Fósforo (MERCK)
- Silicone
- Água destilada

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 Difractometria de raios X (XRD)

Para a análise de XRD utilizou-se o difratômetro Shimadzu XDR-6000. Os HDLs na forma de pó foram alocados em porta-amostra de vidro (neutro) e analisados com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$  com corrente de 30 mA e tensão de 30 kV, na faixa de  $3^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ), com leitura de  $2^\circ$  por minuto. Os compósitos foram alocados em um porta amostra vazado de alumínio e analisados com uma corrente em 30 mA e a tensão foi aumentada para 40 kV e a região analisada corresponde à faixa de  $3^\circ$  a  $50^\circ$  com leitura de  $0,5^\circ$  por minutos ( $2\theta$ ) e em alguns casos, a região analisada foi de  $3^\circ$  a  $70^\circ$ .

### 4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR, foram realizadas no espectrofotômetro da marca BIORAD modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos  $400$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise térmica foi utilizada para analisar o perfil térmico de decomposição desses compostos, os quais possuem processos de fusão, perda de umidade, queima da matéria orgânica e formação de óxidos e, que ocorrem em regiões bem distintas de temperatura. As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , cadinhos de platina, taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e na faixa de temperatura de  $30 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no departamento de Física da UFPR. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob  $3 \times 10^{-10}$  mbar de pressão de vácuo usando uma radiação de  $Al_{K\alpha}$  com resolução de 0,8 eV.

#### 4.2.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal da Instron, modelo 5565 Universal Assay Apparatus, com célula de carga de 1 kN. Para cada amostra, utilizou-se 5 corpos de prova, mantidos em um dessecador contendo pentóxido de fósforo para que a atmosfera fosse controlada em torno de 30% da umidade relativa do ar, por períodos mínimos de uma semana. Os corpos de prova apresentam de 4 mm de espessura e 3,18 mm de largura seguindo a norma ASTM D638. A distância entre garras do equipamento foi fixada em 1 cm e os corpos de prova foram presos através do uso de garras pneumáticas. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 1 mm/min e com a sala climatizada mantida a uma temperatura de  $25 \pm 5^\circ C$ . Os resultados foram analisados através de curvas Tensão *versus* Deformação, de onde foram extraídos o módulo de elasticidade (através do ajuste da curva na seção linear inicial até 1% de deformação pelo método dos mínimos quadrados), a tensão máxima de ruptura e o alongamento.

### 5 PARTE EXPERIMENTAL

A primeira etapa deste trabalho consistiu em sintetizar os HDLs a serem utilizados como carga na síntese dos compósitos poliméricos. As sínteses ocorreram através de dois métodos:

- Co-precipitação direta.
- Troca iônica.

## 5.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DIRETA

Primeiramente promoveu-se a descarbonatação da água destilada para evitar que o ânion carbonato dificultasse a intercalação dos ânions dos ácidos carboxílicos. Para isso a água foi previamente aquecida por 10 minutos com auxílio de um forno de microondas. Posteriormente a água foi submetida a um banho de ultra-som por 20 minutos e aquecida novamente por 10 minutos.

Na síntese via co-precipitação direta uma solução dos sais dos metais de Zinco e Alumínio foi gotejada lentamente sob a solução do ânion a ser intercalado. Para que o pH permanecesse na faixa de 8,0 a 9,0 durante a reação, foram adicionadas gotas de uma solução de hidróxido de sódio de concentração 1 mol/L. Portanto preparou-se uma solução contendo o nitrato de zinco hexa-hidratado e o nitrato de alumínio diluídos em 250 mL de água (solução 1). E uma segunda solução foi preparada contendo o ácido carboxílico que foi diluído em aproximadamente 200 mL de água (solução 2). A solução 1 foi adicionada lentamente sob a solução 2, sob forte agitação e atmosfera de nitrogênio e paralelamente gotejou-se a solução de hidróxido de sódio, mantendo-se o pH na faixa desejada. Os tempos de adição da solução na NaOH foram de aproximadamente 3 horas. Materiais foram sintetizados em diferentes proporções do metal divalente com relação ao metal trivalente, ou seja, de zinco para alumínio.

O material foi mantido sob agitação por 24 horas após o término da adição da solução 1 na solução 2. Passado esse período o material foi lavado e centrifugado por 10 minutos a 4500 rpm numa centrífuga da marca Sigma modelo III-16P e seco a 60 °C sob vácuo por mais 24 horas.

A Tabela 1 mostra as massas utilizadas em cada síntese, de acordo com a proporção esperada. A maior parte das sínteses foi realizada com os nitratos de zinco e alumínio da marca VETEC, com exceção apenas das amostras que de HDLs\* nas quais se utilizou os cloretos dos respectivos metais. As massas de sais abaixo foram diluídas em 250 mL de água destilada.

TABELA 1 – QUANTIDADE EM MOL DOS SAIS E ÁCIDOS UTILIZADOS EM CADA SÍNTESE.

Nome da Amostra	Proporção de Zn-Al	Sal de Zn(mol)	Sal de Al (mol)	Precursor do Ânion	Massa de Ânion (mol)
Zn <sub>2</sub> Al-Cl*	2:1	0,1	0,05	Cloreto de Sódio	0,2
Zn <sub>3</sub> Al-Cl*	3:1	0,15	0,05	Cloreto de Sódio	0,2
Zn <sub>4</sub> Al-Cl*	4:1	0,2	0,05	Cloreto de Sódio	0,2
Zn <sub>2</sub> Al-Sal(a)	2:1	0,033	0,016	Ac. Salicílico	0,066
Zn <sub>2</sub> Al-Sal(c)	2:1	0,066	0,032	Ac. Salicílico	0,066
Zn <sub>3</sub> Al-Sal	3:1	0,048	0,016	Ac. Salicílico	0,066
Zn <sub>4</sub> Al-Sal	4:1	0,128	0,032	Ac. Salicílico	0,1
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(co)*	2:1	0,01	0,005	Ac. Cítrico	0,02
Zn <sub>2</sub> Al-Muc(co)*	2:1	0,01	0,005	Ac. Múxico	0,02
Zn <sub>2</sub> Al-Gluc (co)	2:1	0,33	0,016	Ac. Glucônico	0,2

## 5.2 MÉTODO DE TROCA IÔNICA

Neste tipo de síntese deve-se substituir o ânion, de um HDL previamente sintetizado, por outro de maior afinidade. Portanto, primeiramente, foram sintetizados, através do método de co-precipitação direta, os HDLs Zn<sub>2</sub>Al-Cl, Zn<sub>3</sub>Al-Cl e Zn<sub>4</sub>Al-Cl. E posteriormente as reações de troca iônica foram realizadas da seguinte forma: Os ácidos orgânicos foram dissolvidos em água destilada e desprotonados através de gotejamento controlado de uma solução de hidróxido de sódio 1mol/L até que se atingisse um pH igual a 7,0. Posteriormente os HDLs contendo os íons cloreto intercalados foram



adicionados a essa solução. O pH foi corrigido de maneira que permanecesse entre 7,5 e 8,0. As reações foram então deixadas sob agitação por tempos que variaram de 2 a 7 dias. Na Tabela 2 são descritas as quantidades utilizadas de cada reagente para as sínteses realizadas.

TABELA 2 – MASSAS DOS HDLS E ÁCIDOS UTILIZADOS EM CADA SÍNTESE.

NOME	MASSA DO HDL PRECURSOR	MASSA DO ÁCIDO	TEMPO DE REAÇÃO
Zn <sub>2</sub> Al-Muc(TI)	1g de Zn <sub>2</sub> Al-Cl	2g de Ác. Múcido	5 dias
Zn <sub>3</sub> Al-Muc(TI)	1g de Zn <sub>3</sub> Al-Cl	2g de Ác. Múcido	7 dias
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)1	1g de Zn <sub>2</sub> Al-Cl	2g de Ác. Cítrico	2 dias
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)2	0,5g de Zn <sub>2</sub> Al-Cl	1g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>2</sub> Al-Cit(TI)3	0,5g de Zn <sub>2</sub> Al-Cl	1,5g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>2</sub> Al-Cit2(TI)4	0,5g de Zn <sub>2</sub> Al-Cl	2g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)1	1g de Zn <sub>3</sub> Al-Cl	2g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)2	1g de Zn <sub>3</sub> Al-Cl	2g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)3	1g de Zn <sub>3</sub> Al-Cl	4g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>3</sub> Al-Cit(TI)4	1g de Zn <sub>3</sub> Al-Cl	6g de Ác. Cítrico	7 dias
Zn <sub>4</sub> Al-Cit(TI)	1g de Zn <sub>4</sub> Al-Cl	4g de Ác. Cítrico	7 dias

### 5.3 EXTRUSÃO E INJEÇÃO DO MATERIAL

Para processar o material foi utilizada uma microextrusora da marca HAAKE e modelo MinilabII.

Primeiramente pesou-se o amido, a glicerina e o agente de reforço em um béquer. Esse material foi homogeneizado com o auxílio de um bastão de vidro para que posteriormente fosse inserido no equipamento. A quantidade de glicerina utilizada foi sempre 30% com relação à massa de amido (TEIXEIRA, 2007). Os HDLs foram adicionados nas proporções de 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0% também com relação à massa de amido utilizado.

As misturas foram extrudadas nas seguintes condições: Temperatura de 115 °C e 30 rpm por períodos de 20 minutos.

O material adquirido foi fracionado em pedaços menores e injetado em um molde do Tipo V especificado na norma ASTM D638 (Figura 4), nas seguintes condições: Temperatura do cilindro de 120 °C, temperatura do molde de 50 °C, pressão de injeção de 480 BAR, tempo de injeção de 5 segundos, pressão de compressão de 240 BAR e tempo de compressão de 10 segundos. O molde utilizado segue a normativa ASTM D638 e corresponde ao modelo V. Para que os corpos de prova não permanecessem fortemente aderidos ao molde utilizou-se, como desmoldante, um pouco de silicone. Os corpos de prova foram então armazenados em um dessecador e mantidos em umidade controlada no valor de 30% por períodos superiores há 7 dias e posteriormente submetidos a ensaios de tração e análises de XRD.

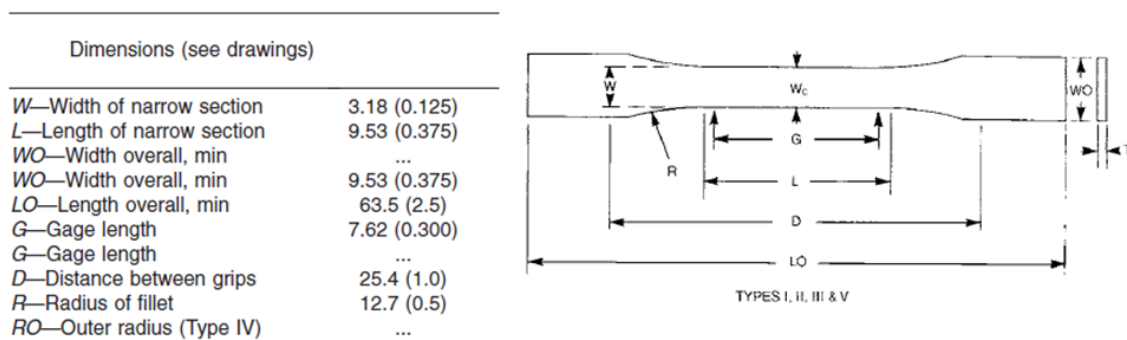


FIGURA 4 – MOLDE UTILIZADO NA INJEÇÃO E AS RESPECTIVAS MEDIDAS, EM MILIMETROS, ADAPTADO DA NORMA ASTM D638.

Para ilustrar de forma mais clara os procedimentos experimentais utilizados nas sínteses dos HDLs e na confecção dos corpos de prova, assim como a ordem em que ocorreram um esquema da rota utilizada é mostrado na Figura 5 a seguir:

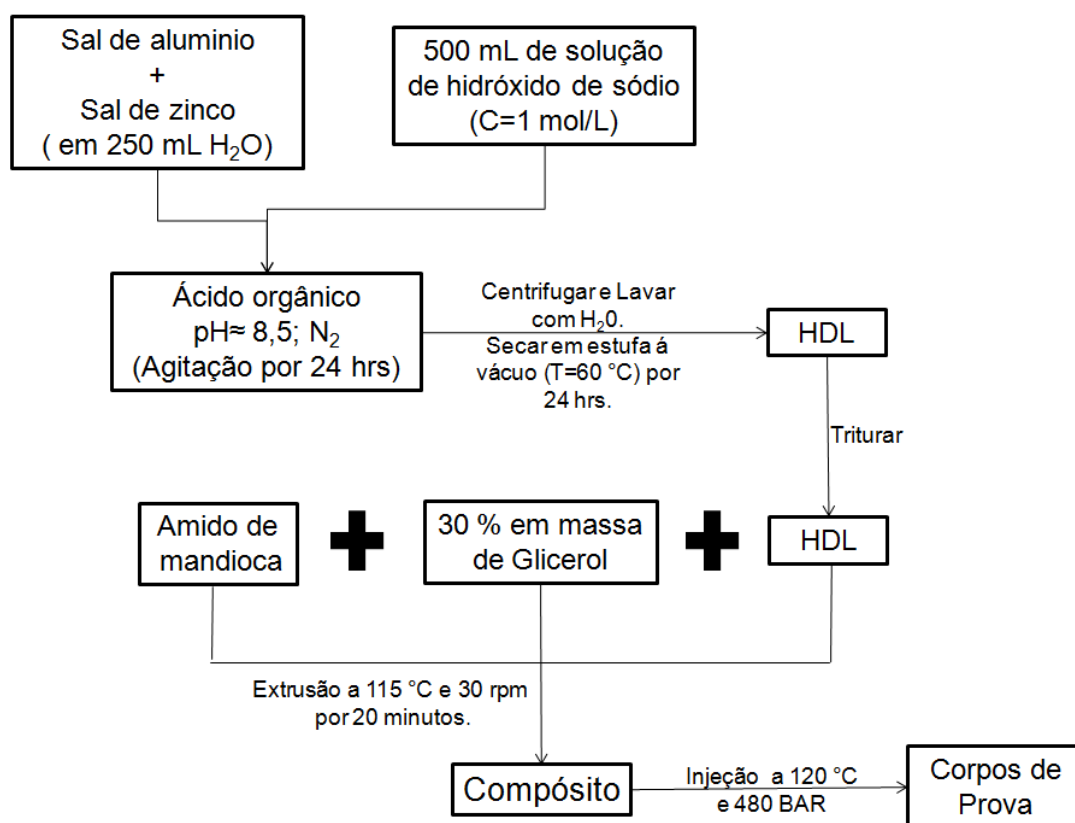


FIGURA 5 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ROTA SINTÉTICA DESTE TRABALHO.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram estudados ânions derivados de 4 ácidos carboxílicos como contra íon nas sínteses de diferentes hidróxidos duplos lamelares. Os ácidos selecionados foram o ácido salicílico, o ácido cítrico, o ácido múxico e o ácido glucônico que originam como ânions o salicilato, citrato, mucicato e gluconato, respectivamente. As estruturas dos ânions gerados por estes ácidos são mostradas na Figura 6 juntamente com o seu tamanho estimado com o auxílio do programa computacional Hyperchem®:

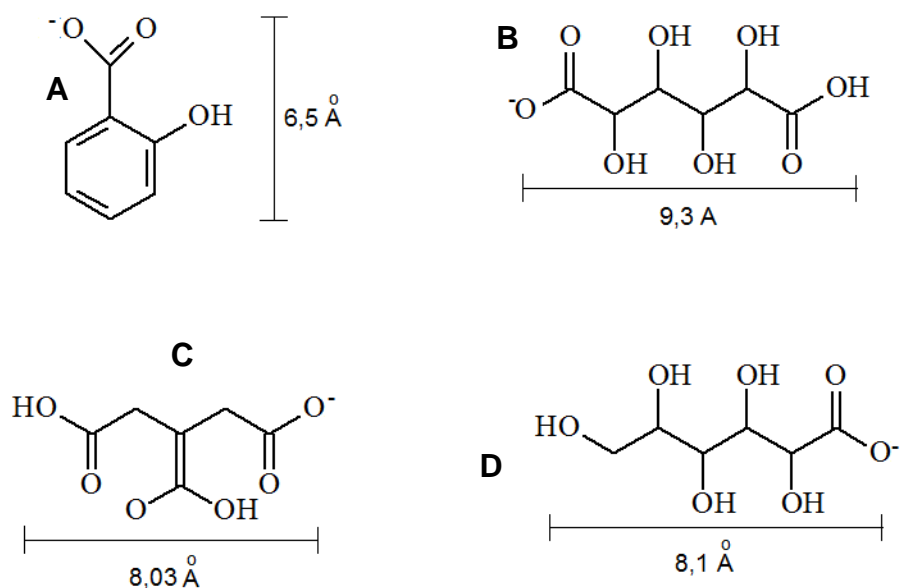


FIGURA 6 – FÓRMULA ESTRUTURAL DOS ÁCIDOS SALICÍLICO (A), MÚCICO (B), CÍTRICO (C) E GLUCÔNICO (D).

