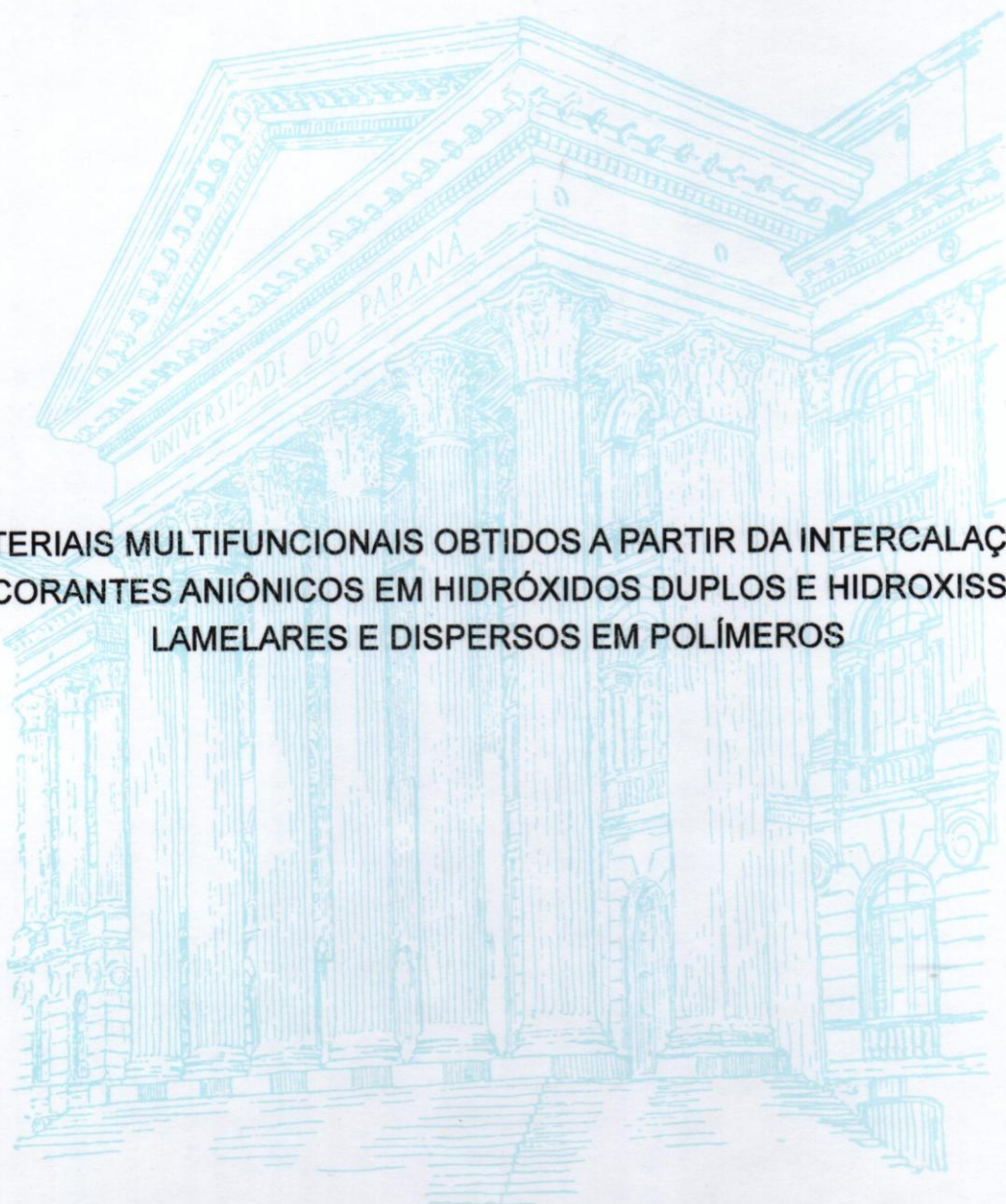


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL MARANGONI



MATERIAIS MULTIFUNCAIONAIS OBTIDOS A PARTIR DA INTERCALAÇÃO  
DE CORANTES ANIÔNICOS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS  
LAMELARES E DISPERSOS EM POLÍMEROS

CURITIBA

2009

RAFAEL MARANGONI

**MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS OBTIDOS A PARTIR DA INTERCALAÇÃO DE  
CORANTES ANIÔNICOS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS  
LAMELARES E DISPERSOS EM POLÍMEROS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Co-orientador: Dr. Fabrice Leroux (UBP)

CURITIBA

2009

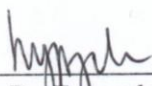
## TERMO DE APROVAÇÃO

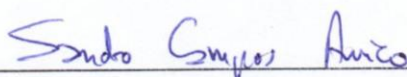
**MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS OBTIDOS A PARTIR DA INTERCALAÇÃO DE  
CORANTES ANIÔNICOS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS LAMELARES E  
DISPERSOS EM POLÍMEROS**


por

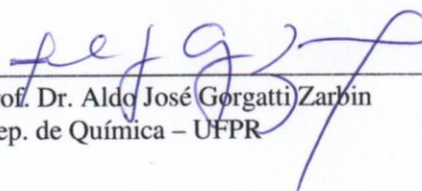
**RAFAEL MARANGONI**

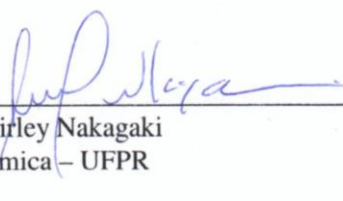
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

  
Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Sandro Campos Amico  
Dep. Eng. de Materiais – UFRGS

  
Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi  
Dep. de Física – UFPR

  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zerbini  
Dep. de Química – UFPR

  
Profª Drª Shirley Nakagaki  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de março de 2009.

Dedico aos meus pais  
Mario e Marli,  
pelo amor, incentivo e dedicação  
prestados a mim hoje e sempre.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Fernando Wypych pelos anos de amizade e por toda a orientação dada a mim desde a iniciação científica, passando pelo mestrado e concluindo com esta tese de doutorado;

Ao Dr. Fabrice Leroux por ter me acolhido por um ano em seu grupo de pesquisa no *Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI)* da *Université Blaise Pascal (UBP)* na França e por ter co-orientado este trabalho;

Aos professores Dr. Antônio Salvio Mangrich, Dra. Jaísa Fernandes Soares e a Dra. Sueli Maria Drechsel pelas valiosas contribuições durante o processo de qualificação deste trabalho;

Aos professores Dr. Aldo José Gorgati Zarbin, Dr. Carlos Mauricio Lepiensi, Dr. Sandro Campos Amico e Dra. Shirley Nakagaki por terem aceitado compor a banca de defesa deste trabalho e pelas valiosas discussões e sugestões em relação à tese;

Aos professores, pesquisadores e alunos do *Laboratoire des Matériaux Inorganiques*;

A Dra. Christine Taviot-Gueho (LMI) pelos estudos de Rietveld e densidade eletrônica;

Ao Dr. Mustapha Bouhent pela amizade durante minha estada no LMI e por todo o auxílio com os experimentos de adsorção;

Ao Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski (LAMIR/UFPR) pelas medidas de TGA/DTA;

Ao Dr. Alexandre Mikowski (LabNANO/UFPR) pelo auxílio no tratamento dos dados e interpretações dos ensaios mecânicos de tração;

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido pelos anos de convivência e amizade: Ana C.T. Cursino, Antônio A.S. Marangon, Fabio Lisboa, Gregorio G.C. Arízaga, José Luis Guimarães, Leandro Zatta, Marco Aurelio Wohel, Rubiane Bortolatto, Swami Arêa, Vanderléia Assmann;

Aos amigos e colegas do CEPESQ: Ana Paula, Arion, Claudiney, Fabiano, Ricardo, Rui;

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica: Guilherme Sippel Machado, Kelly Castro e Matilte Halma;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho, tanto no Brasil quanto no estágio realizado na França;

À minha família que sempre esteve próxima a mim para me apoiar no que fosse necessário durante este trabalho;

À Gisele Ribeiro Corrêa pelo amor e paciência durante este trabalho;

E a todos os que diretamente ou indiretamente ajudaram de alguma forma durante este trabalho de tese.

*“Puisqu'on ne peut être universel en sachant tout ce qui peut se savoir sur tout, il faut savoir (un) peu de tout. Car il est plus beau de savoir quelque chose de tout que de tout savoir d'une chose.*

*Cette universalité est la plus belle. Si on pouvait avoir les deux, encore mieux, mais s'il faut choisir, il faut choisir celle-là, et le monde le sent et le fait, car le monde est un bon juge souvent.”*

Blaise Pascal  
1623-1662

*“O aumento do conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço: quanto maior a nossa compreensão, maior o nosso contacto com o desconhecido.”*

Blaise Pascal  
1623-1662

## RESUMO

Neste trabalho de tese foram estudadas as interações entre matrizes inorgânicas lamelares, sendo estas os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares, e corantes orgânicos aniônicos. O intuito de tal estudo foi obter compostos de intercalação orgânico-inorgânicos, e então avaliar estes pigmentos como agentes de reforço em polímeros, tais como o PVA (poli (álcool vinílico)) e o PS (poliestireno) que são polímeros altamente difundidos e utilizados na indústria mundial. Como estes compostos de intercalação podem conferir mais de uma função ao nanocompósito polimérico final, estes vêm sendo denominados de materiais multifuncionais. Os compostos de intercalação foram sintetizados a partir do método de co-precipitação a pH constante no caso dos hidróxidos duplos lamelares e no caso do hidroxissal lamelar, este foi previamente precipitado e então submetido a reações de troca aniônica com os ânions corantes. Os corantes estudados neste trabalho são o azul de Evans, azul do céu de Chicago, azul do Niágara, alaranjado G, alaranjado II e alaranjado de metila, os quais são amplamente utilizados nas mais diversas áreas, desde as clássicas, para tingimento de tecidos, até áreas mais avançadas como na medicina. Os compostos de intercalação e os nanocompósitos foram caracterizados por técnicas analíticas variadas e os nanocompósitos foram avaliados quanto as suas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos, através das técnicas utilizadas, indicam que fases HDL cristalinas foram obtidas nas sínteses com os corantes estudados, aliando a propriedade de cor das moléculas corantes e as propriedades de reforço estrutural das lamelas, quando adicionado esses pigmentos aos polímeros estudados. Os ensaios realizados com o hidroxinitrato de zinco indicaram a síntese de uma matriz de hidroxissal com boa cristalinidade que, depois de submetida às reações de troca aniônica com os corantes, foi passível de ser intercalada pelos corantes alaranjados, mas não pelos corantes azuis. Todos os materiais obtidos, após dispersão nos polímeros, mostraram alterações nas propriedades mecânicas e reológicas dos polímeros reforçados, assim como uma maior absorção no ultravioleta e propriedades térmicas diferenciadas.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares. Hidroxinitrato de zinco. Corantes. Intercalação. PVA. PS. Nanocompósitos. Propriedades Mecânicas. Estabilidade Térmica.



## ABSTRACT

In the present thesis, the interactions between inorganic layered hosts (matrix) of the Layered Double Hydroxides (LDH) and the Layered Hydroxide Salts (LHS), with organic dyes were studied. The objectives of this study was to obtain new organic-inorganic materials, and evaluate these pigments as reinforcement agents in polymeric materials, such as Poly (vinyl alcohol) (PVA) and the polystyrene (PS), both being highly used polymers all over the world. These intercalation compounds can perform more than one function in polymeric matrices leading to nanocomposites, which have been recognized as multifunctional materials. The intercalation compounds were synthesized by the co-precipitation method at constant pH in the case of the LDH. On the other hand, in the case of the LHS, the zinc hydroxide nitrate was previously precipitated and then subjected to anionic exchange reactions with the anions dyes. The dyes studied in this work were the Evans Blue, Chicago Sky Blue, Niagara Blue, Orange G, Orange II and Methyl Orange, which are generally used in several areas, from the classic ones, like dyeing to even more advanced areas like medicine. The intercalation compounds and the nanocomposites were characterized by several analytical techniques and the nanocomposites were evaluated for their mechanical properties. Obtained results indicated resulting crystalline HDL phases in the syntheses of the studied dyes, showed the characteristic color of the dye molecules and the properties of structural reinforcement of the inorganic layers when those pigments were added to the used polymers. The tests obtained with the zinc hydroxide nitrate indicated the synthesis of a LHS host (matrix) with good crystallinity, after the LHS was subjected to the anionic exchange reactions with the dyes, with the possibility of intercalation by the orange dyes, but not with the blue dyes. All the obtained materials, after dispersion in the polymeric materials showed variations in their mechanical properties and thermal stability.