Os ácidos carboxílicos foram selecionados de acordo com sua estrutura visando promover maior interação dos grupamentos hidroxila da amilose e da amilopectina, constituintes da matriz polimérica de amido com as hidroxilas dos ânions que estão no espaço interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares utilizados como agentes de reforço (ROMERO-BASTIDA, 2005).

Os critérios utilizados na escolha dos ânions também foram utilizados na escolha do plastificante e, portanto, optou-se por utilizar o glicerol, que além de ser compatível com a matriz polimérica, apresentou resultados satisfatórios na plastificação do amido em estudos anteriores (DA ROZ, 2006; WOEHL, 2010).

As sínteses dos HDLs foram realizadas variando-se as proporções dos metais  $M^{+2}/M^{+3}$  com a finalidade de estudar a influência da densidade de carga nas lamelas e conseqüentemente a quantidade de pilastras dos ânions hidroxilados intercalados, no processo de delaminação/esfoliação da carga na matriz polimérica polihidroxilada.

## 6.1 COMPOSTOS SINTETIZADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO DIRETA

Dentre todas as sínteses realizadas através do método de co-precipitação direta a formação de precipitado ocorreu apenas quando utilizou-se como ânion o cloreto ou o salicilato. Nas reações com ácido múscico, cítrico ou glucônico não houve a formação de precipitado.

### 6.1.1 Zn<sub>2</sub>Al-Cl, Zn<sub>3</sub>Al-Cl e Zn<sub>4</sub>Al-Cl: Hidróxidos duplo lamelares contendo ânions cloreto (precursores de troca iônica)

Os picos de difração foram indexados baseados num sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m) (LAKRAIMI, 2000; LEROUX, 2001), uma vez que é frequente na literatura o uso deste grupo espacial para os sistemas de HDLs. Observa-se que os compostos obtidos apresentam uma estrutura lamelar devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (00l). Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 30° de 2θ (graus) na qual é possível observar a presença dos picos 003 e 006.

A distância basal dos compostos foi calculada a partir da Lei de Bragg na qual  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , onde  $\lambda$  é a radiação da fonte utilizada, neste caso, o Cobre com valor igual a 1,5418 Å. Os HDLs-Cl sintetizados seguiram o padrão de difração característico de compostos lamelares da família dos HDLs e são mostrados na Figura 7. A distância basal dos HDLs-Cl permaneceu igual a 7,85Å, concordante com a literatura (CAVANI,1991). De um modo geral, a relação molar  $M^{+2}/M^{+3}$ , influenciou pouco na cristalinidade dos materiais obtidos, como pode ser visto pela largura dos picos e também pela presença dos picos 006 e 012 no difratograma das amostras.

A posição do pico 110 na estrutura do HDL nos mostra a distância entre os átomos metálicos na estrutura e é uma evidência experimental direta obtida por DRX, sobre a eficiência da incorporação de alumínio, substituindo os átomos de Mg. Observa-se a partir da Figura 8 que os picos indexados como

110 variam a sua posição, o que está perfeitamente de acordo com o esperado pela incorporação de um elemento de menor raio iônico ( $\text{Al}^{+3} = 0,57\text{\AA}$ ) na posição do elemento de maior raio iônico ( $\text{Mg}^{+2} = 0,78\text{\AA}$ ). Quando a relação Zn/Al varia de 2, para 3 e 4, a distância entre átomos varia de  $3,101\text{\AA}$  para  $3,091\text{\AA}$  e  $3,074\text{\AA}$ , respectivamente.

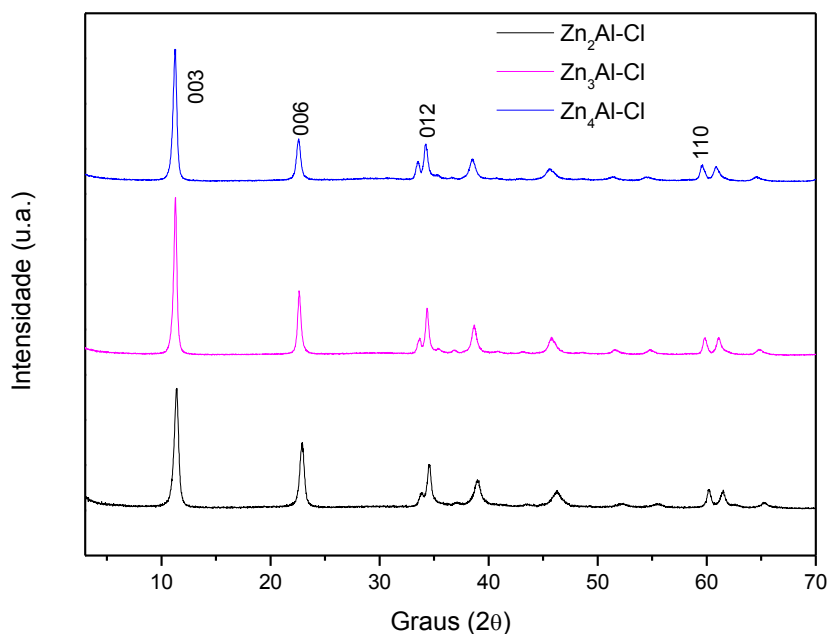


FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Al-Cl}$  E  $\text{Zn}_4\text{Al-Cl}$ .

Analisando os espectros de infravermelho dos HDLs-Cl (Figura 9) observa-se que há a presença de uma banda na região de  $3447\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial dos grupamentos  $\text{OH}^-$  presentes nas superfícies das lamelas e às vibrações de moléculas de água presentes no material. A banda na região de  $1624\text{ cm}^{-1}$  é associada à deformação angular das moléculas de água. As bandas presentes na região de  $600\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos modos de vibração das redes das lamelas M-O-H e O-M-O (MARANGONI, 2009). O pico na região de  $1364\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de traços de íons  $\text{CO}_3^{2-}$  adsorvido ou intercalado no material. Isto pode ser associado a três fatores: a má vedação do sistema ou a falta de um sistema apropriado para promover a

descarbonatação da água utilizada ou ainda a incorporação do carbonato durante o processo de secagem e armazenamento das amostras.

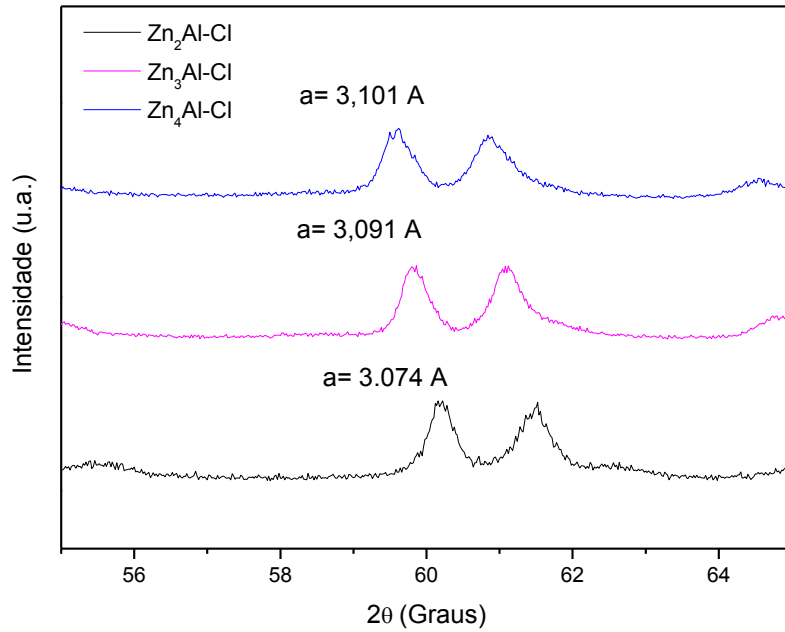


FIGURA 8 – EXPANSÃO DA FIGURA 7.

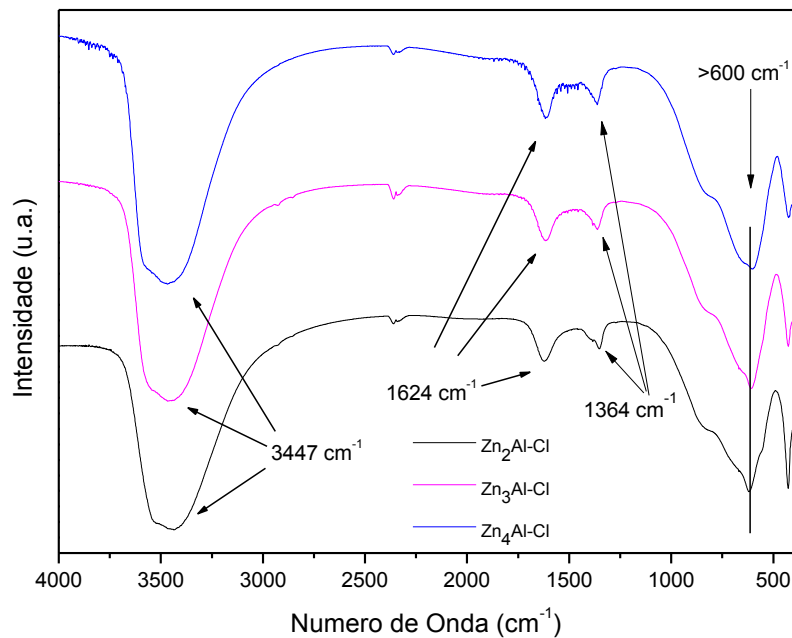


FIGURA 9 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS ZN<sub>2</sub>AL-CL, ZN<sub>3</sub>AL-CL E ZN<sub>4</sub>AL-CL.

### 6.1.2 Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) e Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c): Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn/Al na proporção (2:1) contendo ânions salicilato

Analisando os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares de Zn/Al (2:1) contendo ânions salicilato intercalados, Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) e Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c), na Figura 10, pode-se observar que os HDLs sintetizados apresentam um padrão de difração característico deste tipo de material. A indexação dos picos foi realizada a partir de um sistema de célula unitária hexagonal com simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3m (DE ROY, 1998). Com relação à cristalinidade dos materiais nota-se que o Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c) apresenta estrutura mais cristalina uma vez que é possível visualizar uma sequência de picos basais que indica um empilhamento mais ordenado, o que não ocorre para o Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a). Este fator está relacionado à concentração da solução de sais que foi utilizada em cada síntese, visto que a solução de sais utilizada na síntese do Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) era menos concentrada do que a do Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c), dificultando o processo de cristalização da fase desejada.

Os valores de distância basal obtidos foram de 16,93Å (2θ=5,22) para o Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) e de 16,30Å (2θ=21,68) para o Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c). Não houve a possibilidade de cálculo do parâmetro de rede “a” da estrutura, pelo acoplamento dos picos de difração indexados como 110 e 113, na região de 60°.

O difratograma de raios-X também nos permitiu calcular o tamanho do cristalito ao longo da direção basal utilizando a Equação de Scherrer (VIEIRA, 2009):

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B}$$

Na qual, t é o tamanho médio do cristalito (Å), λ é o comprimento de onda dos raios-X (1,5418 Å), neste caso referente à radiação do cobre, B trata-se do alargamento dos picos (Å), é obtido a partir da largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade, e θ<sub>B</sub> é o ângulo referente, também, ao pico de difração de maior intensidade.



Então realizados os cálculos necessários os valores de  $t$  obtidos para os HDLs foram de aproximadamente 28 Å para Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) e de 96 Å para Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c). Essa diferença já era esperada uma vez que o composto Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) trata-se de uma fase mais amorfa e portanto possui um valor maior com relação ao parâmetro B que esta relacionado à largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade. Ainda com relação aos valores podemos afirmar que as partículas apresentam dimensões nanométricas uma vez que o limite máximo para a utilização do termo é de até 100 nm e os valores obtidos foram de 2,8 nm e 9,6 nm para Zn<sub>2</sub>Al-Sal(a) e Zn<sub>2</sub>Al-Sal(c), respectivamente.

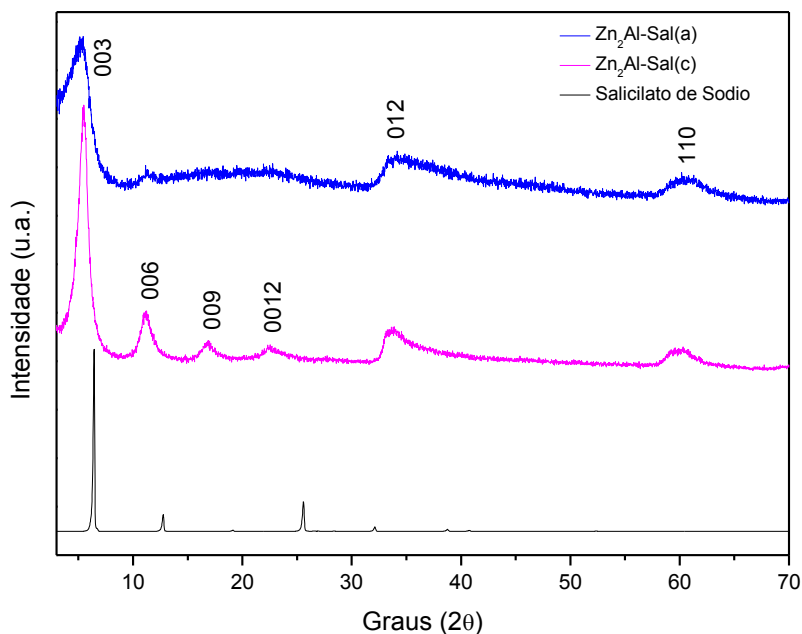


FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS ZN<sub>2</sub>AL-SAL(A), ZN<sub>2</sub>AL-SAL(C) E SALICILATO DE SÓDIO.

Com o auxílio do programa Hyperchem pôde-se estimar o tamanho do ânion salicilato ao longo do seu maior eixo (6,5 Å), esta intercalação é mostrada na Figura 10 e é consistente com a intercalação desse íon na forma de dupla camada. Os valores teóricos da distância basal (6,5 x 2 = 13Å + espessura da lamela de 4,8 Å = 17,8Å) são levemente maiores do que os valores obtidos de 16,98Å, o que evidencia que os íons estão arranjados de forma interdigitalizada, como mostrado na Figura 11. Moléculas de água que

hidratam a cabeça do íon intercalado, não foram incorporadas para facilitar a visualização.

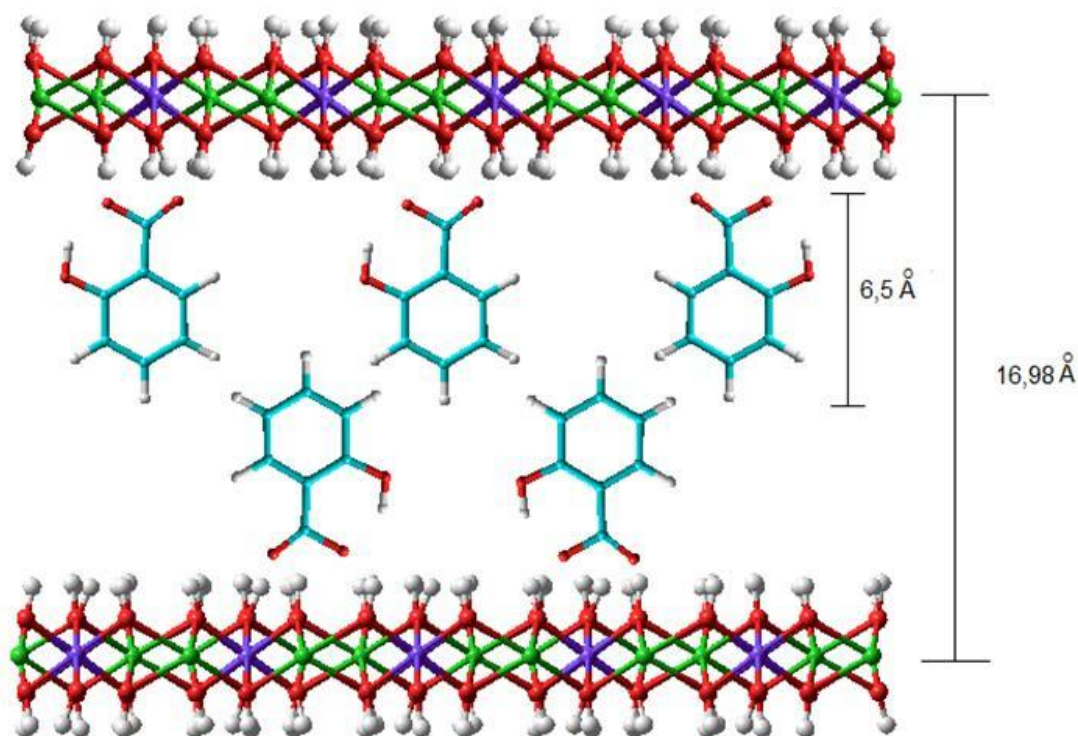


FIGURA 11 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA INTERCALAÇÃO DO ÂNION SALICILATO ENTRE AS LAMELAS DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE Zn/Al (2:1).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos  $Zn_2Al$ -Sal(a) e  $Zn_2Al$ -Sal(c) (Figura 12), também apresentam uma banda na região de  $3446\text{ cm}^{-1}$  característica de grupamentos  $OH^-$  presentes nas lamelas do composto. As bandas na região de  $600$  a  $750\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a deformações angulares C-H dos anéis aromáticos. A banda em  $1383\text{ cm}^{-1}$  caracteriza a vibração simétrica relativa aos grupamentos  $-COO^-$  presentes no salicilato ou ainda a presença de grupamentos  $-NO_3$ . As bandas na região de  $1612\text{ cm}^{-1}$  podem ser relacionadas à vibração assimétrica do carboxilato ou a vibração das ligações C-C e C=C dos anéis aromáticos. Estes fatores evidenciam a presença do salicilato no composto sintetizado.

Para verificar se os HDLs foram sintetizados nas proporções corretas realizaram-se medidas de análise térmica nos materiais e as curvas são mostradas nas Figuras 13 e 14.

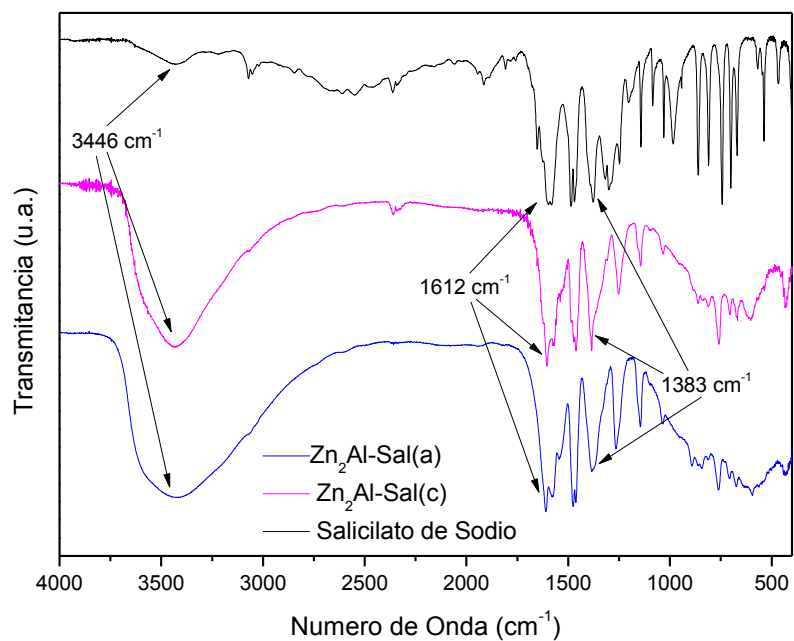


FIGURA 12 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $Zn_2Al-Sal_{(A)}$ ,  $Zn_2Al-Sal_{(C)}$  E SALICILATO DE SÓDIO.

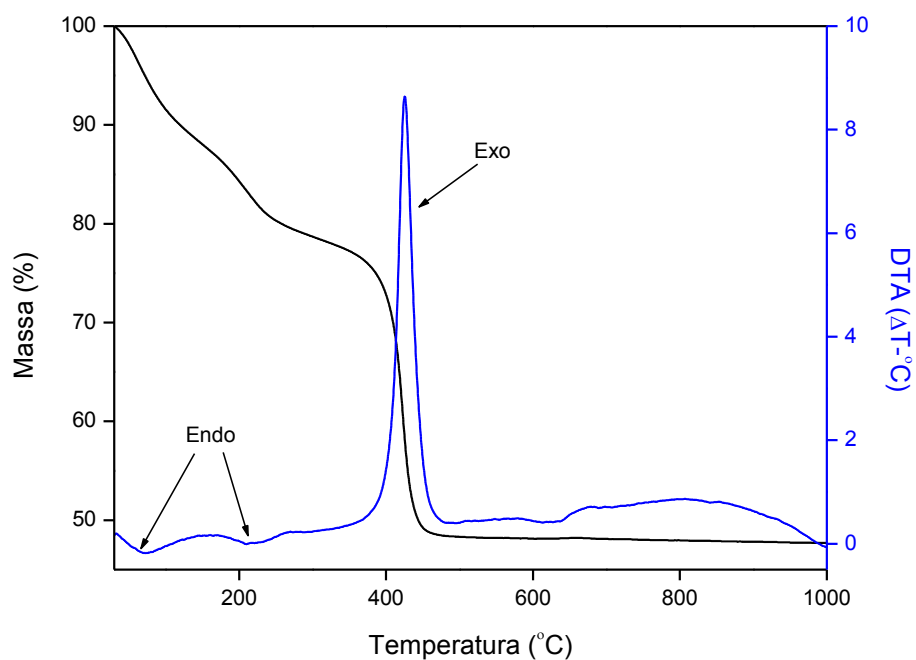


FIGURA 13 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO  $Zn_2Al-Sal_{(A)}$ .

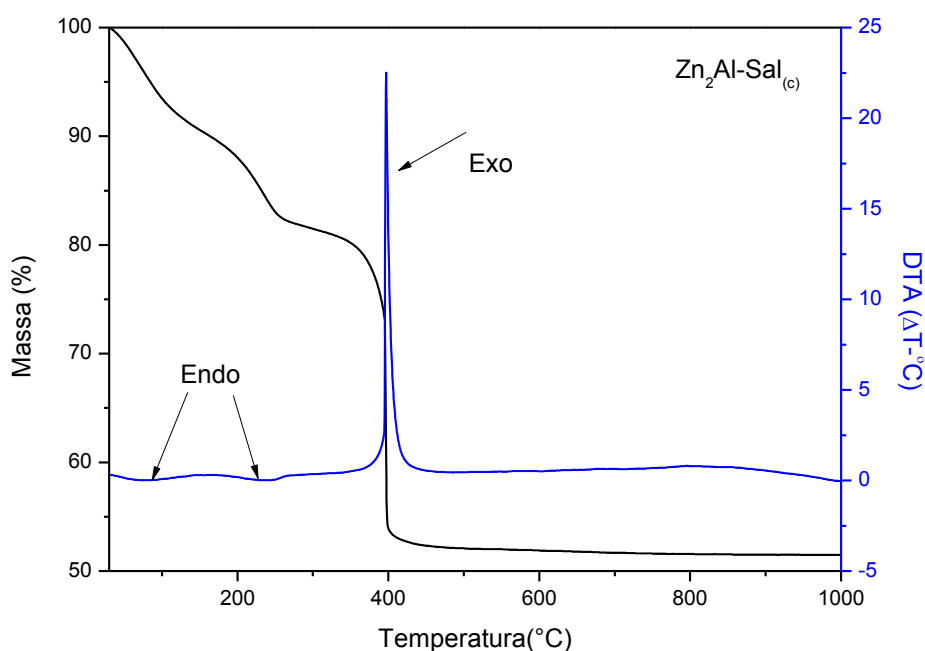


FIGURA 14 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO  $Zn_2Al-Sal(c)$ .

As curvas de análise térmica dos compostos  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_2Al-Sal(c)$  mostram três eventos principais, o primeiro evento corresponde à perda de água fisissorvida ( $T= 100^{\circ}C$ ) e equivale a uma perda de 8,15% para o  $Zn_2Al-Sal(a)$  e de 6,37% para o  $Zn_2Al-Sal(c)$ ; o segundo evento refere-se à perda de água estrutural ( $T= 250^{\circ}C$ ) e corresponde a perdas de 11,74% para o  $Zn_2Al-Sal(a)$  e de 11,28% para o  $Zn_2Al-Sal(c)$ ; e terceiro referente à queima de matéria orgânica e desidroxilação da matriz ( $T= 425^{\circ}C$ ) 31,81% para o  $Zn_2Al-Sal(a)$  e de 30,15% para  $Zn_2Al-Sal(c)$ , resultando em uma mistura de óxido de zinco e dióxido de alumínio corresponde a 48,30% para o  $Zn_2Al-Sal(a)$  e de 52,20% para o  $Zn_2Al-Sal(c)$ . A partir destes eventos térmicos, pôde-se estimar as fórmulas de cada composto, sendo essas:  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,203}(CO_3)_{0,064} \cdot 1,63 H_2O$  para o  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,15}(CO_3)_{0,09} \cdot 1,34 H_2O$  para o  $Zn_2Al-Sal(c)$ .

Com a finalidade de ratificar a presença dos elementos na estrutura do composto lamelar as amostras foram analisadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os espectros dos sólidos  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_2Al-Sal(c)$  são mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente:

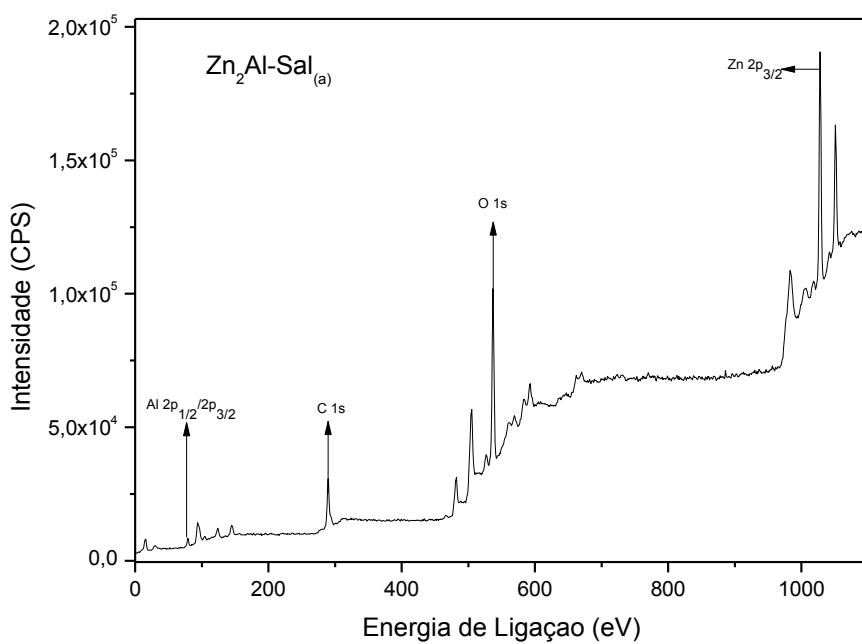


FIGURA 15 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO Zn<sub>2</sub>Al-SAL(A).

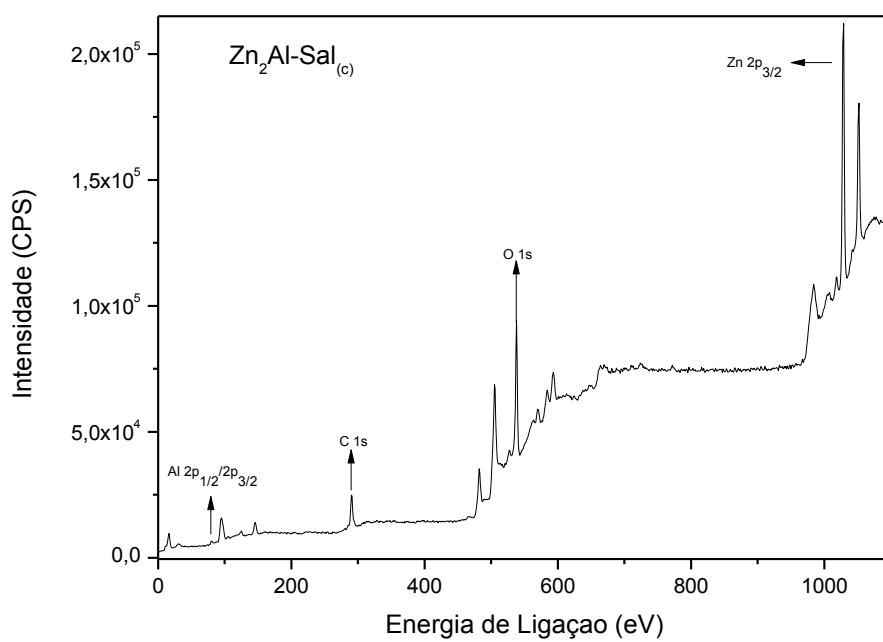


FIGURA 16 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO Zn<sub>2</sub>Al-SAL(C).

Os elementos analisados foram C, O, Al e Zn. Por tratar-se de uma técnica de superfície e do baixo limite de detecção para o alumínio, a medida foi utilizada de forma qualitativa, ou seja, apenas para verificar a presença de tais elementos na amostra e ausência de contaminantes. A presença de alumínio na amostra é confirmada através do pico em 76 eV, assim como a presença de carbono, oxigênio e zinco pelos picos em 282 eV, 536 eV e 1028 eV, respectivamente (HANDBOOK OF MONOCHROMATIC XPS SPECTRA).

6.1.3 Zn<sub>3</sub>Al-Sal e Zn<sub>4</sub>Al-Sal: Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn/Al nas proporções (3:1) e (4:1), respectivamente, contendo ânions Salicilato.

O mesmo tipo de análise pode ser feito para Zn<sub>3</sub>Al-Sal e Zn<sub>4</sub>Al-Sal. A partir do difratograma de raios X, Figura 17, observa-se a formação de um composto de estrutura lamelar com planos de difração correspondentes a de Hidróxidos Duplos Lamelares e com espaçamento basal de 16,12 Å e 16,57 Å para Zn<sub>3</sub>Al-Sal e Zn<sub>4</sub>Al-Sal, respectivamente, evidenciando a intercalação do ânion salicilato. O padrão de difração também é mantido e uma baixa cristalinidade é obtida em ambos os compostos. Não houve a possibilidade de cálculo do parâmetro de rede "a" da estrutura, pelo acoplamento dos picos na região de 60°.

Calculou-se, com o auxílio da equação de Scherrer (VIEIRA, 2009), os tamanhos aproximados dos cristalitos e os valores encontrados foram de 80 Å e de 85 Å para Zn<sub>3</sub>Al-Sal e Zn<sub>4</sub>Al-Sal, respectivamente. Este valores permitem afirmar que ambos HDLs apresentam partículas de dimensões nanométricas (8,0 e 8,5 nm).

Assim como nos HDLs analisados anteriormente, os HDLs Zn<sub>3</sub>Al-Sal e Zn<sub>4</sub>Al-Sal apresentam uma banda intensa na região de 3455 cm<sup>-1</sup> relativa aos grupamentos OH<sup>-</sup> presentes nas lamelas dos compostos. Bandas referentes à vibração simétrica do grupamento -COO<sup>-</sup> ou -NO<sub>3</sub> continuam presentes na região de 1385 cm<sup>-1</sup>, assim como as bandas na região de 1604 cm<sup>-1</sup> referentes a ligações C-C e C=C dos anéis aromáticos ou da vibração assimétrica do grupamento carboxilato (Figura 18).

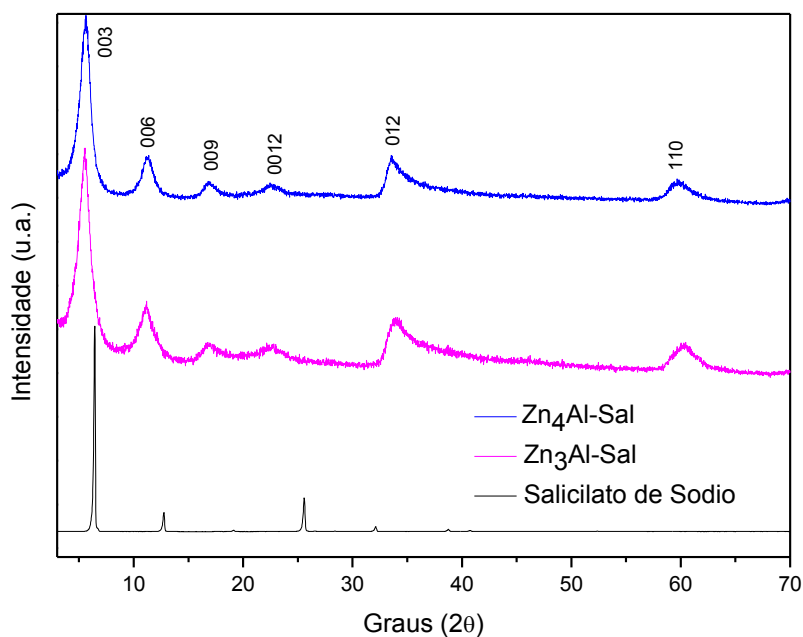


FIGURA 17 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS  $Zn_3Al-Sal$ ,  $Zn_4Al-Sal$  E SALICILATO DE SÓDIO.