Key words: Layered Double Hydroxides. Zinc Hydroxide Nitrate. Dyes. Intercalation. PVA. PS. Nanocomposites. Mechanical Properties. Thermal Stability.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura da paligorsquita (a), estrutura da molécula de índigo (b) e estatueta Maya com o pigmento azul Maya aplicado (c). Em a: esferas verdes, cinzas e vermelhas representam os íons $Mg^{+2}/Al^{3+}$ , $Si^{4+}$ e $OH^-$ (ou moléculas de água), respectivamente; em b: esferas ciano, azuis, vermelhas e brancas representam átomos de C, N, O e H, respectivamente..... | 2  |
| Figura 2: Representação esquemática dos três tipos de materiais multifuncionais.....   | 7  |
| Figura 3: Esquema dos tipos de compósitos que podem ser obtidos entre a interação entre um polímero e um material lamelar.....   | 10 |
| Figura 4: Representação esquemática de algumas possíveis formas de obtenção de nanocompósitos poliméricos com compostos lamelares, onde (a) polimerização <i>in situ</i> de um monômero intercalado, (b) intercalação direta de uma macromolécula de alto peso molecular e (c) esfoliação e remontagem de um composto lamelar com o polímero.....  | 12 |
| Figura 5: Parâmetros comumente utilizados nos compostos lamelares. Exemplo de estrutura de uma hidrotalcita com estrutura do tipo 3R.....  | 15 |
| Figura 6: Estruturas da brucita (a) e gibbsita (b), visões laterais (acima) e superiores (abaixo) das lamelas. Onde esferas verdes, cinzas e vermelhas representam os íons $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ e $OH^-$ , respectivamente.....   | 17 |
| Figura 7: Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (a), visão lateral (b) e visão superior de uma lamela (c).....   | 20 |
| Figura 8: Representação dos diferentes polítipos de HDLs. Os ânions interlamelares não estão representados.....  | 21 |
| Figura 9: Distorção de uma unidade octaédrica em um HDL Zn-Al.....   | 22 |
| Figura 10: Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs.....  | 30 |
| Figura 11: Estrutura do hidroxinitrato de zinco $[Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ (a), visão lateral de uma lamela (b) e visão superior de uma lamela (c) . Onde: “tetr” e “oct” indicam o zinco presente em um sítio tetraédrico ou octaédrico, respectivamente.....   | 39 |
| Figura 12: Monômeros dos polímeros poli(álcool vinílico) (PVA) e poliestireno (PS).....  | 46 |
| Figura 13: Estrutura dos corantes azuis usados nas sínteses dos compostos de intercalação.....   | 49 |
| Figura 14: Estrutura dos corantes estudados, os átomos de H não estão sendo representados.....   | 53 |
| Figura 15: Difratogramas de raios X para os intercalados provenientes dos corantes EB (a), CSB (b) e NB (c). Sendo, amostras de $Zn_2Al$ /azul antes do tratamento hidrotérmico (azul), após o tratamento hidrotérmico (preto) e para o corante puro (vermelho).....   | 65 |
| Figura 16: Resultados do refinamento de estrutura no grupo espacial R-3m para $Zn_2Al$ /EB (a), $Zn_2Al$ /CSB (c) $Zn_2Al$ /NB (e) e as respectivas curvas de densidade eletrônica (segundo eixo c) para o $Zn_2Al$ /EB (b), $Zn_2Al$ /CSB (d) e $Zn_2Al$ /NB (f) e os correspondentes modelos estruturais.....  | 68 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 17: Espectros de infravermelho para os HDLs intercalados e os corantes estudados onde EB (a), Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), CSB (c), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (d), NB (e) e Zn <sub>2</sub> Al/NB (f).....  | 70  |
| Figura 18: Espectros de Uv-visível das amostras utilizando suspensão em glicerol onde EB (a), Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), CSB (c), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (d), NB (e) e Zn <sub>2</sub> Al/NB (f).....   | 73  |
| Figura 19: Curvas de TGA/DTA para Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), EB (b), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c), CSB (d), Zn <sub>2</sub> Al/NB (e), NB (f).....  | 75  |
| Figura 20: Espectros de <sup>13</sup> C CP-MAS NMR para Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), EB (b), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c), CSB (d), Zn <sub>2</sub> Al/NB (e) e NB (f).....   | 78  |
| Figura 21: Isotermas de adsorção para os corantes EB (a), CSB (b) e NB (c) em HDL Zn <sub>2</sub> Al/Cl a diferentes temperaturas. ....   | 80  |
| Figura 22: A – Difratogramas de raios X para as fases sólidas obtidas após os estudos de adsorção a 25°C e concentração de 1 g.L <sup>-1</sup> : Zn <sub>2</sub> Al/Cl (a), NB adsorvido (b), CSB adsorvido (c) e EB adsorvido (d). B – Índices de intercalação obtidos a partir dos padrões de difração de raios X para o EB adsorvido (a), CSB adsorvido (b) e NB adsorvido (c).....    | 84  |
| Figura 23: Difratogramas de raios X para os filmes de poliestireno reforçado com os compostos de intercalação HDL/azul, onde PS:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PS:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PS:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c). Os picos de difração das fases HDL estão indicadas por um *.....   | 86  |
| Figura 24: Curvas de DSC para os nanocompósitos de PS utilizando os HDL/azuis: PS (a), PS:Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), PS:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c) e PS:Zn <sub>2</sub> Al/NB (d).....  | 88  |
| Figura 25: Módulos elástico (G') e viscoso (G'') em função da frequência para os filmes de poliestireno (a) e para seus derivados com Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c) e Zn <sub>2</sub> Al/NB (d)....   | 89  |
| Figura 26: Curvas de variação da viscosidade complexa para os filmes de poliestireno (a) e para seus derivados com Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c) e Zn <sub>2</sub> Al/NB (d).....   | 90  |
| Figura 27: Espectros de UV-vis filmes de poliestireno (a) PS:Zn <sub>2</sub> Al/EB (b), PS:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (c) e PS:Zn <sub>2</sub> Al/NB (d).....   | 93  |
| Figura 28: Filmes de PVA reforçados com os compostos de intercalação, PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. Ø = 6 cm. EB 2%, CSB 2% e NB 2% correspondem ao PVA adicionado do respectivo corante em 2% (referente à CTA do HDL à 2%)..... | 94  |
| Figura 29: Difratogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, onde PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c).....   | 95  |
| Figura 30: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos em diferentes concentrações de reforço: PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c). C0,5% corresponde ao PVA adicionado do respectivo corante em 0,5% (referente à CTA do HDL à 0,5%).....   | 98  |
| Figura 31: Representação das formas tautoméricas para os corantes azuis, no exemplo está representada meia molécula do azul de Evans.....   | 98  |
| Figura 32: Curvas de tração para os nanocompósitos PVA:HDL/azul.....  | 100 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 33: Módulos de elasticidade ( $E$ ) em tração para os nanocompósitos PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.....  | 101 |
| Figura 34: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos para os nanocompósitos PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.....   | 103 |
| Figura 35: Difrátogramas de raios X para as fases HDL/alaranjado onde Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), AG (b), Zn <sub>2</sub> Al/AlI (c), AlI (d), Zn <sub>2</sub> Al/AM (e), AM (f).....   | 107 |
| Figura 36: Esquema da intercalação das moléculas corantes alaranjadas, onde Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e Zn <sub>2</sub> Al/AM (c). .....   | 110 |
| Figura 37: Espectros de infravermelho para AG (a), Zn <sub>2</sub> Al/AG (b), AlI (c), Zn <sub>2</sub> Al/AlI (d) AM (e) e Zn <sub>2</sub> Al/AM (f).....  | 112 |
| Figura 38: Espectros de UV-Vis em emulsão de glicérol para AG (a), Zn <sub>2</sub> Al/AG (b), AlI (c), Zn <sub>2</sub> Al/AlI (d), AM (e) e Zn <sub>2</sub> Al/AM (f).....   | 114 |
| Figura 39: Análises de TGA/DTA para Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), AG (b), Zn <sub>2</sub> Al/AlI (c), AlI (d), Zn <sub>2</sub> Al/AM (e), AM (f). .....   | 116 |
| Figura 40: Filmes de PVA reforçados com os materiais intercalados, PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. $\varnothing = 6$ cm.....                                     | 119 |
| Figura 41: Difrátogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, para PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM (c) .....   | 120 |
| Figura 42: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos em diferentes concentrações de carga de reforço: PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM (c). A sigla C2% corresponde a um filme PVA:alaranjado 2% (2% em relação a CTA do HDL).....                           | 122 |
| Figura 43: Curvas de TGA/DTA para os nanocompósitos de PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG a diferentes concentrações de carga de reforço.....   | 124 |
| Figura 44: Curvas de tração para os nanocompósitos PVA:HDL/alaranjado. ....  | 126 |
| Figura 45: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde (a) indica os nanocompósitos PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM (c). As siglas AG, AlI e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do respectivo corante ao polímero..... | 127 |
| Figura 46: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios de tração para os nanocompósitos PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG (a), PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI (b) e PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM (c). As siglas AG, AlI e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.....           | 129 |
| Figura 47: Difrátogramas de raios X para os derivados do hidroxinitrato de zinco com EB (a), CSB (b), NB (c) e Zn-OH-NO <sub>3</sub> (c). .....  | 132 |
| Figura 48: Espectros de infravermelho para EB (a), Zn-OH-EB (b), CSB (c), Zn-OH-CSB (d), NB (e), Zn-OH-NB (f) e Zn-OH-NO <sub>3</sub> (g).....   | 134 |
| Figura 49: Espectros de UV-Vis em emulsão de glicérol para EB (a), Zn-OH-EB (a), CSB (b), Zn-OH-CSB (b), NB (c), Zn-OH-NB (c) e Zn-OH-NO <sub>3</sub> (c). .....   | 136 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 50: Curvas de TGA/DTA para Zn-OH-NO <sub>3</sub> (a), Zn-OH-EB (b), Zn-OH-CSB (c) e Zn-OH-NB (c).....   | 137 |
| Figura 51: Filmes de PVA reforçados com os materiais híbridos, PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. Ø = 6 cm. ....   | 139 |
| Figura 52: Difratogramas de raios X para os nanocompósitos a diferentes concentrações, onde PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c).....  | 140 |
| Figura 53: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos a diferentes concentrações de carga de reforço: PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). C0,5% indica a adição de 0,5% de corante ao PVA.....   | 142 |
| Figura 54: Curvas obtidas no ensaio de tração para os nanocompósitos PVA:HSL/azul.....   | 143 |
| Figura 55: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Para os nanocompósitos, PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.....             | 144 |
| Figura 56: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios de tração. Para os nanocompósitos PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero..... | 145 |
| Figura 57: Difratogramas de raios X para os compostos de intercalação e seus respectivos corantes, onde (A) Zn-OH-AG, AG, (B) Zn-OH-AII, AII e (C) Zn-OH-AM, AM. O difratograma de raios X para o Zn-OH-NO <sub>3</sub> é mostrado no quadro (C). ....                 | 148 |
| Figura 58: Esquema da intercalação das moléculas corantes alaranjadas, para Zn-OH-AG (a), Zn-OH-AII (b) e Zn-OH-AM (c).....  | 150 |
| Figura 59: Espectros de infravermelho para os compostos de intercalação derivados do HSL e os corantes alaranjados estudados: AG (a), Zn-OH-AG (b), AII (c), Zn-OH-AII (d), AM (e), Zn-OH-AM (f) e Zn-OH-NO <sub>3</sub> (g).....                                      | 152 |
| Figura 60: Espectros de UV-Vis em emulsão de glicerol para Zn-OH-AG (a), AG (b) e Zn-OH-NO <sub>3</sub> (c).....   | 154 |
| Figura 61: Curvas de TGA/DTA para Zn-OH-NO <sub>3</sub> (a), Zn-OH-AG (b), Zn-OH-AII (c) e Zn-OH-AM (d).....   | 156 |
| Figura 62: Filmes de PVA reforçados com os materiais híbridos, PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. Ø = 6 cm. ....   | 158 |
| Figura 63: Difratogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, onde PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c).....   | 159 |
| Figura 64: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos com diferentes teores de carga de reforço: PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c). C2% indica a adição de 2% de corante ao PVA.....  | 162 |
| Figura 65: Curvas de TG/DTA para os nanocompósitos de PVA:Zn-OH-AG em diferentes concentrações de carga de reforço.....  | 164 |

- Figura 66: Curvas obtidas no ensaio de tração para os nanocompósitos PVA:HSL/alaranjado..... 165
- Figura 67: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde (a) indica os nanocompósitos PVA:Zn-OH-AG (a), PVA: Zn-OH-AII (b) e PVA: Zn-OH-AM (c). As siglas AG, AII e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero..... 166
- Figura 68: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde estão indicados os nanocompósitos PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c). As siglas AG, AII e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero..... 168

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Resumo das características que definem cada tipo de material multifuncional. ....   | 7  |
| Tabela 2: Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL's.....   | 24 |
| Tabela 3: Valores de espaçamentos basais (d) para alguns HDLs.....  | 27 |
| Tabela 4: Valores de capacidades de troca aniônica em relação a taxa de substituição.....   | 28 |
| Tabela 5: Massas e quantidade de matéria dos reagentes utilizados durante a síntese dos HDL/azuis. ....   | 50 |
| Tabela 6: Massas de PVA e da carga HDL/azuis usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).....  | 52 |
| Tabela 7: Massa dos reagentes utilizados durante a síntese dos HDL/alaranjados.....   | 54 |
| Tabela 8: Massas de PVA e da carga HDL/alaranjados usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).....  | 55 |
| Tabela 9: Massas e quantidade de matéria dos corantes utilizados nas reações de troca aniônica do hidroxinitrato de zinco, o excesso correspondente em relação à capacidade de troca aniônica (CTA) da matriz e o volume do meio de reação (V). ....    | 57 |
| Tabela 10: Massas de PVA e da carga HSL/azul usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).....  | 57 |
| Tabela 11: Massas e quantidade de matéria dos corantes utilizados nas reações de troca aniônica com o hidróxinitrato de zinco, o excesso correspondente em relação à capacidade de troca aniônica (CTA) da matriz e o volume do meio reacional (V)..... | 59 |
| Tabela 12: Massas de PVA e da carga HSL/alaranjado usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).....  | 60 |
| Tabela 13: Parâmetros de rede para os HDL/azuis obtidos através dos cálculos de refinamento das estruturas obtidos com os corantes e o $\Delta d$ em relação à brucita ( $4,78\text{\AA}$ ).....  | 67 |
| Tabela 14: Atribuição das bandas observadas nos espectros de infravermelho para os intercalados e seus respectivos corantes puros.....  | 71 |
| Tabela 15: Comprimentos de onda de absorção máxima obtidos para os corantes antes e após a sua intercalação nos HDL. ....   | 73 |
| Tabela 16: Análise química e composição química para os intercalados HDL/azul .....   | 77 |
| Tabela 17: Valores para a quantidade máxima adsorvida ( $q_m$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ) a partir do modelo de adsorção de Langmuir. ....  | 81 |
| Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos para os corantes adsorvidos. ....  | 82 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 19: Parâmetros de relaxação na zona terminal (domínio de baixos- $\omega$ ) e parâmetros pseudoplasticidade (domínio de baixos- $\omega$ ).....  | 91  |
| Tabela 20: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro..... | 104 |
| Tabela 21: Distâncias basais e parâmetros de rede aproximados dos HDLs obtidos com os corantes utilizados e o $\Delta d$ em relação à brucita (4,8Å).....   | 109 |
| Tabela 22: Atribuição das bandas observadas nos espectros de infravermelho para os intercalados e seus respectivos corantes puros.....  | 113 |
| Tabela 23: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro..... | 130 |
| Tabela 24: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de aumento obtido em relação ao PVA puro..... | 146 |
| Tabela 25: Módulo de elasticidade ( $E$ ) e limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro.....      | 168 |