Os HDLs,  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_4Al-Sal$ , apresentam o mesmo perfil quando analisados por TGA/DTA que os HDLs  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_2Al-Sal(c)$ . Os materiais apesem dois eventos endotérmicos relativos à perda de água fisissorvida ( $T= 140$  e  $180$  °C) correspondendo a uma perda de 9,32% da massa de  $Zn_3Al-Sal$  e 10,76% da massa de  $Zn_4Al-Sal$ , e a perda de água estrutural ( $T= 287$  e  $330$  °C) correspondendo a uma perda de massa 10,21% para o  $Zn_3Al-Sal$  e 8,89% para o  $Zn_4Al-Sal$ . Ambos apresentam eventos exotérmicos na temperatura de 425 °C relativa à queima do material orgânico, o que corresponde a perdas de massa de 28,16% no  $Zn_3Al-Sal$  e 14,56% no  $Zn_4Al-Sal$ , respectivamente. O resultado desta queima gera apenas os óxidos de zinco e alumínio que correspondem a 52,31% da massa do  $Zn_3Al-Sal$  e de 65,79% para no  $Zn_4Al-Sal$ . Através desta análise conclui-se que as fórmulas  $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,17}(CO_3)_{0,04} \cdot 1,45 H_2O$  para  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,18}(CO_3)_{0,01} \cdot 1,4 H_2O$  para o HDL  $Zn_4Al-Sal$ . As curvas da análise térmica são mostradas nas Figuras 19 e 20.

Os HDLs,  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_4Al-Sal$ , apresentam o mesmo perfil quando analisados por TGA/DTA que os HDLs  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_2Al-Sal(c)$ . Os materiais apresetem dois eventos endotérmicos relativos à perda de água fisissorvida ( $T= 140$  e  $180$  °C) correspondendo a uma perda de 9,32% da massa de  $Zn_3Al-Sal$  e 10,76% da massa de  $Zn_4Al-Sal$ , e a perda de água estrutural ( $T= 287$  e  $330$  °C) correspondendo a uma perda de massa 10,21% para o  $Zn_3Al-Sal$  e 8,89% para o  $Zn_4Al-Sal$ . Ambos apresentam eventos exotérmicos na temperatura de 425 °C relativa à queima do material orgânico, o que corresponde a perdas de massa de 28,16% no  $Zn_3Al-Sal$  e 14,56% no  $Zn_4Al-Sal$ , respectivamente. O resultado desta queima gera apenas os óxidos de zinco e alumínio que correspondem a 52,31% da massa do  $Zn_3Al-Sal$  e de 65,79% para no  $Zn_4Al-Sal$ . Através desta análise conclui-se que as fórmulas  $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,17}(CO_3)_{0,04} \cdot 1,45 H_2O$  para  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_7H_5O_3)_{0,18}(CO_3)_{0,01} \cdot 1,4 H_2O$  para o HDL  $Zn_4Al-Sal$ . As curvas da análise térmica são mostradas nas Figuras 19 e 20.

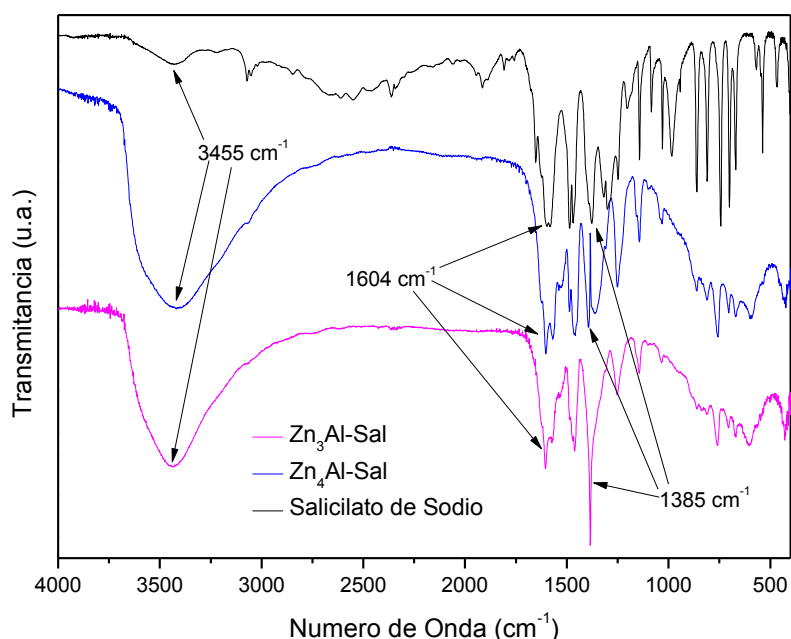


FIGURA 18 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $Zn_3Al-Sal$ ,  $Zn_4Al-Sal$  E SALICILATO DE SÓDIO.



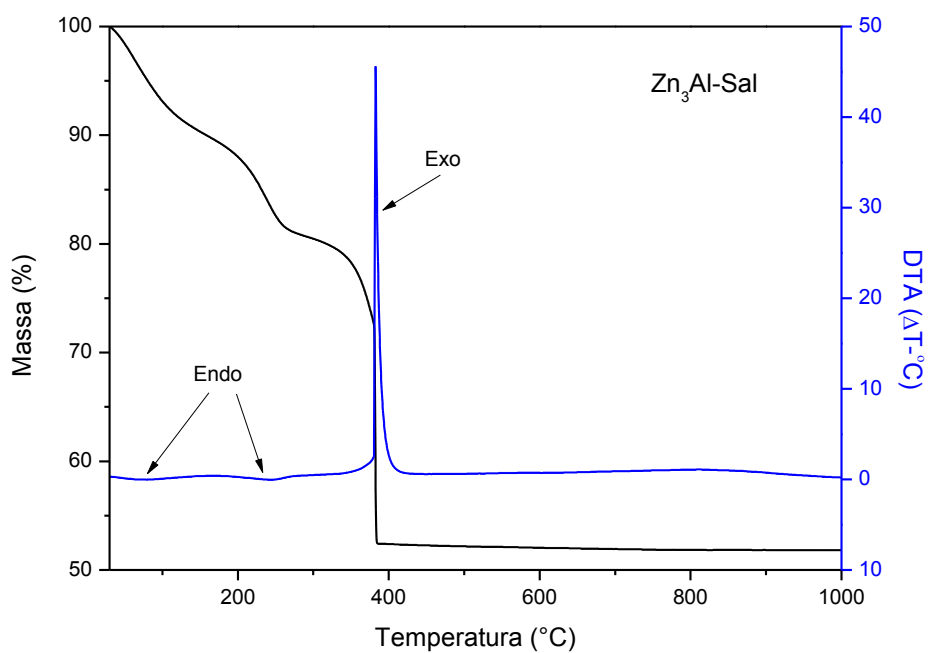


FIGURA 19 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO  $Zn_3Al-Sal$ .

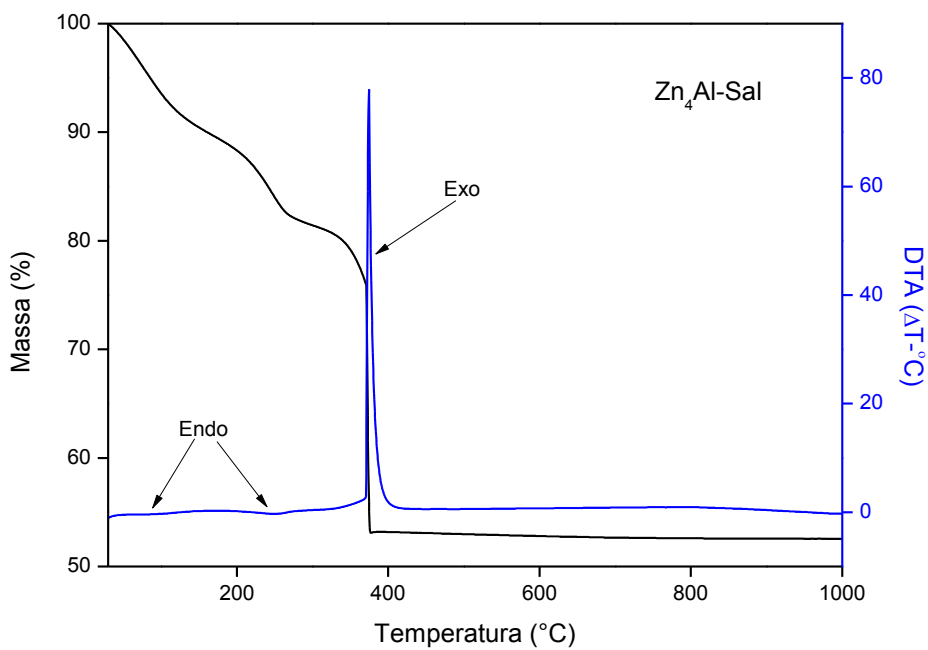


FIGURA 20 – CURVA DE TGA/DTA DO SÓLIDO  $Zn_4Al-Sal$ .

Análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas nas amostras e os elementos carbono, oxigênio e zinco foram detectados pela presença dos picos em 282 eV, 536 eV e 1028 eV, respectivamente. Os espectros são mostrados nas figuras 21 e 22.

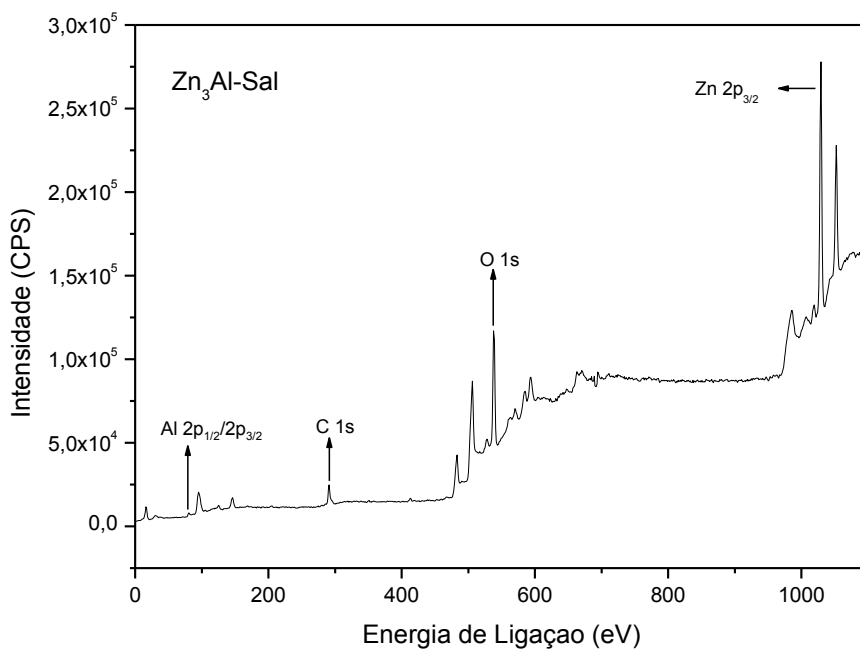


FIGURA 21 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO Zn<sub>3</sub>Al-SAL.

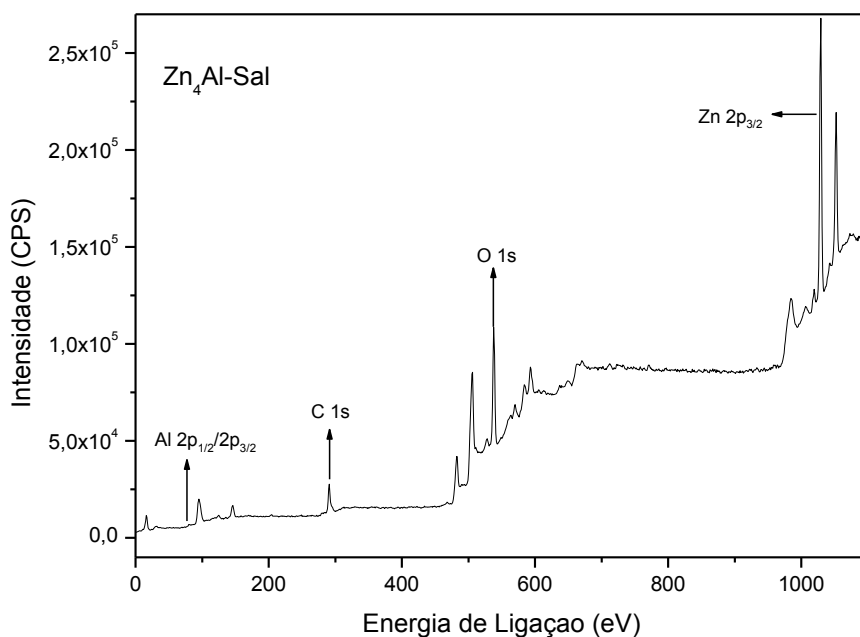


FIGURA 22 – ESPECTRO DE XPS DO SÓLIDO Zn<sub>4</sub>Al-SAL.

## 6.2 COMPOSTOS SINTETIZADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE TROCA IÔNICA

### 6.2.1 Hidróxido Duplo Lamelar de Zn/Al contendo ânions Mucicato

Analisando-se os difratogramas de raios X do precursor ( $Zn_2Al-Cl$ ), do composto sintetizado e do ácido múcico, nota-se que a troca iônica não ocorreu uma vez que a distância basal foi mantida em torno de 7,86 Å. Outro indicio de que a troca não ocorreu é a presença de picos semelhantes aos do ácido múcico superpostos a um novo composto, provavelmente ao mucicato de sódio, embora esse material devesse ter sido removido pelo processo de lavagem. Há uma pequena diferença entre os ângulos do  $Zn_2Al-Muc(TI)$  e do  $Zn_2Al-Cl$  pode estar relacionada à má acomodação da amostra durante a análise.

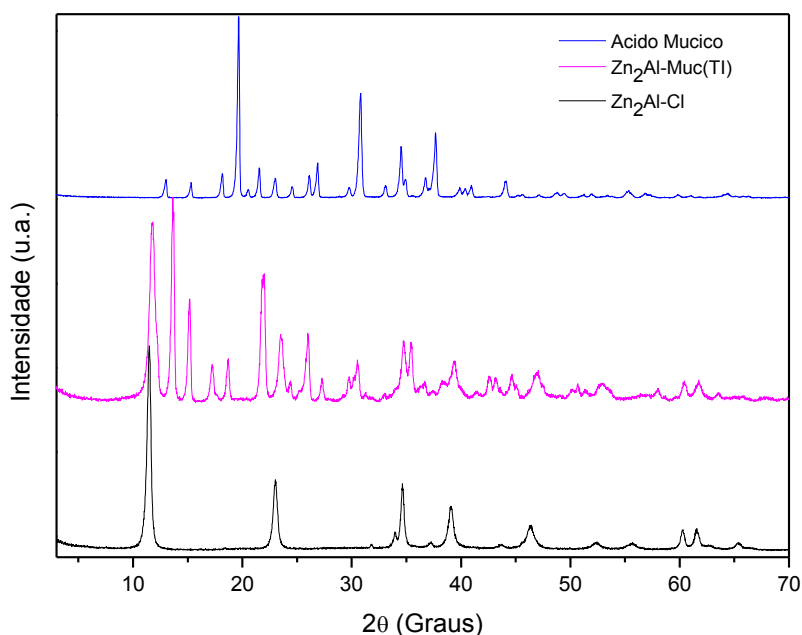


FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO  $Zn_2Al-Muc(TI)$ ,  $Zn_2Al-Cl$  E ÁCIDO MÚCICO.

A análise de infravermelho mostra uma banda larga na região de 3500  $cm^{-1}$  que pode ser relacionada aos grupamentos hidroxila das lamelas e um ombro na região de 3000  $cm^{-1}$  referente às hidroxilas livres dos ânions

mucicato. Há a convergência da banda de estiramento assimétrico na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que aparece no ácido, com a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  presente no precursor referente à água livre presentes no  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$  resultando em uma banda mais larga na mesma região. A presença das bandas relativas ao ânion mucicato evidenciam a adsorção do ânion no composto (Figura 24).

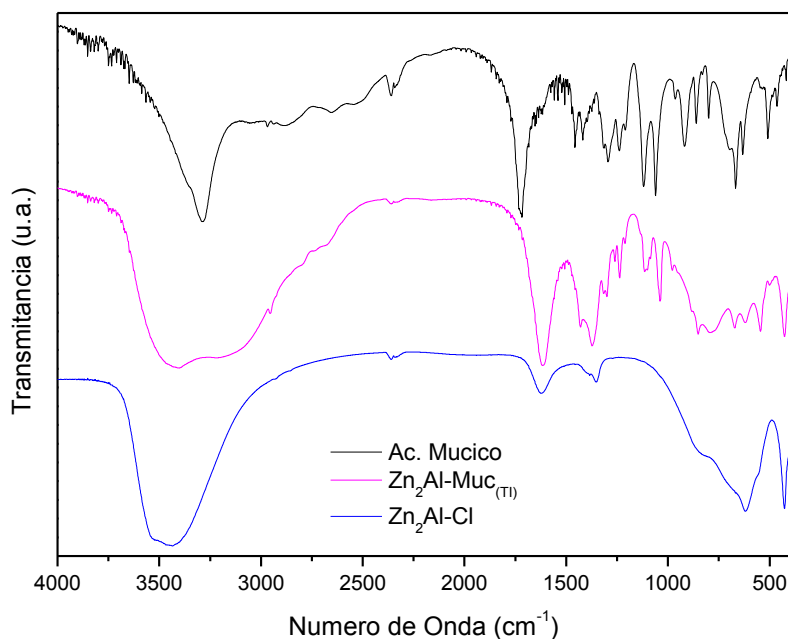


FIGURA 24 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $\text{Zn}_2\text{Al-Muc(TI)}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$  E ÁCIDO MÚCICO.

Assim como no  $\text{Zn}_2\text{Al-Muc(TI)}$  analisando o difratograma de raios X do  $\text{Zn}_3\text{Al-Muc(TI)}$ , Figura 25, pode-se observar a presença de picos do ânion mucicato, porém sem aumento da distância basal. O que indica, novamente, a adsorção do mesmo às lamelas do composto ou formação do mucicato de sódio, como descrito anteriormente na figura 23. Os espectros de infravermelho do composto  $\text{Zn}_3\text{Al-Muc(TI)}$  mostraram bandas referentes ao mucicato e também do HDL precursor  $\text{Zn}_3\text{Al-Cl}$  (Figura 26), assim como ocorreu com relação ao  $\text{Zn}_2\text{Al-Muc(TI)}$ .

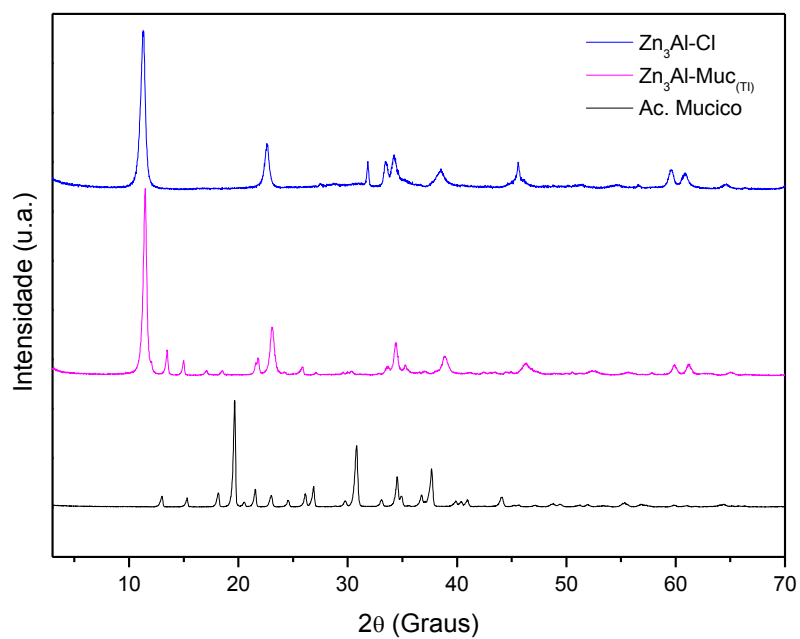


FIGURA 25 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS SÓLIDOS  $Zn_3Al-Cl$ ,  $Zn_3Al-Muc(TI)$  E DO ÁCIDO MÚCICO.

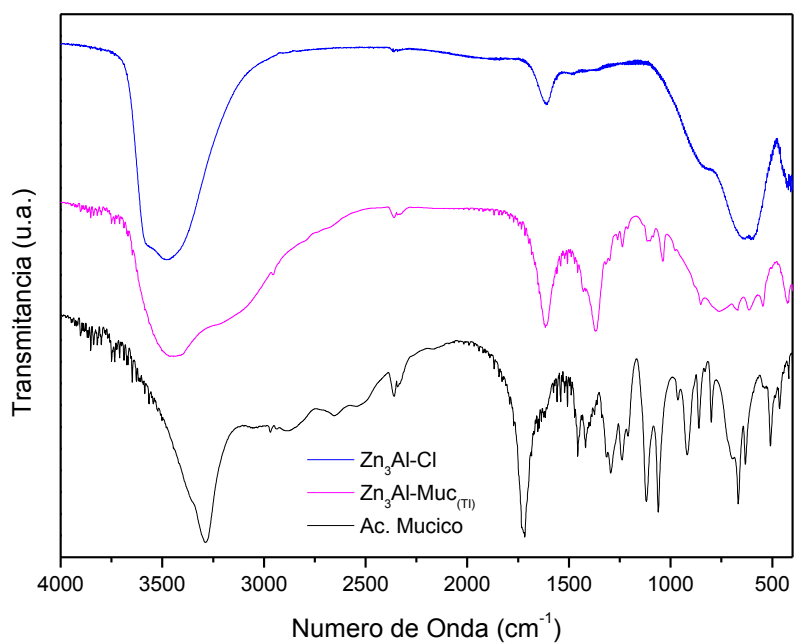


FIGURA 26 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $Zn_3Al-Cl$ ,  $Zn_3Al-Muc(TI)$ , E DO ÁCIDO MÚCICO.

## 6.2.2 Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn/Al contendo ânions Citrato

A Figura 27 mostra os difratogramas de raios X dos HDLs  $Zn_2Al-Cit(TI)$ . Vale ressaltar as diferenças entre as amostras:  $Zn_2Al-Cit(TI)1$  permaneceu sob agitação por apenas 2 dias. Já as amostras  $Zn_2Al-Cit(TI) 2, 3$  e  $4$  são reações nas quais variou-se apenas a quantidade de ácido a ser desprotonado, sendo essas de 1,0g, 1,5g e 2,0g, respectivamente. Assim, pode-se observar que a intercalação dos ânions citrato ocorre em todos os compostos e resulta em um espaçamento basal de aproximadamente 12,05 Å. Porém nota-se que há a presença de picos largos e que ocorrem em ambos os lados dos picos basais, efeito melhor visualizado no primeiro pico basal. Esses picos são desenvolvidos quando se aumenta o tempo de reação e não podem ser indexados mesmo com tempos elevados de contato. Estudos recentes mostram que a presença desse tipo de evento indica uma fase intermediária do composto na qual o ânion está permeando o interior das lamelas e a intercalação ainda não chegou ao fim (WYPYCH, 2004 - B). A formação desta fase intermediária pode estar relacionada ao tempo de reação, ou a concentração de ânion presente no meio reacional, o que dificulta a acomodação dos ânions e das lamelas de forma ordenada.

Nos espectros de infravermelho dos  $Zn_2Al-Cit(TI)$ , a quantidade de ânion citrato intercalados é tão pequena que só é possível observar a presença das bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e a presença de pequenas bandas na região inferior a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que podem ser associadas a deformações angulares C-H da cadeia carbônica, Figura 28.

Nos compostos sintetizados utilizando-se como precursor o  $Zn_3Al-Cl$ , nota-se, Figura 29, que o mesmo fenômeno da formação de picos intermediários foi observada e que, portanto, a troca iônica não ocorreu de forma efetiva. A distância basal dos compostos ficou em 12,20 Å, semelhante à encontrada anteriormente. Lembrando que a reação referente ao composto  $Zn_3Al-Cit(TI)1$ , foi a reação teste na qual foram utilizadas 1,0g do precursor e 2g de ácido cítrico, permanecendo sob 7 dias de agitação.

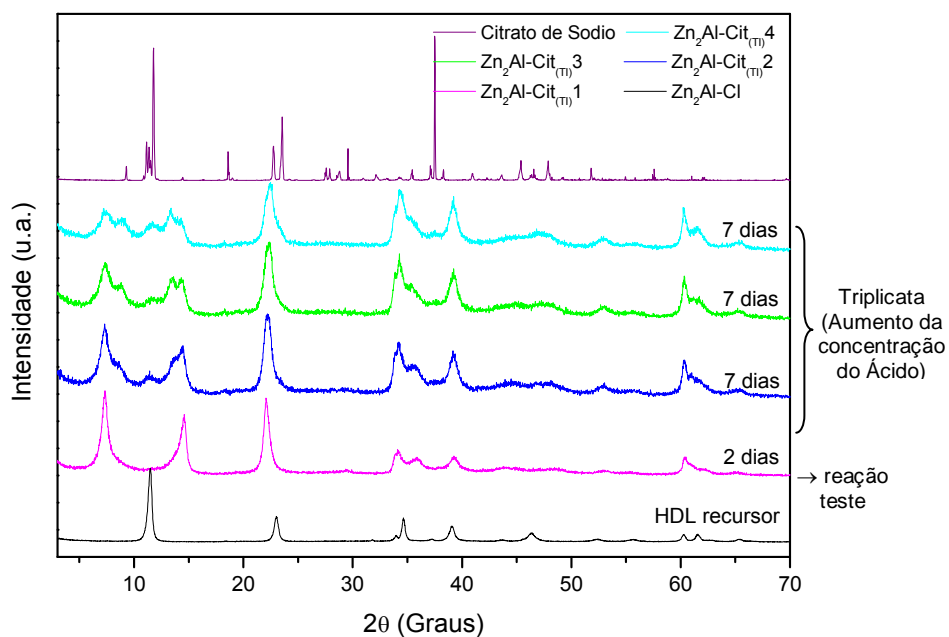


FIGURA 27 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO  $Zn_2Al-Cl$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)1$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)2$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)3$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)4$  E DO CITRATO DE SÓDIO.

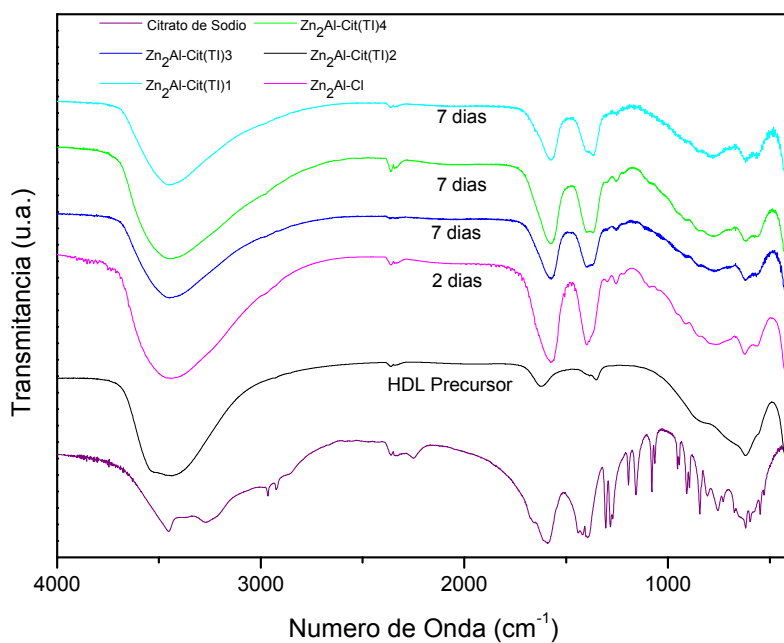


FIGURA 28 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $Zn_2Al-Cl$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)1$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)2$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)3$ ,  $Zn_2Al-Cit(TI)4$  E DO CITRATO DE SÓDIO.

A partir dos resultados da reação 1, fez-se então uma triplicata optando-se por manter o tempo de 7 dias, a quantidade de precursor, o pH e variar

apenas a quantidade do precursor em 2,0g, 4,0g e 6,0g. As amostras foram chamadas de  $Zn_3Al-Cit(TI)2$ , 3 e 4, respectivamente.

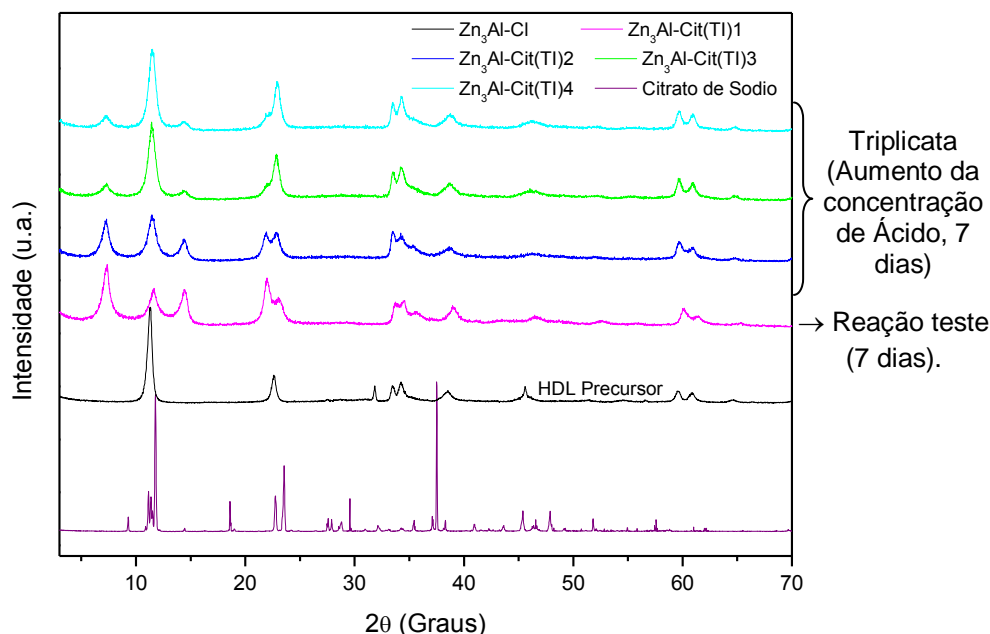


FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO  $Zn_3Al-Cl$ ,  $Zn_3Al-Cit(TI)1$ ,  $Zn_3Al-Cit(TI)2$ ,  $Zn_3Al-Cit(TI)3$ ,  $Zn_3Al-Cit(TI)4$  E DO CITRATO DE SÓDIO.

Assim como para os HDLs do tipo  $Zn_2Al-Cit(TI)$ , nos HDLs  $Zn_3Al-Cit(TI)$ , mesmo variando a concentração de ânions em solução, a quantidade de ânion que conseguiu promover a troca iônica é tão pequena que apenas, novamente, somente foi possível visualizar a presença das bandas assimétrica e simétrica dos grupos carboxilato (Figura 30).

A troca iônica realizada a partir do  $Zn_4Al-Cl$  também não ocorreu de forma integral, visto que se observa no difratograma de raios X (Figura 31) observa-se no HDL  $Zn_4Al-Cit_{(TI)}$  um pico muito pequeno em  $2\theta = 7,22^\circ$  que resultaria em uma distância basal de 12,25 Å mostrando que houve intercalação, porém há predominância do pico em  $2\theta = 11,30^\circ$  que resulta em uma distância basal de 7,83 Å que é a distância basal esperada quando se há ânions cloreto intercalados.



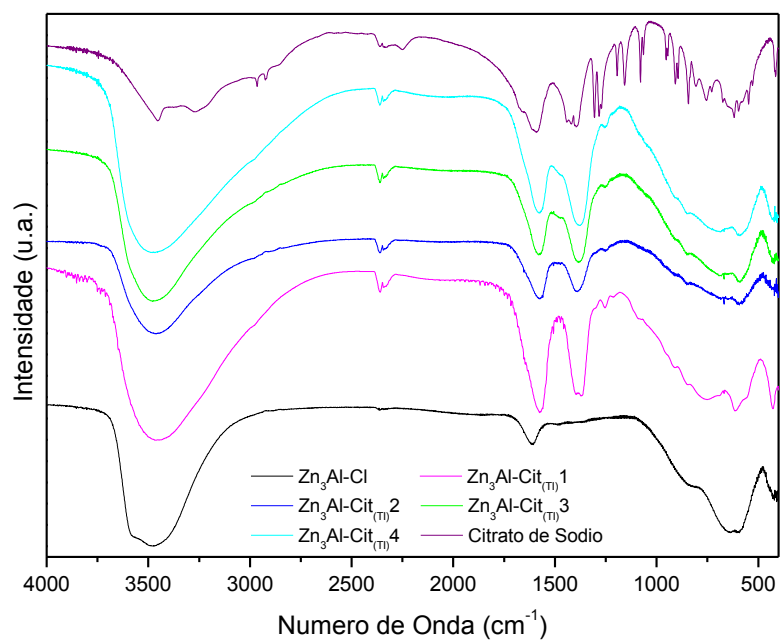


FIGURA 30 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SÓLIDOS  $Zn_3Al-Cl$ ,  $Zn_3Al-CIT(TI)1$ ,  $Zn_3Al-CIT(TI)2$ ,  $Zn_3Al-CIT(TI)3$ ,  $Zn_3Al-CIT(TI)4$  E DO CITRATO DE SÓDIO.