## LISTA DE ABREVIATURAS

|                            |   |
|----------------------------|---|
| AII                        | Alaranjado II (Orange II)   |
| AG                         | Alaranjado G (Orange G)   |
| AM                         | Alaranjado de metila (Methyl orange)  |
| CSB                        | Azul do Céu de Chicago (Chicado Sky Blue 3B)  |
| DRX                        | Difratometria de raios X  |
| DSC                        | Calorimetria diferencial de varredura   |
| EB                         | Azul de Evans (Evans Blue)  |
| FTIR                       | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier   |
| HDL                        | Hidróxido duplo lamelar   |
| HDL/azul                   | HDL intercalado com um dos corantes azuis   |
| HDL/alaranjado             | HDL intercalado com um dos corantes alaranjados   |
| HSL                        | Hidroxissal lamelar   |
| HSL/azul                   | HSL intercalado com um dos corantes azuis   |
| HSL/alaranjado             | HSL intercalado com um dos corantes alaranjados   |
| NB                         | Azul do Niágara (Niagara Blue 6B)   |
| PS                         | Poliestireno  |
| PVA                        | Poli(álcool vinílico)   |
| RMN <sup>13</sup> C CP-MAS | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido através da técnica de polarização cruzada e rotação ao ângulo mágico |
| TGA/DTA                    | Análise termogravimétrica e termo-diferencial   |
| UV-Vis                     | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível   |
| Zn <sub>2</sub> Al/AII     | HDL intercalado com o corante alaranjado II (Orange II)   |
| Zn <sub>2</sub> Al/AG      | HDL intercalado com o corante alaranjado G (Orange G)   |
| Zn <sub>2</sub> Al/AM      | HDL intercalado com o corante alaranjado de metila (Methyl Orange)  |
| Zn <sub>2</sub> Al/CSB     | HDL intercalado com o corante azul do Céu de Chicago (Chicado Sky Blue 3B)  |
| Zn <sub>2</sub> Al/EB      | HDL intercalado com o corante azul de Evans (Evans Blue)  |
| Zn <sub>2</sub> Al/NB      | HDL intercalado com o corante azul do Niagara (Niagara Blue 6B)   |
| Zn-OH-AII                  | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o alaranjado II   |
| Zn-OH-AG                   | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o alaranjado G  |
| Zn-OH-AM                   | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o alaranjado de metila  |
| Zn-OH-CSB                  | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o azul do céu de Chicago  |
| Zn-OH-EB                   | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o azul de Evans   |
| Zn-OH-NB                   | Zn-OH-NO <sub>3</sub> após reação com o azul do Niagara   |
| Zn-OH-NO <sub>3</sub>      | Hidroxinitrato de zinco   |

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 1.1   | MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS.....  | 5  |
| 1.2   | NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....  | 8  |
| 1.3   | COMPOSTOS LAMELARES .....   | 13 |
| 1.4   | HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....   | 18 |
| 1.4.1 | Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....                                    | 19 |
| 1.4.2 | Cátions nos HDLs.....   | 23 |
| 1.4.3 | Ânions nos HDLs.....  | 25 |
| 1.4.4 | Capacidade de Troca Aniônica.....   | 27 |
| 1.4.5 | Métodos de Síntese.....   | 28 |
| 1.4.6 | Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....                                   | 34 |
| 1.5   | HIDROXISSAIS LAMELARES.....   | 36 |
| 1.5.1 | Hidroxinitrato de Zinco.....  | 37 |
| 1.5.2 | Métodos de Síntese.....   | 39 |
| 1.5.3 | Aplicações .....  | 41 |
| 1.6   | CORANTES.....   | 41 |
| 1.7   | PROPOSTA OU HIPÓTESE .....  | 44 |
| 2     | OBJETIVOS .....   | 47 |
| 3     | PARTE EXPERIMENTAL.....   | 48 |
| 3.1   | HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS<br>CORANTES AZUIS .....       | 48 |
| 3.1.1 | Síntese via co-precipitação direta.....   | 49 |
| 3.1.2 | Isotermas de adsorção .....   | 50 |
| 3.1.3 | Produção dos filmes de poliestireno reforçado com os HDL/azuis.....               | 51 |
| 3.1.4 | Produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com<br>HDL/azul..... | 52 |
| 3.2   | HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS<br>CORANTES ALARANJADOS.....  | 53 |
| 3.2.1 | Síntese via co-precipitação direta.....   | 53 |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.2.2   | Produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HDL/alaranjado.....              | 55 |
| 3.3     | HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES AZUIS .....                               | 55 |
| 3.3.1   | Síntese do hidroxinitrato de zinco.....   | 56 |
| 3.3.2   | Reações de troca aniônica do hidroxinitrato de zinco com os corantes azuis.....                   | 56 |
| 3.3.3   | Processo de produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HSL/azul .....       | 57 |
| 3.4     | HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES ALARANJADOS .....                         | 58 |
| 3.4.1   | Síntese hidroxinitrato de zinco.....  | 58 |
| 3.4.2   | Reações de troca iônica do hidroxinitrato com corantes alaranjados.....                           | 58 |
| 3.4.3   | Processo de produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HSL/alaranjado ..... | 59 |
| 4       | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....   | 61 |
| 4.1     | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....   | 61 |
| 4.2     | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....   | 61 |
| 4.3     | RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM ESTADO SÓLIDO.....   | 62 |
| 4.4     | ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....   | 62 |
| 4.5     | ANÁLISE TÉRMICA.....  | 63 |
| 4.6     | REOLOGIA.....   | 63 |
| 4.7     | ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO .....   | 63 |
| 5       | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 65 |
| 5.1     | HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CORANTES AZUIS. ....                          | 65 |
| 5.1.1   | Caracterização dos compostos de intercalação .....  | 65 |
| 5.1.1.1 | Difratometria de raios X.....   | 65 |
| 5.1.1.2 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....                                       | 69 |
| 5.1.1.3 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....                                  | 72 |
| 5.1.1.4 | Análise Térmica.....  | 74 |
| 5.1.1.5 | Ressonância Magnética Nuclear.....  | 77 |
| 5.1.1.6 | Isotermas de adsorção.....  | 79 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.1.2   | Nanocompósitos derivados de Poliestireno (PS).....                               | 85  |
| 5.1.2.1 | Difratometria de raios X.....  | 85  |
| 5.1.2.2 | Calorimetria diferencial de varredura .....                                      | 87  |
| 5.1.2.3 | Reologia .....   | 88  |
| 5.1.2.4 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....                | 92  |
| 5.1.3   | Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA) .....                    | 94  |
| 5.1.3.1 | Difratometria de raios X.....  | 95  |
| 5.1.3.2 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....                | 96  |
| 5.1.3.3 | Ensaio mecânicos de tração.....  | 99  |
| 5.1.4   | Conclusões parciais .....  | 105 |
| 5.2     | HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS<br>CORANTES ALARANJADOS..... | 107 |
| 5.2.1   | Caracterização dos compostos de intercalação .....                               | 107 |
| 5.2.1.1 | Difratometria de raios X.....  | 107 |
| 5.2.1.2 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....                      | 111 |
| 5.2.1.3 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....                | 114 |
| 5.2.1.4 | Análise térmica.....   | 115 |
| 5.2.2   | Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA) .....                    | 119 |
| 5.2.2.1 | Difratometria de raios X.....  | 120 |
| 5.2.2.2 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....                | 121 |
| 5.2.2.3 | Análise térmica.....   | 123 |
| 5.2.2.4 | Ensaio mecânicos de tração.....  | 125 |
| 5.2.3   | Conclusões Parciais .....  | 130 |
| 5.3     | HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES<br>AZUIS.....            | 131 |
| 5.3.1   | Caracterização dos compostos de intercalação .....                               | 131 |
| 5.3.1.1 | Difratometria de raios X.....  | 131 |
| 5.3.1.2 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....                      | 133 |
| 5.3.1.3 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....                | 135 |
| 5.3.1.4 | Análise térmica.....   | 137 |
| 5.3.2   | Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA) .....                    | 139 |
| 5.3.2.1 | Difratometria de raios X.....  | 140 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.3.2.2 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....            | 141 |
| 5.3.2.3 | Ensaio Mecânico de tração.....   | 142 |
| 5.3.3   | Conclusões parciais .....  | 146 |
| 5.4     | HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES<br>ALARANJADOS ..... | 147 |
| 5.4.1   | Caracterização dos compostos de intercalação .....                           | 147 |
| 5.4.1.1 | Difratometria de raios X.....  | 147 |
| 5.4.1.2 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....                  | 150 |
| 5.4.1.3 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....            | 154 |
| 5.4.1.4 | Análise térmica.....   | 155 |
| 5.4.2   | Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA) .....                | 158 |
| 5.4.2.1 | Difratometria de raios X.....  | 159 |
| 5.4.2.2 | Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível .....            | 161 |
| 5.4.2.3 | Análise térmica.....   | 163 |
| 5.4.2.4 | Ensaio mecânico de tração.....   | 165 |
| 5.4.3   | Conclusões Parciais .....  | 169 |
| 6       | CONSIDERAÇÕES FINAIS .....   | 170 |
| 7       | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                                       | 173 |
|         | REFERÊNCIAS .....  | 174 |
|         | ANEXOS .....   | 189 |

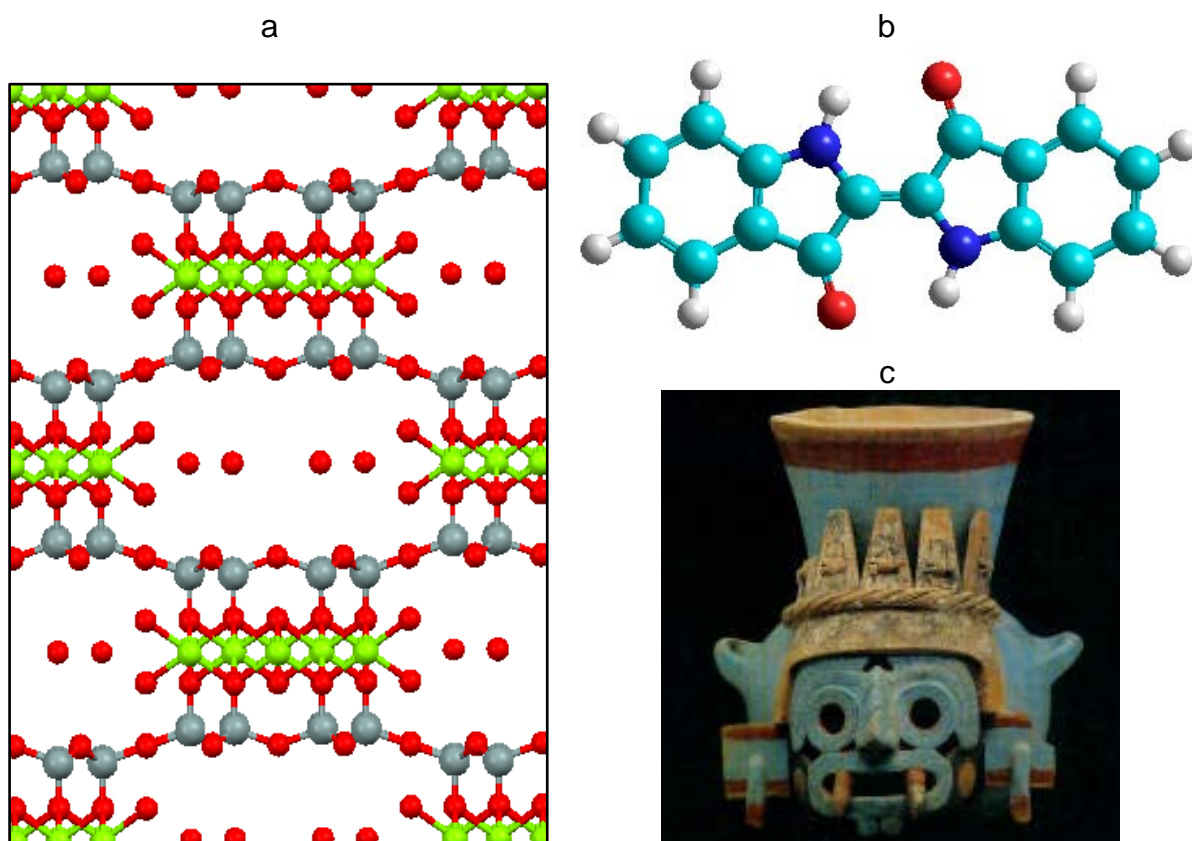
## 1 INTRODUÇÃO

Em face à crescente busca por novos materiais, muitas vezes combinando diversas propriedades, a comunidade científica mundial atualmente se vê frente a uma extensiva pesquisa no que diz respeito ao preparo de sistemas multifuncionais, onde diferentes componentes podem agir de forma sinérgica <sup>[1]</sup>. Uma alternativa interessante para se obter tal tipo de sistema são os compostos de intercalação orgânico-inorgânicos, cuja arquitetura específica destes materiais proporciona um efeito sinérgico entre a parte orgânica e inorgânica, resultando em novos compostos com propriedades físicas ou químicas distintas de seus componentes isolados <sup>[2-6]</sup>.

Uma vez sintetizados, esses novos materiais possuem as mais diferentes aplicações, tais como, membranas inteligentes e dispositivos de separação, (bio)sensores, dispositivos fotovoltaicos, fotocatalisadores, catalisadores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, células combustíveis, micro-óptica, novos cosméticos, liberação controlada de moléculas ativas na indústria de cosméticos e na medicina, compósitos combinando cerâmicos e polímeros, entre outros <sup>[2]</sup>.

Mais especificamente, o interesse na intercalação de ânions derivados de corantes orgânicos em matrizes hospedeiras inorgânicas se deve ao peculiar arranjo molecular imposto pela estrutura hospedeira. Este arranjo contribui para manter a estabilidade térmica e a estabilidade contra processos de dissolução, provida pelos constituintes inorgânicos, mantendo assim as propriedades ópticas da espécie corante intercalada. Assim, neste domínio de compostos de intercalação envolvendo corantes, é válido lembrar da longevidade do pigmento Azul Maya (*Maya Blue*). O pigmento não é um mineral de cobre e não tem nenhuma relação com o corante

natural ou Lápis-lazúli (Lazurite) como originalmente pensado <sup>[7]</sup>. O principal segredo deste pigmento foi desvendado no trabalho publicado no fim do século XX por Pollete <sup>[7]</sup>, e ficou constatado que na realidade o Azul Maya é formado majoritariamente por um complexo “argilomineral-composto orgânico” extremamente estável de uma super-rede de paligorsquita ((Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)·4H<sub>2</sub>O) com moléculas de índigo (estruturas apresentadas na Figura 1), que é resistente a soluções ácidas e alcalinas diluídas, tratamento por solventes, aquecimento moderado e até mesmo bio-corrosão <sup>[8-11]</sup>.



**Figura 1:** Estrutura da paligorsquita (a), estrutura da molécula de índigo (b) e estatueta Maya com o pigmento azul Maya aplicado (c). Em a: esferas verdes, cinzas e vermelhas representam os íons Mg<sup>+2</sup>/Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> e OH<sup>-</sup> (ou moléculas de água), respectivamente; em b: esferas ciano, azuis, vermelhas e brancas representam átomos de C, N, O e H, respectivamente <sup>[12-15]</sup>.

Outro exemplo é o “Azul do mar do Caribe” (*Caribbean Sea Blue*), que permaneceu inalterado após séculos de exposição sob drásticas condições de

temperatura e umidade da floresta tropical <sup>[8-10]</sup>. Porém ainda há discussão se as moléculas de índigo selam os canais da paligorsquita ou penetram no interior dos canais da estrutura <sup>[16,17]</sup> e se o ferro está presente como nanopartículas, goetita amorfa <sup>[18]</sup> ou em substituição ao argilomineral <sup>[19]</sup>.

Embora a técnica exata que o povo Maya empregou para sintetizar um pigmento tão sofisticado permanece desconhecida, é possível executar um método semelhante em laboratório. Polette descobriu que o complexo argilomineral/índigo impunha a estabilidade verificada no material <sup>[7]</sup>. Os resultados produzidos por métodos computacionais e investigações estruturais por meio de difração de raios X, de fonte síncrotron, forneceram as primeiras evidências da presença do índigo nos canais da paligorsquita, sobretudo das ligações químicas que mantiveram unidas as moléculas durante séculos. A obtenção refinada da estrutura da paligorsquita encontrada em fragmentos de murais em vários sítios mayas permitiu a determinação da origem da fonte de cada uma delas na produção do azul maya, tendo em vista que argilominerais de diferentes regiões podem conter impurezas diferentes e estruturas variadas. Como exemplos, há o caso de uma amostra de paligorsquita (chamada de *sak-lum*, na língua Maya), originária da península de Yucatan, que indica apenas a presença de dolomita como impureza; já a encontrada na região de Totonaca apresenta calcita em maior concentração do que dolomita como impureza. Pode-se concluir que, como os argilominerais são diferentes, não houve comércio do argilomineral e sim transferência do segredo da produção do azul Maya. Já naquela época, havia uma clara intenção da disseminação da tecnologia como forma de promoção e progresso da comunidade.

Porém, a mais importante contribuição é o fato de que o azul Maya é um material cuja estabilidade sem precedente é conseguida na ausência de metais



pesados, sendo de extrema importância para a indústria de tintas e de pigmentos, a qual anualmente consome uma grande quantidade de metais estrategicamente importantes e nocivos ao meio ambiente. A substituição desses pigmentos metálico-ferrosos por outros como o azul Maya, certamente, melhoraria a situação ambiental atual e resultaria em uma economia considerável de metais estratégicos [20,21].

Diante da ampla gama de possibilidade de aplicações desses materiais intercalados, diversas pesquisas estão sendo realizadas e ganhando força em diferentes áreas de pesquisa. Uma área em que um grande interesse é observado é a área de nanocompósitos poliméricos [6,22], esses compostos de intercalação vêm sendo empregados como materiais multifuncionais, que podem conferir mais de uma propriedade para o nanocompósito formado. Outras multifuncionalidades referentes a sistemas intercalados orgânico-inorgânicos em nanocompósitos poliméricos vêm sendo descritas na literatura, tais como sensores ópticos utilizando indicadores de pH gelatinosos [23], ou polímeros com propriedades ópticas não linear utilizando um material híbrido “saponita-cromóforo” em poliuretano [24].

Assim, observando o panorama da ciência atual, supomos que compostos de intercalação orgânico-inorgânicos (O/I) podem vir a constituir um sistema conveniente para a obtenção materiais multifuncionais que possam subseqüentemente ser usados como agente de reforço em polímeros [25]. Uma vez que a estrutura da matriz inorgânica é de grande importância na obtenção de nanocompósitos baseados em materiais poliméricos. Desde os primeiros trabalhos da Toyota's R&D no início na década de 90 [26-28] os nanocompósitos poliméricos têm recebido um considerável interesse da comunidade científica. A esmectita, um argilomineral do grupo 1:2, e a montmorilonita e seus derivados organo-modificados são os materiais lamelares mais utilizados na obtenção de tais nanocompositos [6,29-

<sup>31]</sup>. Recentemente uma especial atenção é dispensada aos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) devido a sua densidade de carga variável e sua ampla versatilidade química <sup>[32-34]</sup>.

Além dos HDLs, abre-se também uma nova perspectiva quanto aos hidroxissais lamelares (HSLs) uma vez que não há relatos na literatura do emprego desses materiais em nanocompósitos lamelares e não há relatos de intercalações de moléculas corantes, como o índigo, em sua estrutura lamelar, podendo assim gerar novos materiais multifuncionais.

## 1.1 MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS

Os materiais multifuncionais são constituídos tipicamente por materiais compósitos ou compostos de intercalação, onde diversas fases distintas atuam com uma diferente, mas necessária função. Essa função pode ser de carácter estrutural, de transporte, de lógica, ou de armazenamento de energia. Assim, multifuncionalidade, de acordo com Matic <sup>[35]</sup> é a redução da distância física entre os subsistemas e o acoplamento do desempenho das diferentes funções dos subsistemas. Como cada fase do material é escolhida para executar uma função de acordo com suas características, obtemos um material com um peso ou volume significativamente menor relativo a materiais inertes ou sem função útil no sistema <sup>[35, 36]</sup>.

Os materiais multifuncionais prometem atingir uma maior flexibilidade de aplicações, além de aumentar a eficiência do sistema e com isto reduzir a necessidade de manutenção em relação aos multicomponentes tradicionais. Em

adição, devido à escala nanométrica dos componentes, o material final possui uma melhor homogeneidade, além de permitir menores tempos de reação <sup>[36]</sup>.

A multifuncionalidade em um material pode ser integrada em diversas escalas dimensionais, assim, conforme o tamanho das fases constituintes do material diminui, aumenta a interação entre as fases e diminui a dificuldade de processamento do material compósito ou híbrido.

Matic categorizou os materiais multifuncionais em três classes de multifuncionalidade e os designou como tipo I, II ou III:

Tipo I: é a adição de subsistemas para providenciar um desempenho adicional ou melhorar uma função primária ou crítica do material. Os materiais desse tipo são compreendidos de fases em que uma função é simplesmente montada, revestida, ou laminada sobre outra fase, sendo usualmente um componente estrutural.

Tipo II: a multifuncionalidade desse tipo é a união ou co-locação de funções embutida dentro de componentes do sistema. Os materiais deste tipo são compostos de fases distintas em que a função de uma fase está embebida em outra fase, mas ainda é possível distinguir as diferentes fases que compõem o material. Este material também é usualmente um componente estrutural.

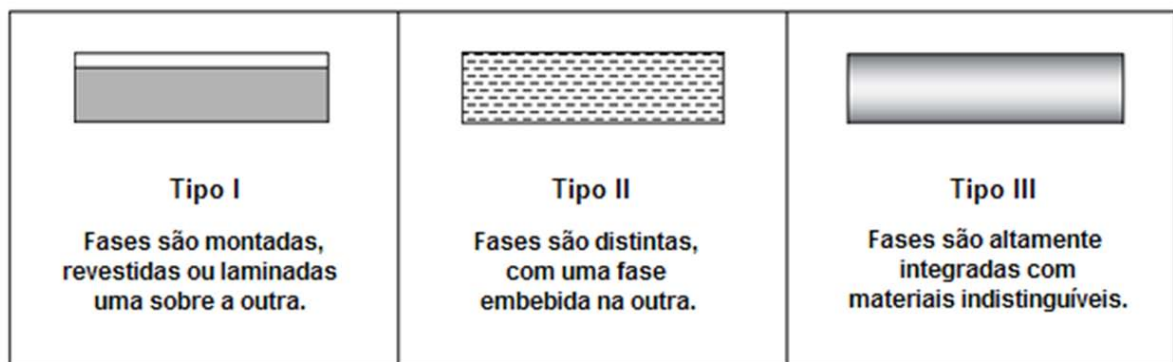
Tipo III: a multifuncionalidade do tipo III é a integração das funções compartilhadas em um volume do material. Os materiais desse tipo são verdadeiramente integrados em uma fase homogênea sem distinção de fases perceptível. A principal promessa dos materiais multifuncionais de estruturas “sob-demanda” é encontrado nos materiais do tipo III.

A progressão entre os materiais de multifuncionalidade do tipo I para tipo II para tipo III, também representa o caminho tecnológico desejado no curso do desenvolvimento global das estruturas multifuncionais <sup>[35]</sup>.

A Tabela 1 apresenta um resumo das características dos tipos I, II e III, e a Figura 2 apresenta a uma representação esquemática das estruturas dos tipos de materiais multifuncionais.

**Tabela 1: Resumo das características que definem cada tipo de material multifuncional.**

|  |
|--|
| <p><b>Tipo I:</b> Subsistemas adicionados</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Subsistemas adicionados para prover um desempenho adicional;</li> <li>• Conectividade ou elos entre os subsistemas;</li> <li>• Aumento físico ou acoplamento informacional entre os subsistemas.</li> </ul>                               |
| <p><b>Tipo II:</b> Componentes co-localizados</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Componentes co-localizados para prover uma integração no empacotamento do sistema;</li> <li>• Dimensionalidade e complexidade reduzida no sistema final;</li> <li>• Distâncias físicas entre os subsistemas são reduzidas.</li> </ul> |
| <p><b>Tipo III:</b> Materiais integrados</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais escolhidos para satisfazer mais de uma propriedade de um subsistema;</li> <li>• Volumes físicos dos subsistemas são combinados;</li> <li>• Volume e massa reduzidos no subsistema multifuncional final.</li> </ul>               |



**Figura 2: Representação esquemática dos três tipos de materiais multifuncionais <sup>[34]</sup>.**

O uso e as qualidades esperadas de um sistema determinam o *design* do material multifuncional, então o desempenho obtido é eminentemente diferente de suas fases isoladas, as quais atuam potencialmente de forma sinérgica entre si. Assim trabalhando as fases que compõem o material, a melhora de uma única função, tal como condutividade elétrica, deformação a uma força mecânica, densidade de energia, entre outros. Pode ser maximizada ou minimizada, de acordo

com a utilização pretendida. Porém para produzir materiais multifuncionais, uma nova metodologia de design de materiais é necessária de forma que ocorra a otimização da propriedade desejada em relação à função individual. Para alcançar esse objetivo devemos aprimorar as metodologias de sínteses atuais <sup>[36-38]</sup>.

A habilidade destes materiais para responderem ao ambiente que o cerca é muito útil e tem um largo impacto tecnológico. Como sistemas “inteligentes” estão sendo desenvolvidos para que as propriedades do material (tais como características, ópticas, elétricas ou mecânicas) respondam aos estímulos externos, assim, os pesquisadores têm se concentrado no intuito de compreender os princípios físicos fundamentais destes tipos de materiais. Investigações buscam avançar no entendimento molecular destes novos materiais multifuncionais e sua potencial multidisciplinaridade de aplicações, incluindo os campos da nanoeletrônica, energia e medicina <sup>[37]</sup>.

Os materiais multifuncionais estão no topo de uma grande área com enorme impacto potencial no que se refere ao desempenho, confiança e flexibilidade melhoradas com custo, tamanho e energia reduzidas no seu processo de fabricação.

## 1.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos são misturas de materiais, no qual um dos materiais atua como uma matriz e o outro na forma de carga, sendo que pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas. Os materiais que compõem um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. O foco de discussão deste trabalho

reside nos nanocompósitos de matriz polimérica, nos quais os agentes de carga são compostos de intercalação do tipo inorgânico/orgânico.

O início dos estudos entre um material inorgânico, mais especificamente um composto lamelar e um polímero deu-se através do preparo de nanocompósitos entre montmorilonita e nylon-6, sendo este trabalho desenvolvido por pesquisadores da Toyota no início da década de 90 <sup>[39-41]</sup>. A partir deste trabalho, diversos estudos vêm sendo realizados nos últimos anos demonstrando que nanocompósitos que contém baixas concentrações de aluminossilicatos lamelares (cerca de 2% em massa) tiveram o seu módulo elástico duplicado sem comprometer a resistência ao impacto do nanocompósito <sup>[6,40,41]</sup>.