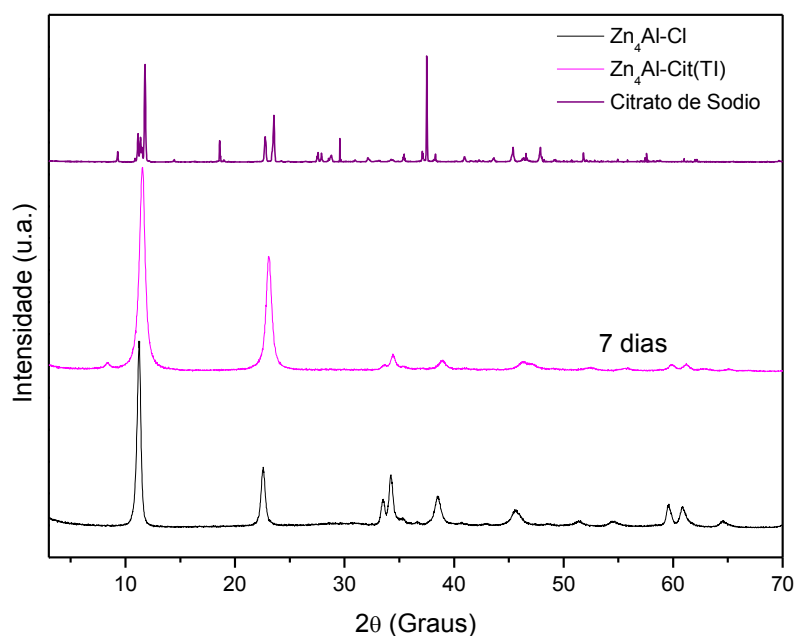


FIGURA 31 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO  $Zn_4Al-Cl$ ,  $Zn_4Al-CIT(TI)$  E DO CITRATO DE SÓDIO.

Vale ressaltar que à medida que há a diminuição de carga positiva na lamela, ou seja, a diminuição de cátions de  $Al^{3+}$  na matriz lamelar há também a diminuição de carga efetiva no composto. Portanto os resultados apresentados são coerentes uma vez que o  $Zn_2Al-Cl$  possui maior quantidade de cátions do metal trivalente que o  $Zn_3Al-Cl$  que, por sua vez, possui maior quantidade de cátions do metal trivalente que o  $Zn_4Al-Cl$ .

### 6.3 NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E HDL

Dentre os HDLs sintetizados e caracterizados acima, somente os HDLs sintetizados através do método de co-precipitação direta contendo ânions salicilato intercalados, portanto,  $Zn_2Al-Sal(a)$ ,  $Zn_2Al-Sal(c)$ ,  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_4Al-Sal$ , foram utilizados na confecção dos corpos de prova. Os demais HDLs não foram utilizados por apresentar misturas de fases ou ainda a ausência da intercalação dos ânions desejados. A matriz polimérica escolhida foi o amido de mandioca e o plastificante utilizado foi o glicerol.

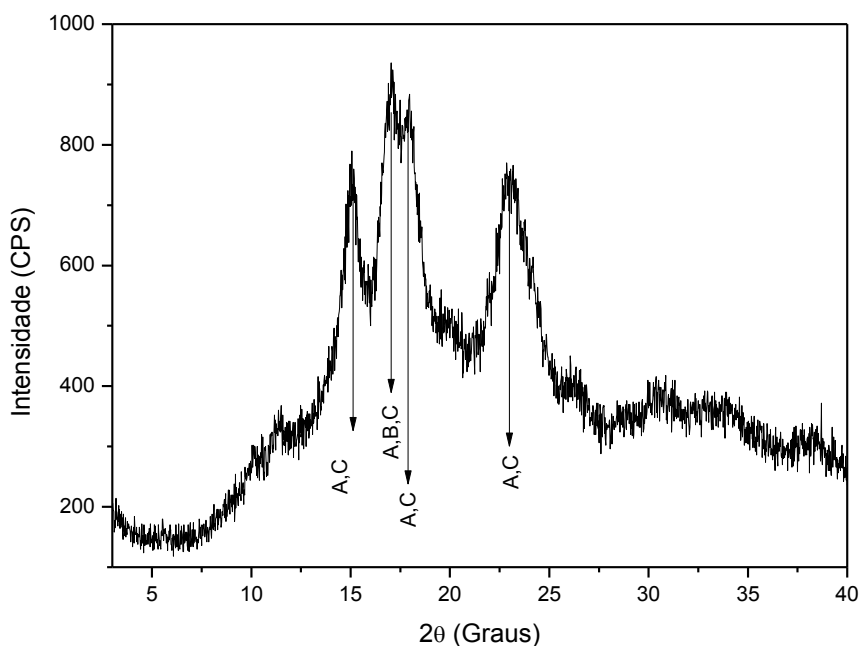
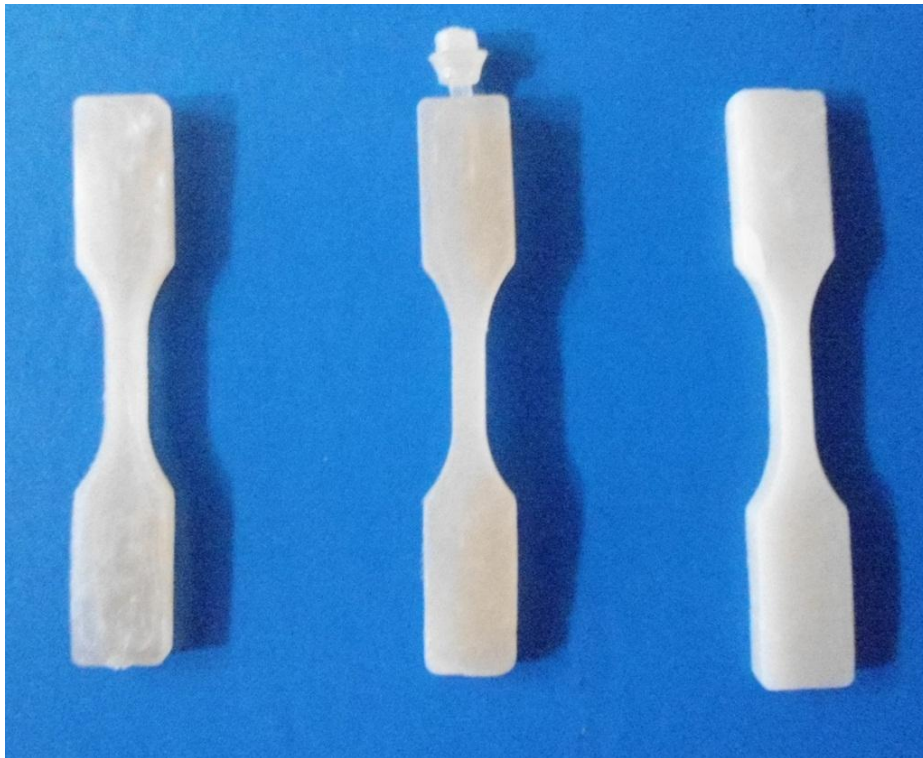


FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO AMIDO DE MANDIOCA EM PÓ.

Assim sendo, na Figura 32, pode-se analisar o difratograma de raios X, do amido utilizado e observar que o mesmo apresenta um padrão de cristalinidade corresponde ao tipo C, pois apresenta picos na região de  $2\theta = 15^\circ$  e  $2\theta = 23^\circ$ , e também há presença de dois picos próximos, lembrando um dubleto mal resolvido, entre  $17^\circ$  e  $18^\circ$ , porém de maior intensidade que os demais, essa maior intensidade no sinal mal resolvido é associada ao aumento da quantidade de amilose no amido. Este tipo de amido é considerado uma transição do amido do tipo A para o tipo B (CHEETHAM, 1998).

A Figura 33 mostra os corpos de prova após a injeção do material.



**FIGURA 33 – IMAGEM FOTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA SINTETIZADOS. TAMANHO DIFERENTE DO REAL.**

#### 6.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA

Analisando os difratogramas de raios X dos corpos de prova confeccionados observa-se que todos os corpos de prova apresentam o

mesmo perfil de difração, nos quais predomina a matriz polimérica, porém com perda de cristalinidade do material, devido a processo de plastificação.

Nos corpos de prova contendo o HDL  $Zn_2Al-Sal(a)$  somente a porcentagem correspondente a 4% apresenta um pico em  $5,23^\circ$  ( $2\theta$ ) que resulta em uma distância basal de  $16,89\text{\AA}$ , semelhante à distância basal do HDL precursor, indicando que o material lamelar não foi esfoliado durante o seu processamento (Figura 34).

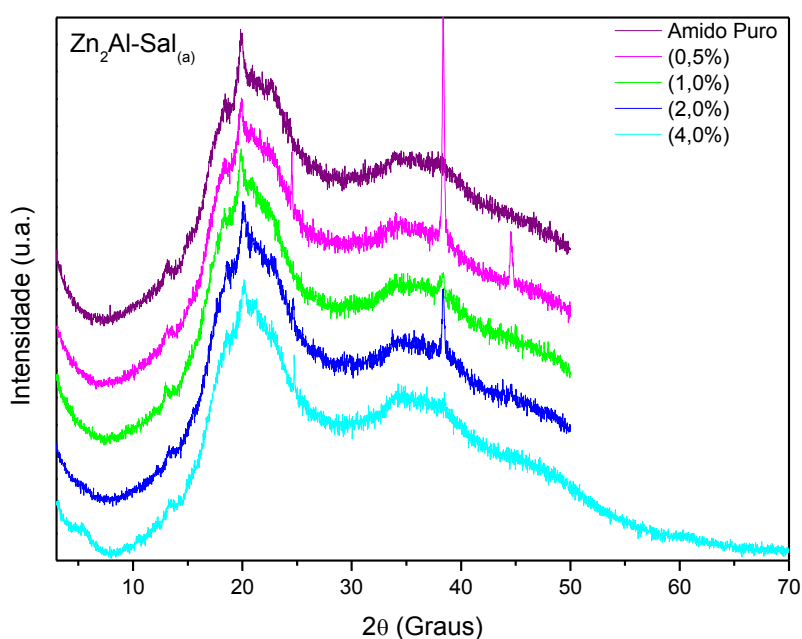


FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL  $Zn_2Al-Sal(A)$ .

Analisando os corpos de prova do HDL  $Zn_2Al-Sal(c)$  (Figura 35), observa-se a presença de picos em  $5,24^\circ$  ( $2\theta$ ) equivalente a uma distância basal de  $16,86\text{\AA}$ , embora seja um valor próximo ao valor obtido para o sólido ( $16,30\text{\AA}$ ), quando se analisa a região em  $60^\circ$  há a presença de um pico mal resolvido que pode ser associado ao pico 110 do HDL mostrando que, neste caso, a delaminação do composto pode ter ocorrido.

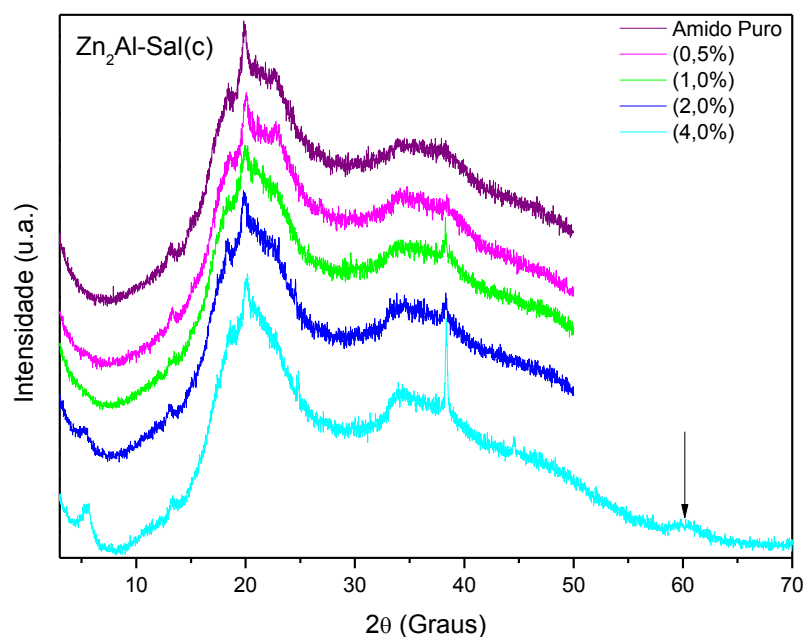


FIGURA 35 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL  $Zn_2Al-Sal(c)$ .

No HDL  $Zn_3Al-Sal$  (Figura 36), nota-se que assim como a amostra com 4,0% do HDL, a amostra com 0,5% apresentou um pico em  $5,24^\circ$ , que corresponde a um espaçamento basal de  $16,86\text{\AA}$ , semelhante ao que ocorreu para o HDL  $Zn_2Al-Sal(c)$ . Já a amostra contendo 2,0% de  $Zn_3Al-Sal$  apresentou um valor diferente ( $5,86^\circ$ ) e correspondente a uma distância basal de  $15,08\text{\AA}$ .

Nas amostras contendo porcentagens de  $Zn_4Al-Sal$  o comportamento foi semelhante aos anteriores. A amostra com 4,0% de carga continuou apresentando um pico em  $5,24^\circ$  e espaçamento basal de  $16,86\text{\AA}$ . Já a amostra contendo 2,0% apresentou um deslocamento ( $2\theta=5,86^\circ$ ) e espaçamento basal de  $15,08\text{\AA}$  (Figura 37).

## 6.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Os resultados das propriedades mecânicas em termos de módulo de Young, tensão de ruptura e alongamento dos filmes e respectivas médias e desvios padrão, correspondente à média entre as amostras testadas para cada composto. Para efeitos de comparação as amostras foram agrupadas da seguinte maneira: grupo (A)  $Zn_2Al-Sal(a)$  e  $Zn_2Al-Sal(c)$ , por apresentarem a

mesma proporção entre metais, e grupo (B)  $Zn_2Al-Sal(c)$ ,  $Zn_3Al-Sal$  e  $Zn_4Al-Sal$ , contendo um HDL de cada proporção entre metais.

Com relação à Tensão de Ruptura dos compostos nota-se que de maneira geral o agente de reforço agiu de maneira negativa quando comparado ao material sem adição de carga, isso se deve, provavelmente, pela baixa interação entre a carga e a fase polimérica. Apenas em alguns casos houve um aumento no valor da tensão máxima suportada. Os resultados são mostrados nas Figuras 38 (A) e (B).

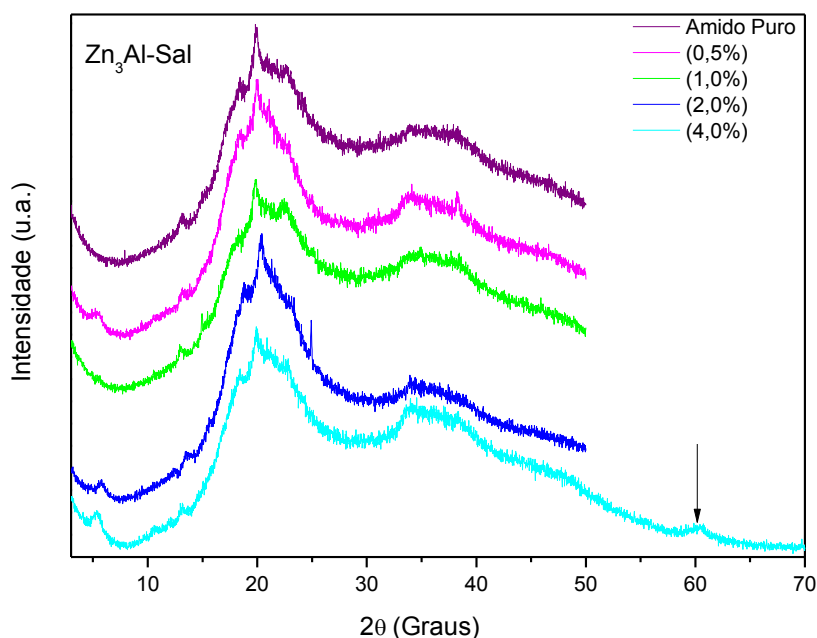


FIGURA 36 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL  $Zn_3Al-Sal$ .