Além disso, a incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior estabilidade térmica <sup>[42]</sup>, sendo o diferencial o baixo teor de carga inorgânica (cerca de 2-5%) em contraste com até 50% de aditivos utilizados nos polímeros anti-chamas clássicos. Além disso, atribuem também melhores propriedades ópticas <sup>[43]</sup>, magnéticas <sup>[44]</sup> ou elétricas <sup>[45]</sup> à matriz. As cargas utilizadas possuem dimensões nanométricas (1-500 nm) e conseqüentemente uma elevada área superficial, o que promove uma melhor dispersão na matriz polimérica e com isso uma melhora das propriedades físicas do compósito. Além disso, o preparo de nanocompósitos poliméricos permite em muitos casos encontrar uma relação entre um baixo custo, uma vez que se utilizarão uma menor quantidade de carga e um elevado nível de desempenho, além da potencial sinergia entre os componentes.

As estruturas dos compósitos poliméricos reforçados com materiais lamelares, as quais dependem do método de preparação e dos componentes utilizados em seu preparo, são classificados em três tipos principais:

a – Microcompósito com fases separadas: esse tipo é observado quando o polímero está adsorvido às lamelas, e duas fases distintas são obtidas, como observado na Figura 3a.

b – Nanocompósito intercalado: esse tipo é obtido quando cadeias poliméricas são intercaladas em seus espaçamentos interlamelares, de forma alternada. Nesse caso, a intercalação do polímero geralmente acarreta um aumento no espaçamento interlamelar, ou seja, na distância entre duas lamelas inorgânicas adjacentes, Figura 3b.

c – Nanocompósito esfoliado: observa-se este tipo de nanocompósito quando o material não apresenta mais ordenamento ao longo do eixo de empilhamento das lamelas (quebra das ligações entre as lamelas e separação das lamelas em forma de unidades individuais), ou então, quando o espaçamento entre as lamelas inorgânicas é maior que 8 nm, Figura 3c.

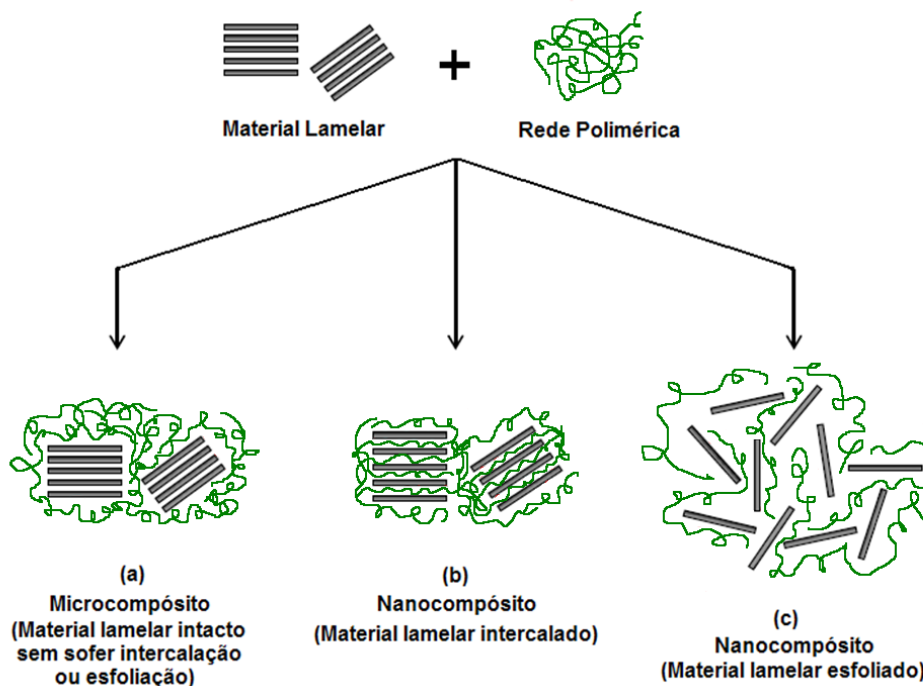


Figura 3: Esquema dos tipos de compósitos que podem ser obtidos entre a interação entre um polímero e um material lamelar <sup>[6]</sup>.

Diversas rotas de síntese vêm sendo utilizadas no intuito de se preparar os nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais lamelares, entre elas podemos citar as principais <sup>[6]</sup>:

- *Polimerização intercalativa in situ*: onde o material lamelar é intumescido dentro de uma solução contendo o monômero, com o intuito de se intercalar o monômero entre as lamelas. A seguir procede-se reação de polimerização de forma que o polímero seja gerado diretamente na região interlamelar. A reação de polimerização é iniciada normalmente pela ação de calor ou de radiação, através de um iniciador orgânico, ou ainda, por um catalisador fixo <sup>[26]</sup>.

- *Esfoliação-adsorção*: neste método primeiramente é feita a esfoliação do material lamelar em um solvente em que o polímero seja solúvel. Alguns compostos lamelares apresentam forças de interação fracas entre as lamelas e podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. O polímero é passível de ser adsorvido nas lamelas esfoliadas e, quando o solvente é evaporado, estas remontam a estrutura do material lamelar, intercalando o polímero para formar uma estrutura multilamelar ordenada <sup>[46]</sup>.

- *Intercalação do polímero fundido*: esta técnica envolve a mistura do material lamelar com a matriz polimérica em seu estado fundido. Nesse caso, se as superfícies das lamelas forem suficientemente compatíveis com o polímero desejado, o polímero pode penetrar no espaço interlamelar e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Nessa técnica, não se requer nenhum solvente e se apresenta muito promissora de ser aplicada por sua baixa complexidade tecnológica <sup>[47]</sup>.

- *Síntese através de um modelo (template)*: esse método somente é utilizado com polímeros solúveis em água. Neste caso, o material lamelar é formado *in situ*



em uma solução aquosa que contenha o polímero de desejado. Essa técnica é baseada nas forças de automontagem, onde o polímero ajuda a nucleação e o crescimento das lamelas inorgânicas. À medida que as lamelas crescem, os polímeros são retidos e intercalados entre elas <sup>[48]</sup>.

- *Método por Casting:* neste método, o material lamelar após ser submetido a um tratamento de desagregação em banho de ultra-som, é adicionado ao polímero previamente solubilizado, esta mistura é após a sua homogeneização, transferida para uma forma onde o solvente é evaporado, obtendo se assim o nanocompósito <sup>[49,50]</sup>.

A Figura 4 apresenta uma representação esquemática das possíveis formas de obtenção dos nanocompósitos poliméricos com compostos lamelares.

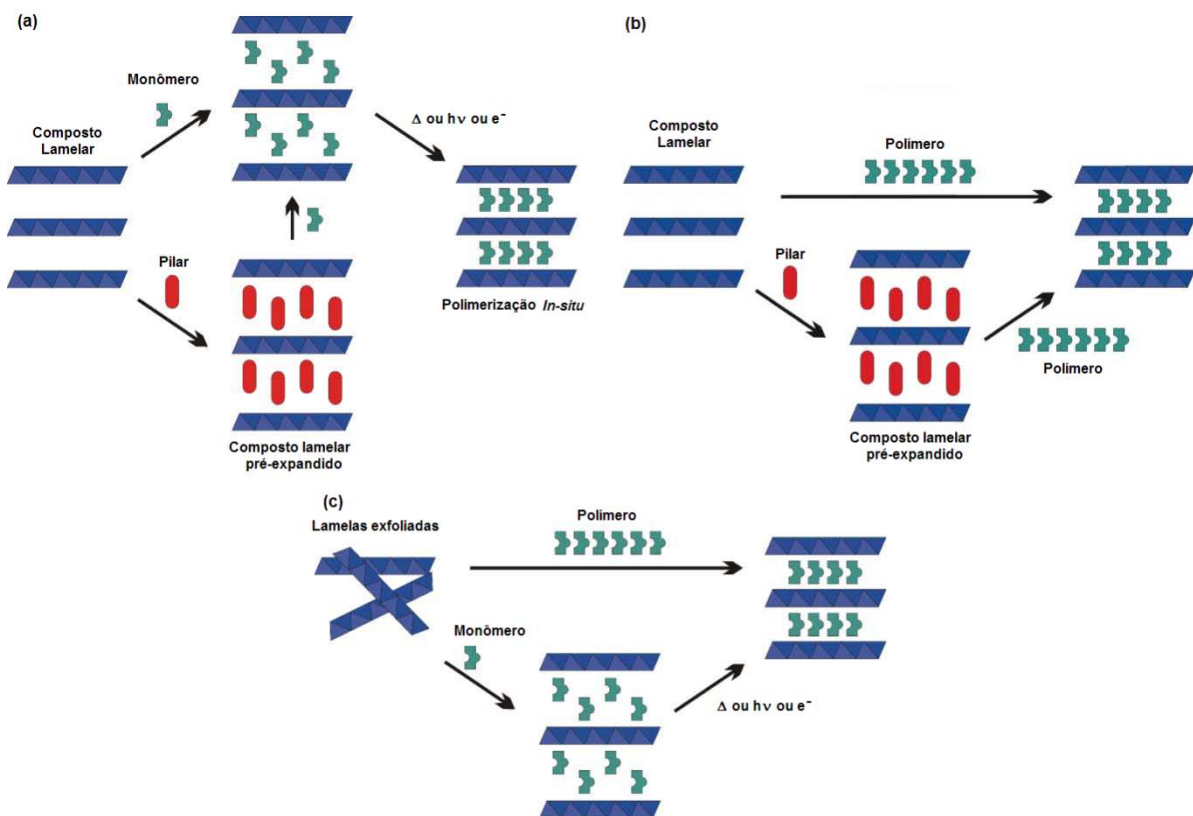


Figura 4: Representação esquemática de algumas possíveis formas de obtenção de nanocompósitos poliméricos com compostos lamelares, onde (a) polimerização *in situ* de um monômero intercalado, (b) intercalação direta de uma macromolécula de alto peso molecular e (c) esfoliação e remontagem de um composto lamelar com o polímero <sup>[32]</sup>.

Com a diversidade de compostos lamelares existentes, estes vêm sendo extensivamente empregados na síntese de nanocompósitos orgânico/inorgânicos, assim os compostos lamelares vêm sendo fortemente empregados neste tipo de aplicação.

### 1.3 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais nas quais os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades conhecidos como lamelas, as quais são ligadas umas às outras através de forças fracas ou através de interações eletrostáticas entre os íons interlamelares <sup>[51-53]</sup>.

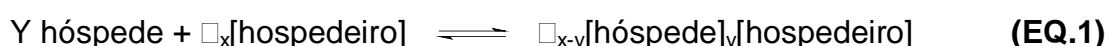
Se considerarmos a distribuição de cargas elétricas na estrutura lamelar, os compostos lamelares podem ser divididos em três classes distintas, esses compostos com carga negativa nas lamelas, chamados de argilas catiônicas (silicatos lamelares), compostos com lamelas neutras (grafite) e compostos que possuem carga positiva nas lamelas, também conhecidos como argilas aniônicas (principal exemplo refere-se ao mineral hidrotalcita). No primeiro caso, os compostos com cargas negativas nas lamelas podem receber espécies catiônicas em seu espaço interlamelar, e por sua vez os compostos com lamelas carregadas positivamente recebem ânions em seu espaço interlamelar. Em muitas classes de sólidos lamelares, as lamelas possuem essas cargas elétricas devido às substituições isomórficas de íons de cargas diferentes na rede. Entre estes, diferentes exemplos podem ser observados em diferentes tipos de argilas, em hidróxidos duplos lamelares e fosfatos de metais em estado de oxidação IV+. Assim,

o composto lamelar para alcançar a neutralidade eletrônica de sua estrutura, íons de carga contrária, normalmente solvatados por moléculas de água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos por íons de compensação [54].

Os materiais com estrutura lamelar são sólidos bidimensionais que possuem átomos firmemente ligados entre si formando lamelas, as quais são ligadas por forças fracas. A região de interação fraca entre as lamelas é conhecida como espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals (Figura 5).

Os compostos lamelares são passíveis de sofrer processos de intercalação tais como os que ocorrem nos argilominerais do grupo das esmectitas, calcogenetos de metais de transição, grafite, entre outros. Os processos de intercalação envolvem a metodologia de troca iônica e reações de rearranjo redox. A terminologia “rearranjo redox” é usada para demonstrar que moléculas reagentes são modificadas estruturalmente de forma a gerar espécies iônicas, via processos de óxi-redução dos metais da matriz hospedeira, durante o processo de intercalação [55].

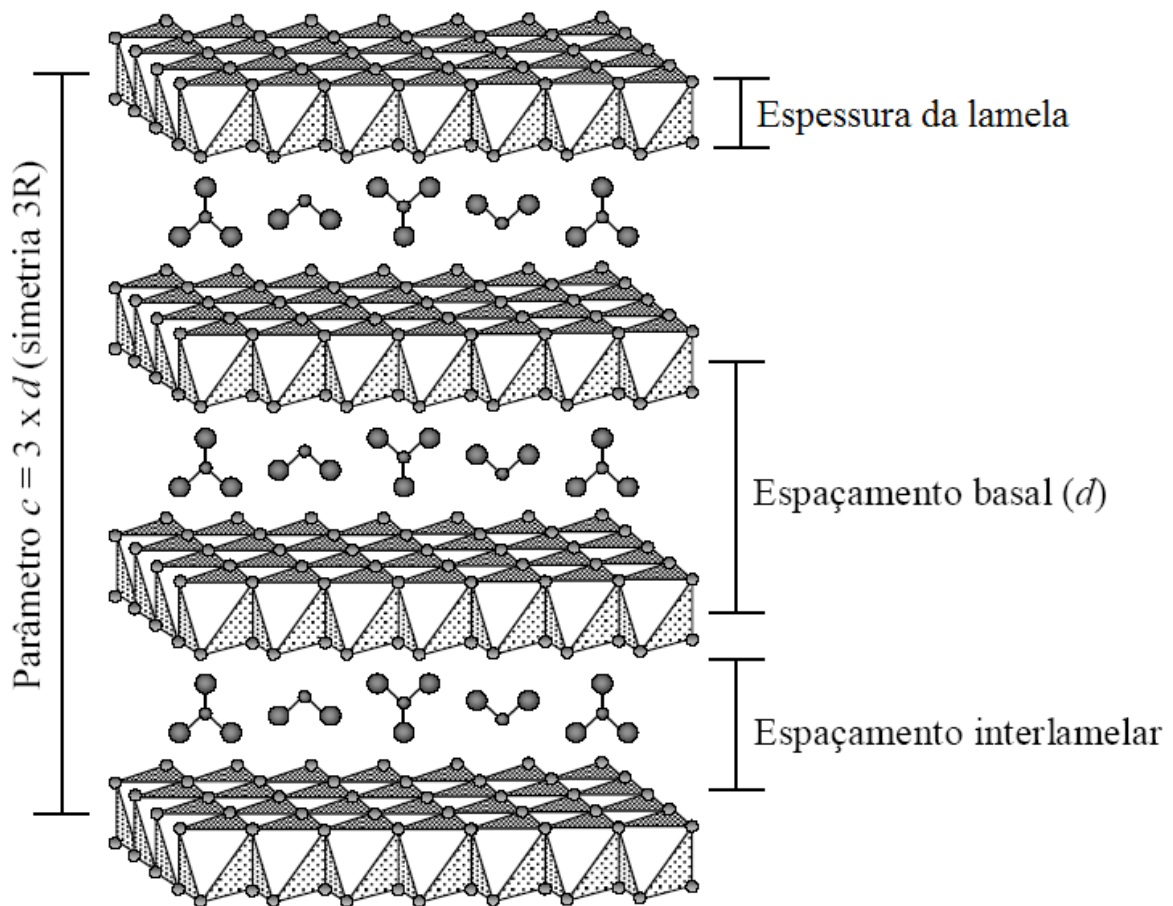
As reações de intercalação sofrida por esses compostos podem ser descritas como a inserção de uma espécie hospede móvel (seja estes, átomos, moléculas ou íons) em uma estrutura hospedeira cristalina, desde que esta estrutura hospedeira possua sítios livres cristalograficamente definidos ( $\square$ ), passíveis de acomodar espécies hóspedes como indicado na equação 1:



Como visto na Equação 1, os processos de intercalação são geralmente reversíveis, e também podem ser caracterizados como processos topotáticos, se a

integridade estrutural da matriz hospedeira esteja formalmente preservada durante o processo de intercalação ou desintercalação <sup>[54]</sup>.

Os cátions ou ânions intercalados podem ser solvatados por moléculas orgânicas ou inorgânicas variadas <sup>[55]</sup>. Dependendo da energia de solvatação do cátion, a camada de solvatação é maior ou menor e considerando as pequenas dimensões dos cátions intercalados, as camadas de solvatação definem a variação do espaçamento basal ( $d$ , Figura 5) <sup>[56,57]</sup>.



**Figura 5:** Parâmetros comumente utilizados nos compostos lamelares. Exemplo de estrutura de uma hidrotalcita com estrutura do tipo 3R.

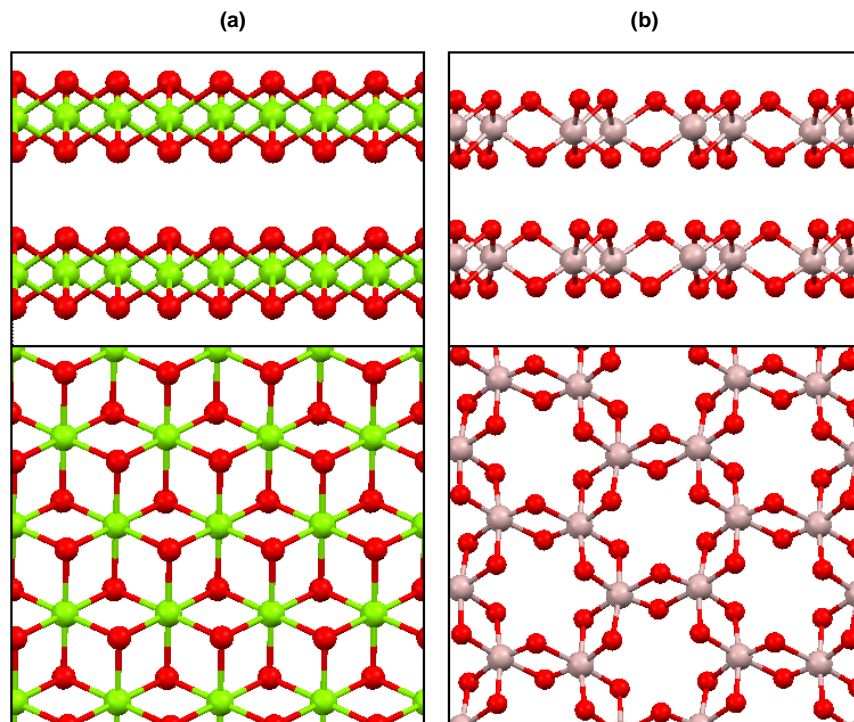
Uma das famílias mais simples nos compostos com estruturas lamelares pertence aos hidróxidos de metais alcalino-terrosos ou de transição. Um dos

exemplos mais comuns envolvem a estrutura da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), e também, a gibbsita, bayerita, nordstrandita e doyleita (variedades polimórficas do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), entre outros <sup>[56]</sup>.

A estrutura mais representativa e adotada por vários hidróxidos simples é a estrutura da brucita <sup>[57]</sup>. Na brucita (Figura 6a), os átomos de magnésio são coordenados octaedricamente a seis hidróxidos. Os octaedros são compostos de íons de magnésio com uma carga 2+ ligada a seis hidróxidos coordenados octaedricamente com uma carga 1-. Cada um dos hidróxidos está ligado a três átomos de magnésio, gerando uma estrutura chamada de tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados. O resultado deste arranjo é uma camada neutra desde  $2/6+ = 1/3+$  (carga 2+ dos magnésios dividida por seis ligações com hidróxidos) e  $1/3- = 1/3-$  (carga 1- dos hidróxidos dividida entre três ligações com magnésio); então as cargas cancelam-se. Outro exemplo comum de hidróxido simples é a gibbsita, entretanto a sua estrutura difere da brucita devido a carga extra que os íons alumínio 3+ conferem a estrutura em relação aos íons magnésio 2+ da brucita. Os octaedros no caso da gibbsita requerem que um terço seja livre de um íon central, para que a estrutura se mantenha neutra, esse tipo de estrutura é chamada de di-octaédrica. As estruturas da brucita e gibbsita são apresentados na Figura 6. Esses cálculos de balanceamento de cargas é baseado no princípio de valências eletrostáticas de Pauling (segunda regra de Pauling) que postula que em uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência de cada cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura <sup>[58,59]</sup>.

A falta de uma carga sobre as lamelas da brucita e gibbsita significa que não haverá carga para reter íons entre as lamelas e atuar como uma "cola" para manter

as lamelas unidas. As lamelas somente se mantêm juntas por forças residuais de ligação e isto resultará em um material facilmente clivável. No plano das lamelas as unidades octaédricas são ligadas umas às outras pelas arestas, produzindo lamelas bidimensionais, separadas entre si por um espaçamento basal de 0,476 nm para a brucita e 0,485 para a gibbsita. Nessas lamelas, ambos os lados são preenchidos com íons hidróxido, sendo potencialmente passíveis de serem funcionalizados (reação de intercalação na qual o hóspede reage com a superfície da matriz hospedeira). Exemplos da funcionalização de hidróxidos simples são bastante raros na literatura <sup>[60-65]</sup>.



**Figura 6: Estruturas da brucita (a) e gibbsita (b), visões laterais (acima) e superiores (abaixo) das lamelas. Onde esferas verdes, cinzas e vermelhas representam os íons  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $OH^-$ , respectivamente <sup>[12,13]</sup>.**

Com estrutura derivada da brucita, temos os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares que serão discutidos nas próximas sessões.

## 1.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintéticos ou naturais, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas. Assim, os hidróxidos duplos lamelares pertencem a uma classe de argilominerais, em que os exemplos mais típicos são os minerais hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e da piroaurita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ) [66].

Os minerais da família das argilas aniônicas, aos quais os HDLs se enquadram, são descritos por mineralogistas desde o início do século XX (Kurnakov e Chernykh 1926; Aminoff e Broomé 1930; Read e Dixon 1933; Frondel 1941) [67]. Entretanto, o primeiro relato da existência destes minerais ocorreu na Suécia, em 1842, com a descoberta de um mineral branco que podia ser facilmente macerado, resultando em um pó semelhante ao talco. A este mineral foi dado o nome hidrotalcita. Na mesma época foi descoberto outro hidroxicarbonato misto composto por magnésio e ferro que apresentava semelhança ao ouro quando aquecido, a este mineral foi dado o nome de piroaurita. Com o avanço das pesquisas foi descoberto que a piroaurita possuía estrutura análoga a da hidrotalcita e de vários outros minerais que possuíam características semelhantes, mas compostos por elementos diferentes [68]. Manasse foi quem propôs a primeira formulação para a hidrotalcita [ $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] [32], por muitos anos a premissa que esses minerais eram compostos por uma mistura de hidróxidos se manteve, até que Manasse percebesse que os ânions carbonatos eram essenciais para a composição da estrutura.

O interesse na química dos HDLs aumentou e a partir 1930, Feitknecht realizou as diversas sínteses de compostos com a estrutura do tipo da hidrotalcita, os quais ele denominou *estruturas de duplas camadas (doppelschichtstrukturen)*

[32,69,70]. Feitknecht tinha proposto que os compostos sintetizados eram constituídos por camadas alternadas uma camada de hidróxidos de um tipo de cátion com uma camada de hidróxidos de outro tipo de cátion, mas essa hipótese de estrutura foi descartada por Allmann e Talyor <sup>[71]</sup>. Através de análises de difração de raios X em monocristal, os pesquisadores concluíram que ambos os cátions (di e trivalentes) estão localizados na mesma lamela e somente os íons carbonato e a água estão localizados na região interlamelar.

Na literatura, o primeiro artigo científico que trata de compostos do tipo da hidrotalcita foi escrito em 1971 por Miyata <sup>[72]</sup>. Ele e sua equipe reportaram a utilização de compostos do tipo hidrotalcita em catálises básicas. A partir de então o interesse das indústrias cresceram junto à vontade da comunidade científica de explorar esses materiais, devido sua grande gama de propriedades e aplicações, os HDLs, dia após dia vêm se destacando pelo desenvolvimento de novos métodos de síntese, caracterização e aplicação.

#### 1.4.1 Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares

A estrutura dos HDLs pode ser descrita como derivada da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), mas diferente da brucita, as lamelas dos HDLs não conseguem satisfazer o princípio de valências eletrostáticas de Pauling <sup>[58]</sup> por si só, exigindo a presença dos ânions interlamelares para compensar o resíduo de carga positiva resultante do desbalanceamento de carga. O desbalanceamento das cargas é resultado da substituição isomórfica de parte dos metais divalentes por metais trivalentes. As lamelas hospedeiras de um HDL são poli-hidroxicações bidimensionais e como na



brucita as unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita (Figura 7) <sup>[73]</sup>.

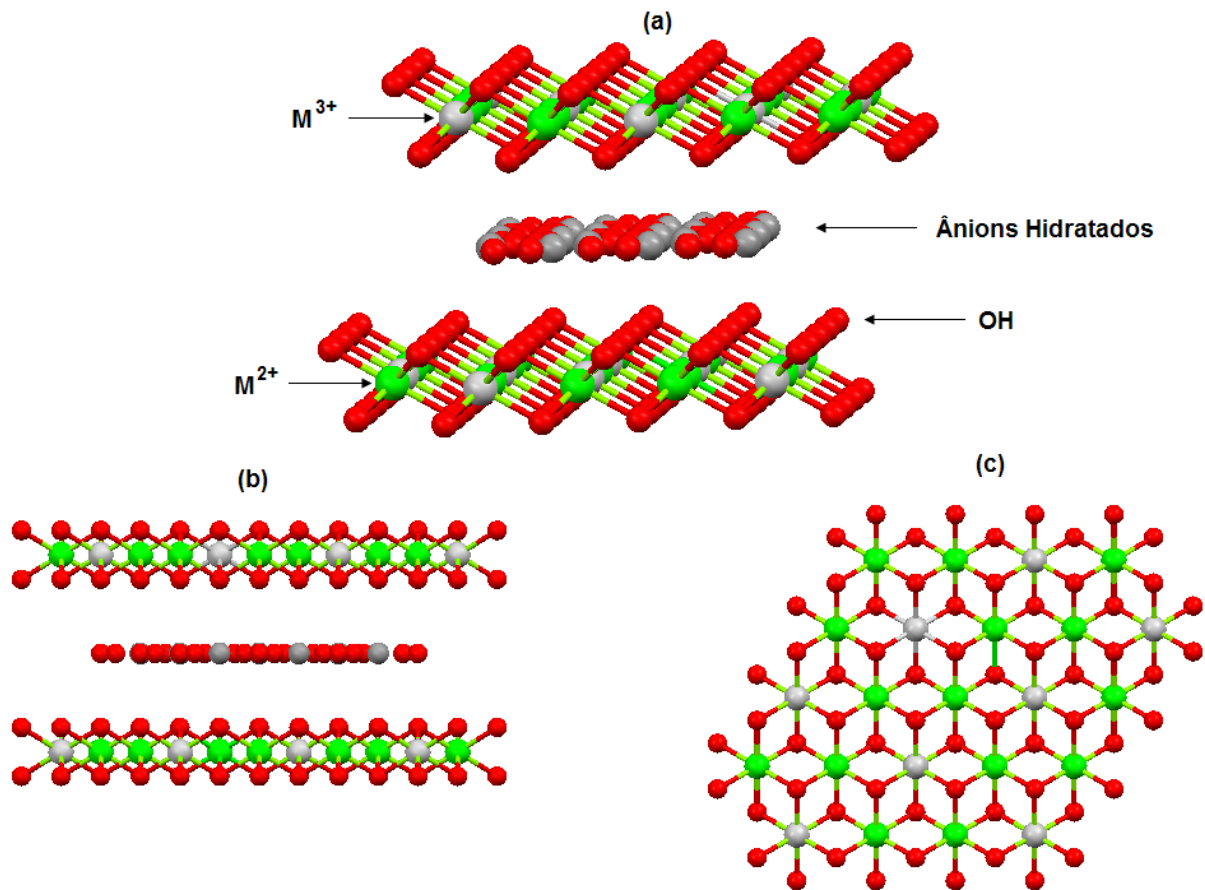


Figura 7: Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (a), visão lateral (b) e visão superior de uma lamela (c) <sup>[12,13]</sup>.