Analisando os valores de Módulo de Young (MPa) pode-se concluir que a adição da carga no polímero também agiu de maneira negativa, com exceção apenas das amostras (Figura 39). O efeito negativo com relação ao módulo não é esperado, porque qualquer carga insolúvel tende a deixar as amostras mais rígidas, aumentando o seu módulo e diminuindo o alongamento.

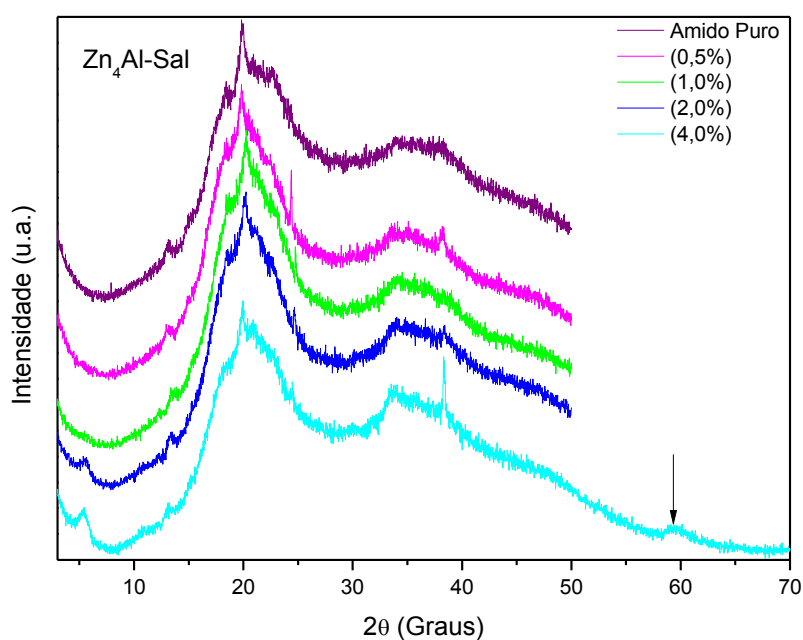


FIGURA 37 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA CONTENDO AMIDO, 30% DE GLICEROL E PORCENTAGENS DO HDL  $Zn_3Al-Sal$ .

TABELA 3: VALORES ABSOLUTOS DE TENSÃO E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.

Carga (%)	$Zn_2Al-Sal(a)$		$Zn_2Al-Sal(c)$	
	$\sigma_u$	%	$\sigma_u$	%
0	$10,11 \pm 1,05$	-----	$10,11 \pm 1,05$	-----
0,5	$5,48 \pm 0,34$	-45,80	$13,9 \pm 1,86$	37,50
1	$6,41 \pm 0,88$	-36,60	$13,54 \pm 1,30$	33,93
2	$5,1 \pm 0,93$	-49,55	$4,22 \pm 0,63$	-58,26
4	$4,18 \pm 0,26$	-58,61	$6,63 \pm 0,47$	-34,42
Carga (%)	$Zn_3Al-Sal$		$Zn_4Al-Sal$	
	$\sigma_u$	%	$\sigma_u$	%
0,5	$7,75 \pm 0,71$	-21,65	$3,86 \pm 0,80$	-61,82
1	$11,08 \pm 0,63$	9,60	$7,83 \pm 0,78$	-22,55
2	$7,02 \pm 0,67$	-30,56	$6,04 \pm 0,54$	-40,26
4	$5,83 \pm 0,20$	-42,33	$8,21 \pm 0,55$	-18,80

Analisando os valores absolutos na tabela 4 apenas as amostras de  $Zn_2AlSal(c)$  apresentaram melhoras com relação ao módulo de Young quando adicionados 0,5 e 1,0 de carga.

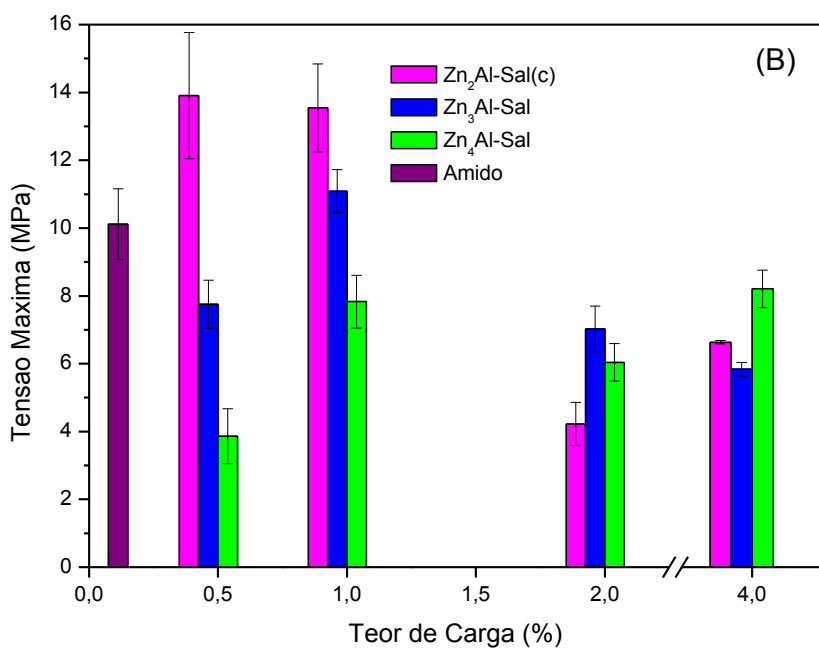
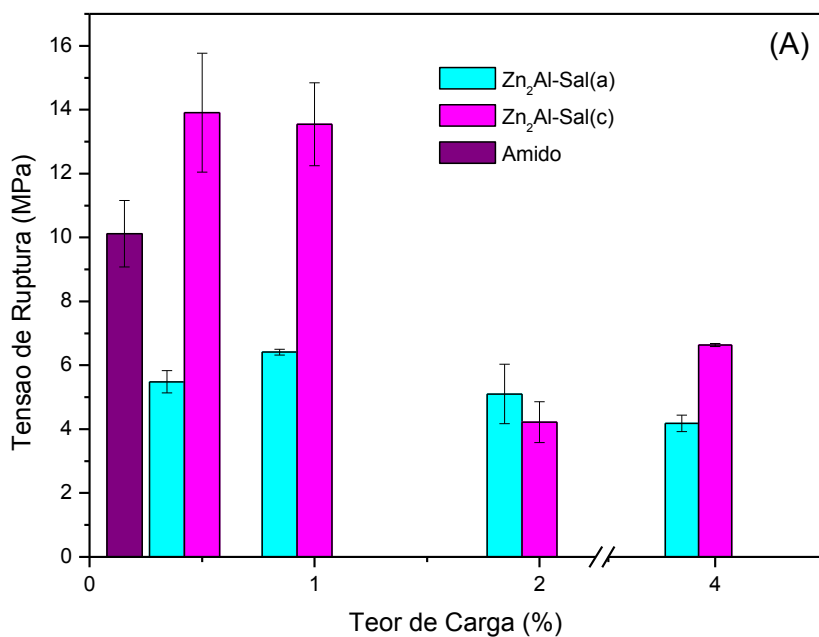


FIGURA 38: GRÁFICOS DE TENSÃO MÁXIMA DO AMIDO E DOS HDLS (A)  $Zn_2Al-SAL(A)$  E  $Zn_2Al-SAL(C)$ , (B)  $Zn_2Al-SAL(C)$ ,  $Zn_3Al-SAL$  E  $Zn_4Al-SAL$ , ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.



TABELA 4: VALORES ABSOLUTOS DE MÓDULO DE YOUNG E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.

Carga	Zn <sub>2</sub> Al-Sal(a)		Zn <sub>2</sub> Al-Sal (c)	
(%)	E (MPa)	%	E (MPa)	%
0	298,72 ± 13,46	-----	298,72 ± 13,46	-----
0,5	232,70 ± 9,65	-22,10	323,76 ± 15,1	8,4
1	238,20 ± 22,50	-20,26	328,24 ± 27,20	9,9
2	242,51 ± 11,47	-18,82	290,94 ± 12,38	-2,6
4	239,06 ± 9,70	-20,00	271,30 ± 15,56	-9,18
Carga	Zn <sub>3</sub> Al-Sal		Zn <sub>4</sub> Al-Sal	
(%)	E (MPa)	%	E (MPa)	%
0,5	239,47 ± 12,95	-19,83	216,12 ± 29,74	-27,65
1	246,53 ± 17,93	-17,47	254,52 ± 13,10	-14,80
2	286,27 ± 34,21	-4,17	273,35 ± 12,40	-8,50
4	245,03 ± 26,10	-17,97	232,65 ± 25,71	-22,12

Com relação ao alongamento das amostras nota-se que na maioria dos casos houve um aumento significativo desta capacidade, visto que em alguns casos as amostras alongaram mais que o dobro com relação ao material sem carga (Figura 40).

A tabela 5, mostra os valores absolutos com relação ao alongamento das amostras e, de maneira geral, nos mostra que houve uma melhora nesta propriedade, visto que há valores de até 103% de aumento do alongamento.

TABELA 5: VALORES ABSOLUTOS DE ALONGAMENTO E PORCENTAGENS RELATIVAS DOS HDLS CONTENDO ÂNIONS SALICILATO INTERCALADOS.

Carga	Zn <sub>2</sub> Al-Sal(a)		Zn <sub>2</sub> Al-Sal (c)	
(%)	ε (%)	%	ε (%)	%
0	0,0816 ± 0,006	-----	0,0816 ± 0,006	-----
0,5	0,0465 ± 0,013	-43,01	0,0911 ± 0,016	11,64
1	0,0868 ± 0,023	6,37	0,1016 ± 0,008	24,51
2	0,0465 ± 0,008	-43,01	0,0399 ± 0,022	-51,10
4	0,0377 ± 0,005	-53,80	0,0469 ± 0,014	-42,52
Carga	Zn <sub>3</sub> Al-Sal		Zn <sub>4</sub> Al-Sal	
(%)	ε (%)	%	ε (%)	%
0,5	0,0673 ± 0,003	-17,52	0,1629 ± 0,006	99,63
1	0,1120 ± 0,021	37,25	0,1422 ± 0,007	74,26
2	0,1663 ± 0,001	103,80	0,0655 ± 0,01	-19,73
4	0,1311 ± 0,002	60,66	0,0935 ± 0,017	14,60

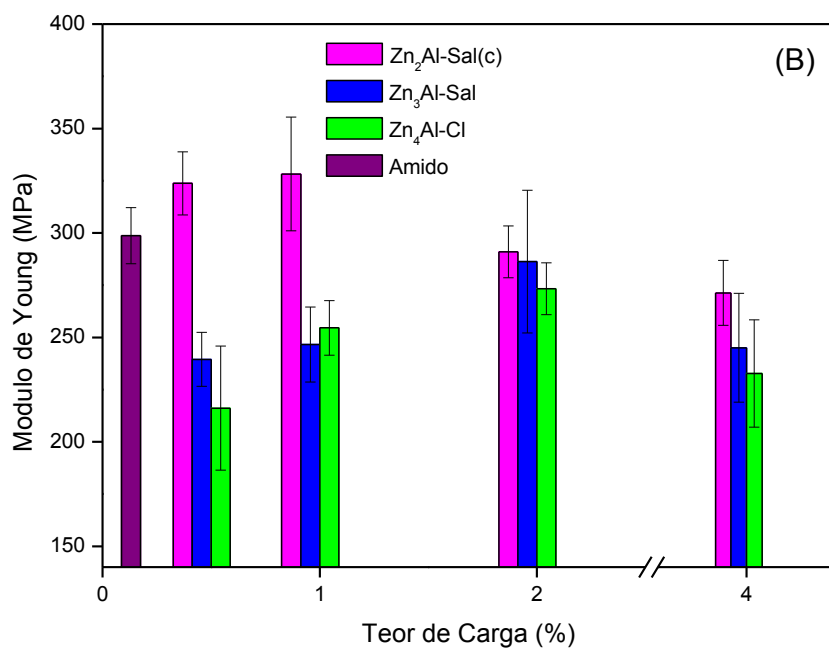
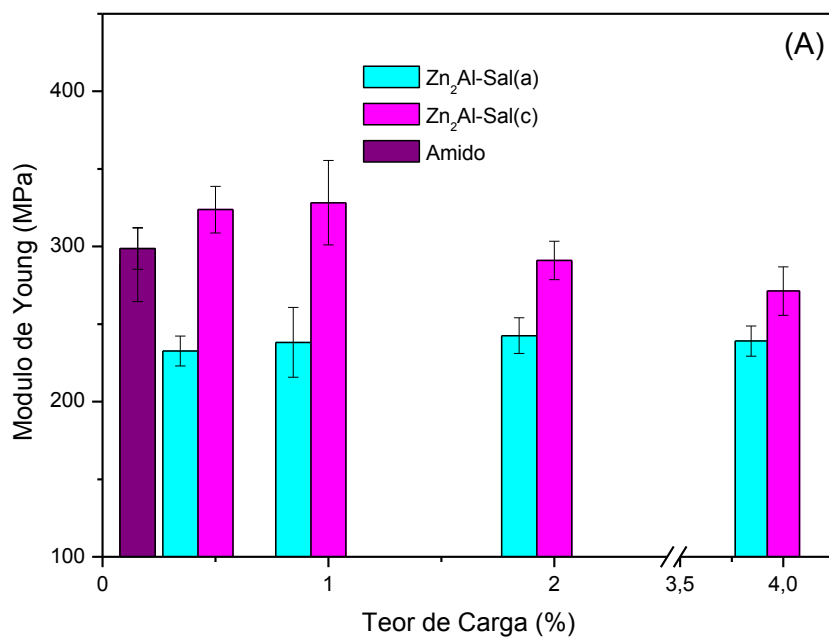


FIGURA 39: GRÁFICOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE DO AMIDO E DOS HDLS: (A) ZN<sub>2</sub>AL-SAL(A) E ZN<sub>2</sub>AL-SAL(C), (B) ZN<sub>2</sub>AL-SAL(C), ZN<sub>3</sub>AL-SAL E ZN<sub>4</sub>AL-SAL, ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.

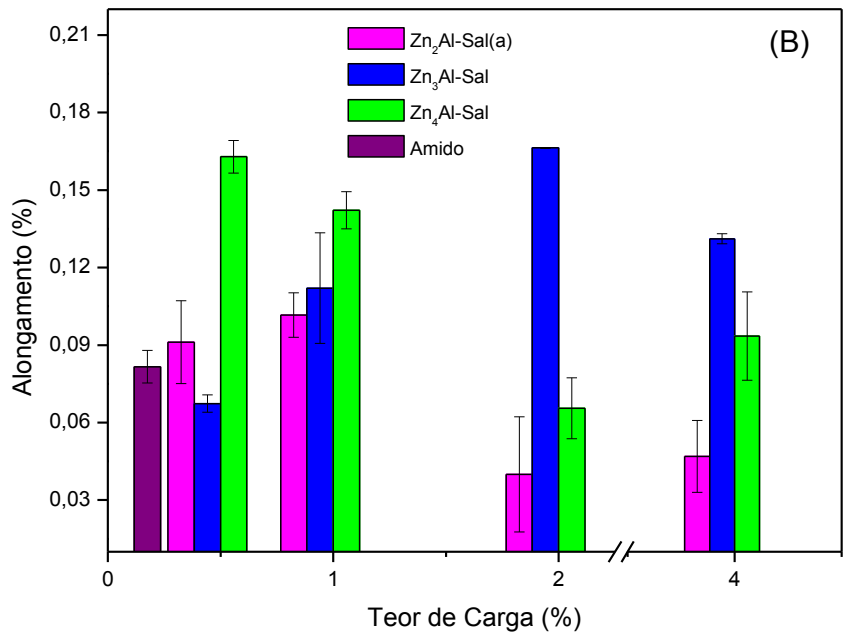
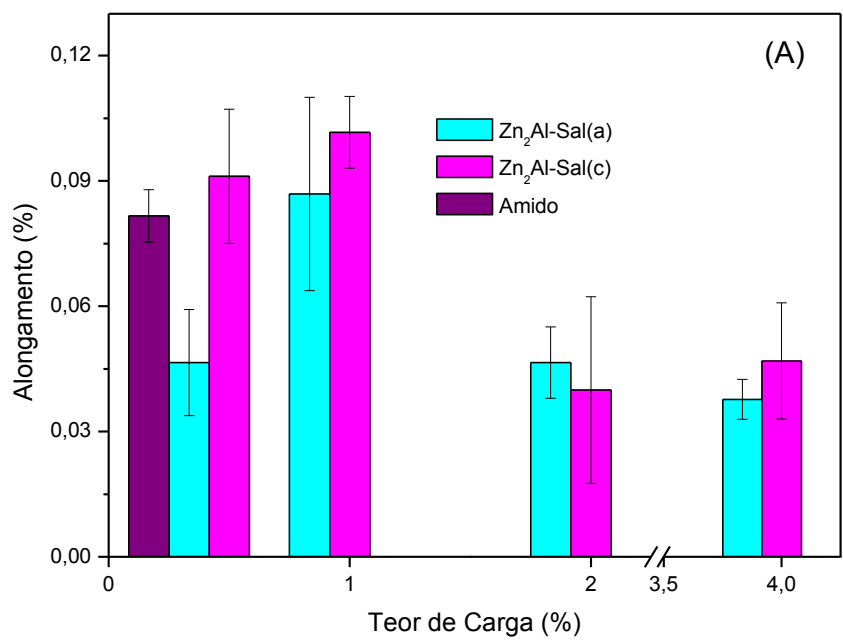


FIGURA 40: GRÁFICOS DE ALONGAMENTO DO AMIDO E DOS HDLS: (A) ZN<sub>2</sub>AL-SAL(A), ZN<sub>2</sub>AL-SAL(C), (B) ZN<sub>3</sub>AL-SAL E ZN<sub>4</sub>AL-SAL E DO AMIDO, ACONDICIONADOS EM UMIDADE DE 30%.