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo <sup>[69]</sup>.

A composição dos HDL's pode ser escrita pela seguinte fórmula geral:

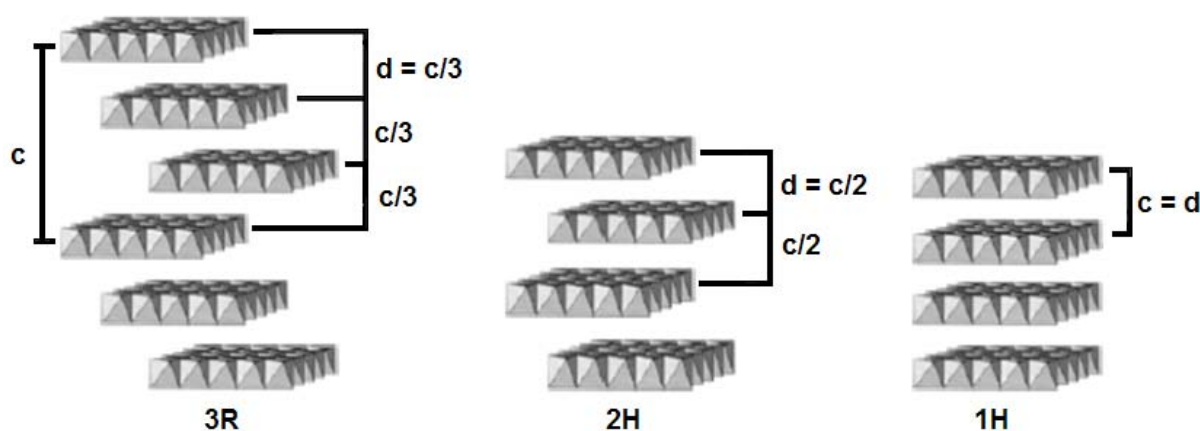


Onde:  $A^{m-}$  é um ânion de carga negativa  $m$ ;  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são metais di e trivalentes respectivamente; e  $n$  é um número variável de moléculas de água presente no material <sup>[74,75]</sup>.

Os HDLs possuem uma célula unitária hexagonal, com exceção da razão  $M^{II}/M^{III} = 1$ , cuja célula unitária é ortorrômbica. Quando analisados pela técnica de difração de raios X em pó, os HDLs apresentam um padrão característico. As reflexões basais ( $00l$ ) são relacionadas ao empilhamento das lamelas, as reflexões ( $hk0$ ) estão relacionadas à organização da estrutura no interior das lamelas e as reflexões ( $0kl$ ) são relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. De acordo com a ordem do empilhamento no sistema hexagonal é possível obter três polítipos:

- 3R, com distância interlamelar igual a  $c/3$ ; este polítipo é encontrado na grande maioria dos HDLs naturais ou sintéticos;
- 2H, com distância interlamelar igual a  $c/2$ ; mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões <sup>[68,69]</sup> e
- 1H, com distância interlamelar igual a  $c$ ; bastante raro e associado à HDLs altamente hidratados, freqüentemente intercalados com ânion sulfato ( $d \approx 11 \text{ \AA}$ ) <sup>[68,76]</sup>.

A Figura 8 mostra os polítipos 3R, 2H e 1H para os HDLs.



**Figura 8: Representação dos diferentes polítipos de HDLs. Os ânions interlamelares não estão representados.**

Nos HDLs, as unidades octaédricas estão longe de ser um poliedro regular. O octaedro é “achatado” na direção de empilhamento das lamelas, o que diminui a simetria do cátion de  $O_h$  para uma simetria  $D_{3d}$  como é ilustrada na Figura 9 para um HDL baseado no sistema Zn-Al. Esse abaixamento da simetria faz com que ocorra uma diminuição na espessura da lamela ( $h$ ) e ocorra um concomitante aumento na distância entre os metais (parâmetro  $a$ ), esse aumento na distância é também observado para os grupos  $OH^-$  no mesmo lado da lamela, diminuindo assim a energia do sistema. Se o raio de um dos cátions metálicos torna-se muito grande, ocorre um segundo abaixamento de simetria ( $D_{3d}$  para  $C_{3v}$ ) devido a uma abertura na face do octaedro voltada ao domínio interlamelar com o surgimento de um novo ponto de coordenação com uma molécula de água interlamelar, este ambiente é observado em minerais do grupo da hidrocalumita [32,70].

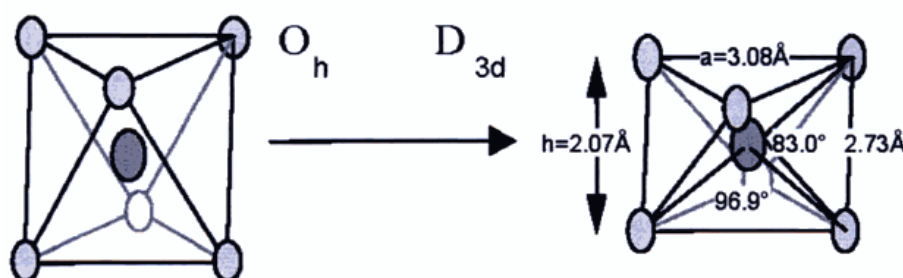


Figura 9: Distorção de uma unidade octaédrica em um HDL Zn-Al [70].

A espessura da lamela varia com a composição e o espaçamento basal para um HDL será igual à espessura da lamela mais a dimensão do ânion intercalado. O tamanho do ânion interlamelar irá depender da sua dimensão absoluta e também da sua orientação em relação às lamelas, ou seja, qual eixo do ânion está em posição perpendicular à lamela. Normalmente o espaçamento interplanar é definido pelo diâmetro do ânion intercalado, porém para alguns casos de ânions menores que a molécula de água, esse espaçamento é definido pelo diâmetro da molécula de água.

### 1.4.2 Cátions nos HDLs

Um grande número de hidróxidos duplos lamelares naturais ou sintéticos, contendo vários cátions metálicos, vem sendo estudado e sintetizado com sucesso. Geralmente os cátions di e trivalentes encontrados nos HDLs pertencer ao terceiro e quarto período da tabela periódica dos elementos, assim os cátions mais comuns encontrados nos HDLs são:

- Cátions divalentes: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca;
- Cátions trivalentes: Al, Cr, Mn, Fe, Co.

Diversos autores utilizaram várias combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDL's, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado.

Para formar os HDLs, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica o que implica em uma faixa de raio iônico cujo valor, normalmente aceito pelos pesquisadores, é de 0,65-0,80 Å para os metais divalentes e 0,62-0,74 Å para os metais trivalentes, com exceção para o  $\text{Al}^{3+}$  que possui raio 0,50 Å [69,70,77,78].

Também é possível ocorrer a síntese de HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente, este fato amplia ainda mais as possibilidades na composição de HDLs diferentes [79-81]. Esses HDLs com três metais são algumas vezes denominados de hidróxidos triplos lamelares (HTL).

Um caso especial que ocorre com os HDLs é a obtenção de fases contendo um único metal em dois estados de oxidação diferentes (Ex.:  $[\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), estes HDL's constituem os "green rusts" ou ferrugens verdes [78-84].

A Tabela 2 apresenta várias combinações de cátions que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares em diferentes condições experimentais.

**Tabela 2: Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL's.**

| M <sup>2+</sup> | M <sup>3+</sup> |    |    |    |    |    |    |     |    |   |    |   |    |     |
|-----------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|-----|----|---|----|---|----|-----|
|                 | Al              | Fe | Cr | Co | Mn | Sc | Ga | Ti* | La | V | Sb | Y | In | Zr* |
| Mg              | X               | X  | X  | X  | X  | X  | X  |     | X  | X | X  | X | X  | X   |
| Ni              | X               | X  | X  | X  | X  |    | X  |     | X  |   |    |   |    |     |
| Zn              | X               | X  | X  |    |    |    | X  |     | X  |   |    |   |    |     |
| Cu              | X               | X  | X  |    |    |    | X  |     |    |   |    |   |    |     |
| Co              | X               | X  | X  | X  |    |    | X  | X   | X  | X |    |   |    |     |
| Mn              | X               |    | X  |    | X  |    | X  |     |    |   |    |   |    |     |
| Fe              | X               | X  |    | X  |    |    | X  |     |    |   |    |   |    |     |
| Ca              | X               | X  | X  |    |    |    | X  |     | X  |   |    |   |    |     |
| Li**            | X               |    |    |    |    |    |    |     |    |   |    |   |    |     |

\* Tetravalente, \*\* Monovalente.

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDL's ( $M^{2+}/M^{3+}$ ), segundo de Roy<sup>[67]</sup>, pode variar na faixa de 1 a 6, o que resulta em uma faixa de  $x$  entre  $0,14 \leq x \leq 0,5$ , sendo  $x$  a fração de metais trivalentes presente na equação geral dos HDLs (EQ.2). Entretanto, outros pesquisadores consideram que, para se obter um HDL puro faixa de  $x$  deve variar apenas entre  $0,2 \leq x \leq 0,34$ , o que resulta em uma razão  $M^{2+}/M^{3+}$  entre 2 e 4<sup>[68,71]</sup>. Esta razão além de determinar a densidade de carga na lamela do HDL, possui também grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. De modo geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica. Uma redução nesta razão (ou

aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o aumento, diminui a capacidade total de troca aniônica do material <sup>[69]</sup>.

### 1.4.3 Ânions nos HDLs

Para os ânions localizados no espaço interlamelar a escolha é bem versátil. Existe uma grande quantidade de ânions, em geral hidratados, que podem se alojar no espaço interlamelares dos HDL's e praticamente não há limitação para a sua natureza. Algumas espécies típicas presentes nos espaços interlamelares são <sup>[77,85]</sup>:

- ânions inorgânicos comuns: haletos ( $X^-$ ),  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $BrO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $Si_2O_5^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $C_{60}$ , entre outros;
- ânions orgânicos: carboxilatos, dicarboxilatos, benzenocarboxilatos, alquilsulfatos, alcanosulfonatos, t-butanoato, glicolato, corantes orgânicos, entre outros;
- complexos aniônicos de metais de transição:  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ,  $[IrCl_6]^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ ,  $[Ru(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Ru(CN)_6]^{3-}$ , entre outros;
- ligantes macrocíclicos e seus complexos metálicos: porfirinas e ftalocianinas e seus complexos derivados  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , entre outros;
- iso- e heteropolioxo-metalatos:  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $W_7O_{24}^{6-}$ ,  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , ânions de Keggin  $\alpha-(XM_{12}O_{40})^{n-}$  ( $X = H, Si, P, Ge, etc., M = Mo, V, W, etc.$ ),  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $PW_6Mo_6O_{40}^{3-}$ ,  $PV_3W_9O_{40}^{6-}$ , entre outros;

- polímeros aniônicos: poli(vinilsulfonato), poli(estirenosulfonato), poliacrilato, polianilina, poli(álcool vinílico) ionizado, poli(etilenoglicol), entre outros;
- ânions de interesse biológico: vários amino ácidos, DNA com 500-1000 pares de bases, CMP, AMP, GMP, ATP, ADP, e espécies correlatas.

Os ânions passíveis de serem intercalados são diversificados e são bem diferentes em suas estruturas, dimensões e cargas, mesmo assim, todos são hospedados entre as lamelas dos HDLs no seu espaço interlamelar. Essa característica é geralmente refletida no espaçamento interplanar do material. Em geral, os ânions são orientados de uma forma a maximizar a interação com as lamelas que os cercam. Por exemplo, os ânions carbonatos são usualmente posicionados em paralelo as lamelas de forma que os seus três átomos de oxigênio possam interagir por igual com os grupos hidróxidos formando ligações hidrogênio com estes. Esta orientação tenta maximizar a interação eletrostática entre os ânions carbonato e a carga positiva das lamelas. Entretanto, o carbonato pode mudar sua orientação, paralelo entre as lamelas ( $D_{3h}$ ) para uma posição perpendicular ( $C_{2v}$ ) às lamelas, este efeito é observado quando o conteúdo de cátions trivalentes aumenta para valores em torno de 0,44 (razão  $M^{2+}/M^{3+}$ ). De outra forma, o íon nitrato tem a mesma geometria que o carbonato, mas sua baixa densidade de carga faz com que este desvie da estrutura plana paralela as lamelas, mesmo em pequenos valores de  $x$ . Uma vez que é necessário o dobro de ânions nitrato para satisfazer a carga positiva das lamelas, estes se posicionam perpendicular as lamelas, para acomodar esses ânions <sup>[85]</sup>. Outras orientações são adotadas por ânions com outras estruturas e/ou cargas diferentes.

A Tabela 3 apresenta diversos valores de espaçamentos basais para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares.

**Tabela 3: Valores de espaçamentos basais (d) para alguns HDLs<sup>[68]</sup>.**

| Ânion                         | d (Å) |
|-------------------------------|-------|
| OH <sup>-</sup>               | 7,55  |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 7,65  |
| F <sup>-</sup>                | 7,66  |
| Cl <sup>-</sup>               | 7,86  |
| Br <sup>-</sup>               | 7,95  |
| I <sup>-</sup>                | 8,16  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 8,79  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 8,58  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 9,20  |

Como os ânions hidratados estão alojados nos espaços interlamelares, estes são livres para se movimentarem, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação<sup>[54]</sup>.