Observando os resultados obtidos nos ensaios de tração, de maneira geral, nota-se que houve uma variação muito grande com relação aos valores absolutos que podem estar relacionados:

- A baixa umidade em que os corpos de prova foram acondicionados. Vale ressaltar aqui que a umidade foi escolhida de forma a tentar evitar um rearranjo do material, visto que, a água age como plastificante no amido termoplástico.
- A alta pressão com que o material foi injetado. Lembrando que a viscosidade do material não permitiu que se trabalhasse com pressões menores.
- A baixa rotação utilizada durante o processo de mistura pode ter conseguido romper todos os grânulos do amido para que a polimerização ocorresse completamente.
- Dentre todos os ânions escolhidos o único que foi obtido com sucesso e utilizado como carga foi o salicilato, e considerando-se que este possui apenas um grupamento hidroxila e o mesmo encontra-se estéricamente impedido, houve uma baixa interação entre as cadeias do polímero com o agente de reforço.

## 7 CONCLUSÕES

Os hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto intercalados, sintetizados através do método de co-precipitação direta, apresentaram uma boa cristalinidade resultando em um difratograma de picos bem definidos. Pode-se comprovar que foi produzida uma série de HDL/Cl com razões diferentes entre os metais divalente e trivalente, Zinco e Alumínio respectivamente. Nas reações de co-precipitação direta utilizando como ânions o salicilato, citrato, mucicato e gluconato não houve a formação do precipitado.

Das reações de troca iônica com os ânions salicilato, citrato, mucicato e gluconato, pode-se concluir que apenas o ânion salicilato apresentou resultados satisfatórios. Constatou-se que houve intercalações dos ânions na síntese com o ânion citrato também, porém foram obtidas misturas de fases entre os HDLs do precursor e dos intercalados. Todos os processos de intercalação foram confirmados pelas técnicas de XRD, FTIR e TGA/DTA.

A síntese do nanocompósito através do método de extrusão foi realizada com sucesso e os corpos de prova foram submetidos a ensaios mecânicos. Os resultados mostraram que a adição de carga no amido termoplástico não foi capaz de melhorar as propriedades mecânicas do biopolímero. Este fato pode estar relacionado fraca interação entre a carga e a matriz polimérica uma vez que a estrutura do ânion salicilato que apresenta apenas uma hidroxila.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Existem vários aspectos neste trabalho que podem ser estudados com a finalidade de melhorar as características do biopolímero de amido termoplástico:

- Melhorar a interação entre a matriz polimérica e o agente reforço sintetizando hidróxidos duplos lamelares que contenham ânions mais hidroxilados do que o salicilato.
- Promover reações utilizando outros solventes para verificar se haverá a formação e/ou troca dos HDLs com os ânions mucicato, citrato e gluconato.
- Estudar a influência da umidade no processo de extrusão e armazenamento, uma vez que o amido é um material altamente higroscópico.
- Variar a quantidade de plastificante utilizado.
- Variar o plastificante.
- Melhorar o processo de extrusão promovendo variações no tempo de processamento e demais condições do processo.
- Melhorar o processo de injeção das amostras, utilizando pressões mais baixas.

## 9 REFERÊNCIAS

ÀNGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocompósitos, 1. Structural analysis. **Macromolecules**, 33, 8344-8353. 2000.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111-122, 2004.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CARRAHER Jr., C. H. **Polymer chemistry: an introduction**. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1996.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 277-284, 1998.

CORDEIRO, C. S. Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em relação de (trans)esterificação (m)etílica. **Tese de doutorado**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2008.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21(3), p. 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, p. 159-171, 2010.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 417-424, 2006.

DE ROY, A.; **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, v. 311, p. 173, 1998.

DU, H.; CAO, Y.; BAI, Y.; ZHANG, P.; QIAN, X.; WANG, D.; LI, T.; TANG, X. Photovoltaic properties of Polymer/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polymer heterostructured microspheres. **The Journal of Physical Chemistry.B**, v. 102, p. 2329-2332, 1998.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004

FREITAS, R. A. **Estrutura e interações entre galactoxiloglucanas e amidos**. Tese de doutorado. Curitiba: UFPR, 2003.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, v. 92, p. 2793-2810, 2010.

GUIMARAES, J. L.; MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Covalent grafting of glycol into the Zn-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, p. 445-451, 2000.

**Handbook of Monochromatic XPS Spectra**, The Elements and Native Oxides, v.1.



HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Preparation of Layered Double Hydroxides**, c. 2, p.90-115, 2005.

INTISSAR, M.; SEGNI, R.; PAYEN, C.; BESSE, J. LEROUX, F. Trivalent Cation Substitution Effect into Layered Double Hydroxides: Study of the Local Order. Ionic Conductivity and Magnetic Properties. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 167, p.508-516, 2002.

IUPAC. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials, p. 1810, 2007.

JULIEN, C. M.; BALKANSKI, M.; Lithium reactivity with III/VI layered compounds. **Materials Science and Engineering B**, v. 100, p. 263-270, 2003.

KOJIMA, Y.; USUKI.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Journal of Materials Research, 1993, 8, 1185.

KRYSZEWSKI, M.; Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, p. 47-54, 2000.

LAGALY, G.; Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 205-209, 2001.

LAKRAIMI, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROYC, A.; BESSE, J. P.; Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, 10, 1007-1011, 2000.

LA MANTIA, F.P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites: Part A**, v. 42, p. 579-588, 2011.

LERF, A.; Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, p. 553-563, 2004.

LEROUX, F.; ADACHI-PAGANO, M.; INTISSAR, M.; CHAUVIÈRE, S.; FORANO, C.; BESSE, JEAN-PIERRE; Delamination and restacking of layered double hydroxides. **Journal of Materials Chemistry**; 11, 105-112, 2001.

LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M.; ANKERSFORS, M.; LINDSTRÖM, T.; NORDQVIST, D.; MATTOZZI, A.; HEDENQVIST, M. S. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. **Carbohydrate polymers**, 68, 718-727. 2007.

MA, X.; YU, J. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1769-1773, 2004.

MARANGONI, R. Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros. **Tese de doutorado**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009.

MATSUNO, R.; YAMAMOTO, K.; OTSUKA, H.; TAKAHARA, A. Polystyrene-grafted magnetite nanoparticles prepared through surface-initiated nitroxyl-mediated radical polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3-5, 2003.

MUNK, P. **Introduction to Macromolecular Science**. New York: John Wiley & Sons, 1989.

NEWMAN, S. P.; JONES, W.; Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, p. 26-40, 1999.

OKADA, T.; MORITA, T. AGAWA, M.; Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 29, p. 45-53, 2005.

OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B. L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 45, p. 307-310, 2000.

OU, Y.; YANG, F.; YU, Z. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. **Journal of Polymer Science: Part B**, v. 36, p. 789-795, 1998.

OUVRARD, G.; GUYOMARD, D.; Intercalation chemistry Current Opinion in **Solid State and Materials Science**, v. 1, p. 260-267, 1996.

PARK, M.; LEE, C.; LEE, E.; CHOY, J.; KIM, J.; CHOI, J. Layered double hydroxides as potential solid base for beneficial remediation of endosulfan-contaminated soils. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 513-516, 2004.

POLESI, L. F.; Amido resistente: aplicações e métodos de produção. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 29, n.2, p. 211-222, 2011.

QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers. **Nano Letters**, v. 1, n. 2, p. 61-65, 2001.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N.; Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)(2). **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 731-740, 2003.

RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 901-906, 2001.

ROMERO-BASTIDA, C. A.; BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; SOLORZA-FERIA, J.; ZARITZKY, N. E. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold

gelatinization from on conventional sources of starches. **Carbohydrate Polymers**, 60, 235-244. 2005.

ROSENQVIST, J.; AXE, K.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P.; Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, p. 91-104, 2003.

SDROBIS, A.; DARIE, R. N.; TOTOLIN, M. CAZACU, G.; VASILE, C. Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. **Composites: Part B**, v.43, p. 1873-1880, 2012.

**Sumário Executivo.** Potencialidades Regionais. Estudo de Viabilidade Econômica: Amido de Mandioca, 2003.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPILLA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate polymers**, 67, 288-295. 2007.

TEIXEIRA, E. M.; DA RÔZ, A. L. CARVALHO, A. J. F. CURVELO, A. A. S. The effect glycerol/sugar/water and sugar/water mistures on the plasticization of thermoplastic cassava starch.

USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y; KURUACHI, T.; KAMIGAITO, O. Journal of Materials Research, 1993, 8, 1179.

VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopada com CuO. Química Nova, v. 32, n.7, p. 1704-1709, 2009.

WOEHL, M.A.; CANESTRARO, C. D.; MIKOWSKI, A.; SIERAKOWSKI, M. R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Bionanocomposites of thermoplastic starch

reinforced with bacterial cellulose nanofibres: Effect of enzymatic treatment on mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 866-873, 2010.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay surfaces: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, p. 553, 2004 - A.

WYPYCH, F.; MERUVIA, M.S.; ADAD, L.B. Electrochemical intercalation of hydrated cations derived from primary amines into 2H-NbS<sub>2</sub>. **Journal Solid State Electrochem**, v.8, p. 511-519, 2004 - B.

ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WIKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4649-4654, 2001

## ANEXOS

### ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia



#### Histórico Escolar - PIPE

**Nome:** Aline Hara da Silva

**RG:** 34.667.992-8

**Nível:** Mestrado

**Entrada (sem/ano):** 1º/2010

**Data da Defesa de Dissertação de Mestrado:** 20 de agosto de 2012

**Data da Defesa de Tese de Doutorado:** Não realizada

Código	Disciplina	C.H.	Créditos	Conceito	Conclusão (sem/ano)
TM 703	Ciência dos materiais	60	4	A	1º/10
TM 705	Termodinâmica dos materiais	60	4	C	1º/10
TM 715	Seminários	30	2	B	2º/10
TM 736	Práticas de docência I	60	2	A	2º/10
---	<b>Lingua estrangeira:</b> Inglês	---	0	Suficiente	1º/11
---	Aproveitamento de Créditos	---	8	---	---
<b>Total de créditos</b>			<b>20</b>		

**Obs:\***Disciplina Isolada - **\*\***Equivalencia - **\*\*\***(n)Disciplina realizada n vezes

#### Observações:

Aproveitamento de crédito referente a: CQ 821 Calibração Multivariada em Química Analítica (04 créditos - 60 horas - Conceito A - realizado no Programa de Pós-Graduação em Química/UFPR - 02ºsem/2009), CQ 736 - Tópicos Especiais em Química II (Tratamento de Efluentes) (04 créditos - 60 horas - Conceito A - realizado no Programa de Pós-Graduação em Química/UFPR - 01ºsem/2010)

## Compósitos de poli(álcool vinílico) Contendo Hidroxissais Lamelares de Zinco, Intercalados com Corantes Aniônicos Azo (Tropaeolina O e Tropaeolina OO)

Marlon Luiz Neves da Silva, Rafael Marangoni, Aline Hara da Silva, Fernando Wypych  
Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná, UFPR

Wido Herwig Schreiner  
Departamento de Física - Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná, UFPR

**Resumo:** Hidroxissais lamelares de zinco foram intercalados com corantes aniônicos azo, obtendo-se pigmentos de coloração laranja. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA/DTA/DSC) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Após caracterização, os pigmentos lamelares foram dispersos em uma matriz de poli(álcool vinílico) – PVA, em concentrações variáveis, em relação à massa de PVA. Filmes homogêneos, transparentes e coloridos foram obtidos pelo método de “casting” úmido e mantidos em dessecador em umidade controlada de 65 % por uma semana e avaliados quanto às suas propriedades mecânicas. Devido às diferentes polaridades dos ânions intercalados, diferentes comportamentos foram observados para os pigmentos quando utilizados como cargas em PVA. Esse trabalho abre uma frente de pesquisas na utilização de hidroxissais lamelares intercalados com corantes aniônicos, como cargas alternativas em materiais compósitos poliméricos.

**Palavras-chave:** Hidroxissais lamelares, poli(álcool vinílico) – PVA, corantes azo laranja, compósitos coloridos, propriedades mecânicas

### Poly(vinyl alcohol) Composites Containing Layered Hydroxide Salts, Intercalated with Anionic Azo Dyes (Tropaeolin O and Tropaeolin O)

**Abstract:** Layered zinc hydroxide salts were intercalated with anionic azo dyes, obtaining orange pigments. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TGA/DTA/DSC) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After characterization, the layered pigments were dispersed into a matrix of poly(vinyl alcohol) – PVA, in variable concentrations, in relation to the PVA mass. Homogeneous, transparent and colorful films were obtained by wet casting method and kept in a desiccator at 65% of humidity for one week and evaluated in relation to their mechanical properties. Owing to the different intercalated anions polarities, different behaviors were observed for both pigments when used as fillers in PVA. This work opens a research front in the utilization of layered hydroxide salt intercalated with anionic dyes, as alternative fillers in polymer composite materials.

**Keywords:** Layered hydroxide salts, poly(vinyl alcohol) – PVA, orange azo dyes, colored composites, mechanical properties.

### Introdução

Após o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos poliméricos reforçados com argilominerais, reportados pelo grupo da Toyota do Japão no início dos anos 90<sup>[1-3]</sup>, muitos são os trabalhos que buscam materiais alternativos para serem usados como cargas em polímeros. Devido às suas características sui-generis, a exemplo dos argilominerais, os materiais lamelares sintéticos são candidatos ideais para este fim. Dentre essas características podemos citar a utilização de metais não tóxicos e abundantes na natureza, processo de síntese em um único passo, obtenção de cristais com tamanho e morfologia controláveis, alta razão de aspecto (razão comprimento ou largura/altura), alta área superficial, possibilidade de serem delaminados ou esfoliados seja

em solução quanto no polímero fundido, de serem modificados de forma a alterar as suas características químicas superficiais, do amplo controle da densidade de cargas das lamelas, entre outros.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) foram os primeiros a serem investigados como substituintes naturais dos argilominerais<sup>[4,5]</sup>. Os HDLs possuem uma estrutura baseada no mineral Brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>), onde parte dos cátions magnésio coordenados octaédricamente à ions hidroxila, são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes, gerando um excesso de carga das lamelas, que é compensada pela intercalação de ânions hidratados. Os HDLs possuem uma fórmula genérica do tipo  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , onde  $M^{+2}$  e  $M^{+3}$

Autor para correspondência: Fernando Wypych, Laboratório de Química de Materiais Avançados – LAQMA, Departamento de Química, Centro de Pesquisa em Química Aplicada – CEFESQ, Universidade Federal do Paraná – UFPR, CP 19081, Jardim das Américas, CEP 81531-980, Curitiba, PR, Brasil, e-mail: wypych@ufpr.br

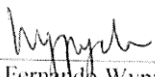


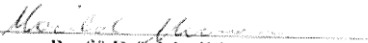
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE  
Setor de Tecnologia


### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte dias do mês de agosto de 2012, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima vigésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Marilda Munaro (UFPR) e Fauze Jaco Anaissi (Unicentro). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ALINE HARA DA SILVA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada "**NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO, CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**". Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 20 de agosto de 2012.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Wypych  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marilda Munaro  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fauze Jaco Anaissi  
Examinador