#### 1.4.4 Capacidade de Troca Aniônica

A capacidade de troca aniônica (CTA) é uma característica notável desta classe de materiais. A CTA pode ser expressa pela seguinte equação:

$$CTA = \frac{q}{M \cdot 10^5} \quad (\text{meq}/100 \text{ g}) \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:  $q$  é a carga da lamela; e  $M$  é a massa de cada unidade octaédrica. A taxa de substituição (proporção  $M^{2+}/M^{3+}$ ) resulta em um forte impacto na CTA, assim



como na carga das lamelas <sup>[86]</sup>. A Tabela 4 apresenta as CTAs para as razões de 1 a 5.

**Tabela 4: Valores de capacidades de troca aniônica em relação a taxa de substituição.**

| Razão $M^{II}/M^{III}$ | $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ | CTA (meq/100 g) |
|------------------------|------------------------------|-----------------|
| 1                      | 0,50                         | 511             |
| 2                      | 0,33                         | 339             |
| 3                      | 0,25                         | 253             |
| 4                      | 0,20                         | 202             |
| 5                      | 0,17                         | 169             |

#### 1.4.5 Métodos de Síntese

Desde o surgimento da síntese de HDLs publicado em 1942 por Feitknecht <sup>[32]</sup>, os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos, e podem ser divididos em: a) métodos diretos, nos quais o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos mais difundidos o método de co-precipitação, o método do sal-óxido, o método sol-gel e o método de síntese hidrotérmica; b) métodos indiretos, um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído por um ânion de interesse.

A síntese de HDLs em laboratório merece especial atenção uma vez que vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, a razão entre  $M^{2+}/M^{3+}$ , a natureza dos cátions, a natureza do ânion, o pH de síntese, e, em alguns casos, o controle da atmosfera do meio de reação. Além desses fatores, para a obtenção de materiais mais cristalinos, é importante controlar também as concentrações das soluções, a velocidade de adição das soluções, o grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), o pH durante

a adição (para o método a pH constante) e a temperatura da mistura, embora normalmente as sínteses sejam realizadas à temperatura ambiente.

Os principais métodos utilizados em síntese direta são:

- *Co-precipitação:*

O método de co-precipitação pode ser subdividido em três metodologias diferentes:

i) método de co-precipitação a pH crescente: também chamado de método da titulação, consiste na precipitação simultânea (co-precipitação), quando se adiciona uma solução alcalina, contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução contendo os cátions. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em pHs mais baixos que os bivalentes, dificilmente serão obtidos HDLs puros através deste tipo de método <sup>[67]</sup>.

ii) método de co-precipitação a pH decrescente: O processo experimental do *método de co-precipitação a pH decrescente* consiste em adicionar uma solução contendo os sais dos cátions sobre uma solução que contem a base e o ânion a ser intercalado. Este método é bastante simples e tem apresentado bons resultados <sup>[66]</sup>.

iii) método de co-precipitação a pH constante. A preparação de HDLs pelo *método de co-precipitação a pH constante* é o processo de síntese mais utilizado para obtenção de vários tipos de HDLs sintéticos. Este método geralmente apresenta resultados altamente satisfatórios, com a obtenção de HDLs com boa organização estrutural e pureza de fase. Neste método, uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado. Durante a síntese, uma solução contendo NaOH ou KOH é adicionada para manter o pH constante num valor considerado como ótimo para co-precipitação <sup>[67,68]</sup>. A Figura 10 apresenta as faixas de pH para obtenção de alguns HDLs.

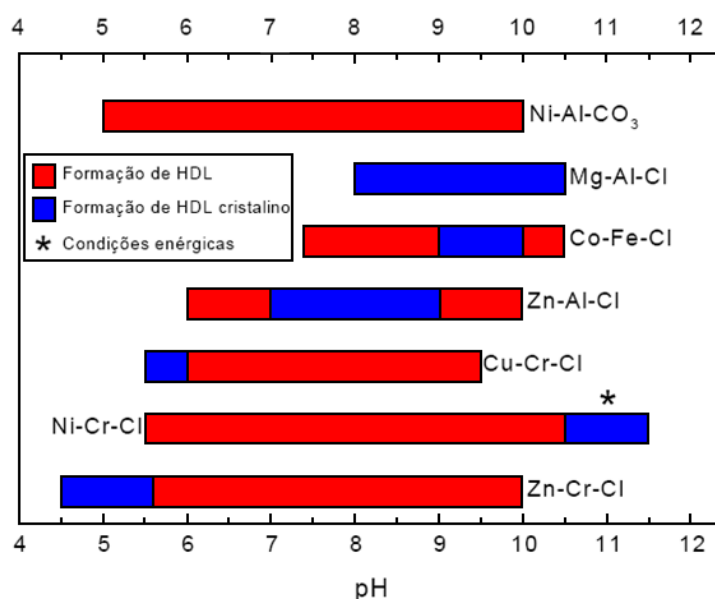


Figura 10: Domínios de pH e faixas ótimas para formação de alguns HDLs <sup>[67]</sup>.

Os processos de co-precipitação são feitos na maioria das vezes em temperatura ambiente, mas também é possível proceder em temperatura elevada (55 °C) <sup>[87]</sup>. A concentração das soluções pode variar entre 0,1-0,5 molL<sup>-1</sup>. Quanto à velocidade de adição, uma baixa saturação é obtida quando a adição da solução dos cátions metálicos é lenta, por exemplo, até 1 mLmin<sup>-1</sup> em escala laboratorial, enquanto que uma alta saturação ocorre quando a velocidade de adição da solução dos cátions é rápida. A condição de baixa saturação é empregada para obtenção de materiais mais cristalinos, pois acarreta uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de tamanho reduzido.

- *Método do sal-óxido:*

Neste método de síntese consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso quantidades constantes da solução do metal trivalente são adicionadas sobre uma suspensão do óxido do metal divalente. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante. O pH deve ser

mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Este método apresenta algumas limitações, como, por exemplo, a necessidade do óxido do cátion divalente sofrer hidrólise lenta, o ânion intercalante deve ser capaz de formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido <sup>[88]</sup>.

- *Síntese hidrotérmica:*

Neste método, os dois cátions, di e trivalente, são utilizados na forma de óxidos. Esses óxidos são suspensos em água aos quais se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza o seu anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. A grande vantagem deste método é evitar a presença de sais <sup>[66]</sup>.

- *Método de hidrólise induzida:*

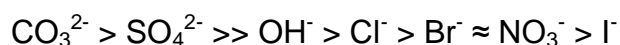
O método de hidrólise induzida consiste na precipitação de um hidróxido do cátion metálico trivalente em um pH ligeiramente mais baixo do que aquele em que ocorre a precipitação do hidróxido do cátion metálico bivalente. A suspensão aquosa do cátion metálico trivalente é adicionada à solução aquosa do cátion bivalente, mantendo o pH em um valor fixo pela adição simultânea de uma solução aquosa de NaOH <sup>[89]</sup>.

- *Método sol-gel:*

Neste método, ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio, dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até a formação do gel. Os materiais preparados por este método apresentam tamanho de poros controlados e

elevada área superficial específica. O método sol-gel tem sido utilizado na síntese de HDLs com a grande vantagem de produzir materiais mais puros <sup>[90,91]</sup>.

Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Os HDLs precursores utilizados nos métodos de síntese indireta são sintetizados por métodos diretos de síntese. Nestes métodos, a difusão dos ânions interlamelares é altamente favorável nos HDLs possibilitando assim o preparo de novos materiais através de reações de substituição. Esta substituição pode ser realizada de várias formas e envolve a capacidade dos ânions envolvidos para estabilizar a estrutura lamelar. A ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDLs foi descrita por Miyata <sup>[92]</sup>, como segue:



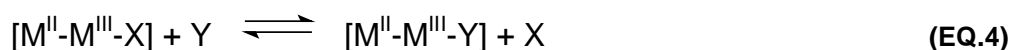
Esta série torna a reação de troca iônica dependente da carga e também dependente do tamanho, e geometria do ânion a ser substituído, bem como do ânion a ser intercalado <sup>[93]</sup>.

Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar são:

- *Troca iônica direta em solução:*

Neste método a troca iônica é processada em uma solução concentrada do ânion de interesse, e normalmente um HDL contendo íons cloreto ou nitrato é utilizado como precursor. Neste método, a eficiência de troca é bastante variada, uma vez que o ânion que se deseja intercalar deve apresentar uma maior capacidade de estabilização da lamela (tendo assim uma maior tendência de ser

intercalado) e/ou estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor<sup>[67]</sup>, como mostrado na Equação 4.



- *Troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido:*

Neste método utiliza-se como precursor um HDL contendo carbonato ou um ânion orgânico intercalado. Assim, sobre uma suspensão contendo o HDL precursor, é adicionada uma solução de um ácido fraco cuja base conjugada se deseja intercalar. Isto é justificável pelo fato destes ânions serem protonáveis em valores de pH baixo. Para o ânion carbonato, como o mesmo é eliminado do meio de reação na forma de dióxido de carbono, é possível a utilização de soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido. Uma desvantagem deste método é que o ataque ácido provoca uma destruição parcial das lamelas do HDL. A reação, baseada no deslocamento do equilíbrio, ocorre porque o ânion precursor é protonado e “abandona” o espaço interlamelar, que passa a ser ocupado pela base conjugada do ácido utilizado, mantendo assim a eletroneutralidade do sistema<sup>[94]</sup>.

- *Regeneração do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído:*

Os materiais HDLs têm uma propriedade única de regeneração de sua estrutura a partir de sua forma em óxido, que é normalmente referido na literatura como “efeito memória”. Quando um HDL é aquecido acima de 450°C por algumas horas, ele se converte em um óxido misto. O HDL contendo o ânion carbonato é

geralmente utilizado como precursor, devido ao comportamento deste ânion durante a calcinação. A calcinação deve ser realizada numa temperatura adequada para decompor o ânion interlamelar em uma forma volátil, e não decompor as hidroxilas das lamelas. Este óxido se disperso em uma solução aquosa básica contendo o anion interlamelar de interesse (por exemplo,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , entre outros) que através de hidrólise pode se regenerar na estrutura original do HDL com a intercalação do ânion de interesse <sup>[95-99]</sup>. Geralmente, durante o processo de regeneração, ocorre um aumento no valor de pH, que deve ser corrigido para se evitar a intercalação de ânions hidroxila. Este método é limitado a HDLs com composições Mg-Al e Zn-Al, que são os únicos que apresentam o “efeito memória” <sup>[100]</sup>.

#### 1.4.6 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações, entre as aplicações mais exploradas podemos citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores <sup>[74,101]</sup>, como adsorventes <sup>[102-105]</sup>, seqüestradores aniônicos <sup>[106]</sup>, trocadores aniônicos <sup>[107]</sup>, estabilizadores em polímeros <sup>[108-110]</sup>, medicina <sup>[111,112]</sup>, além de outras aplicações potenciais.

Dentre as aplicações dos HDLs, uma que vem ganhando destaque nos anos recentes, é o interesse de se utilizar os HDLs como novas nanocargas para polímeros e neste sentido podem competir com vantagens com os silicatos lamelares, os mais comumente usados como materiais de reforço <sup>[31]</sup>. As características que fazem dos HDLs uma alternativa interessante para serem usados como nanocarga são a sua estrutura lamelar e a facilidade em trocar os ânions

interlamelares com uma ampla variedade de espécies orgânicas. Então, principalmente, os HDLs podem ser tratados similarmente como os silicatos lamelares para se fazer nanocompósitos poliméricos. Mas, os HDLs possuem as vantagens distintas sobre os silicatos lamelares, tais como:

- 1) quimicamente ativos: eles podem aceitar a funcionalização de espécies orgânicas sobre suas lamelas inorgânicas;
- 2) instabilidade térmica: a decomposição endotérmica acima da temperatura de decomposição de diversos materiais poliméricos ajuda no aumento da estabilidade térmica do polímero, conferindo assim um retardamento de chama, participando assim como um inibidor de chama;
- 3) carga positiva das lamelas: podem ser modificadas por uma ampla variedade de espécies aniônicas que vai desde surfactantes aniônicos a clusters metálicos (polioxometalatos) ou complexos metálicos aniônicos;
- 4) grande capacidade de troca aniônica: a capacidade de troca aniônica teórica CTA (para a razão  $M^{II}:M^{III} = 2:1$ ) é maior que 300 meq/100g de HDL.

A reatividade dos HDLs a uma ampla faixa de espécies aniônicas orgânicas e inorgânicas faz com que estes materiais sejam ideais para o design de sistemas nanointercalados que possuem diversas aplicações potenciais <sup>[31]</sup>.

Diversos trabalhos vêm sendo publicados recentemente, os quais utilizam os HDLs como cargas nos mais diversos sistemas poliméricos <sup>[109,113-121]</sup>.



## 1.5 HIDROXISSAIS LAMELARES

Os hidroxissais lamelares (HSL) pertencem a uma classe de compostos com estruturas lamelares mais complexas do que a estrutura da brucita, mas ainda assim podem ser consideradas uma modificação das lamelas de hidróxido do tipo da brucita modificado com ânions interlamelares. Desta forma os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhantes aos HDL's, no entanto a capacidade de troca iônica destes compostos provém de outra natureza <sup>[122]</sup>.

A formulação típica pode ser escrita como na seguinte equação (EQ.5):



Onde  $M^{2+}$  é um cátion metálico com carga 2+, como por exemplo,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e B é um ânion com mesma carga que o ânion hidroxila e diâmetro semelhante, exemplos típicos de ânions intercalados em hidroxissais são  $NO_3^-$  <sup>[123-126]</sup>,  $SO_4^{2-}$  <sup>[127,128]</sup>,  $Cl^-$  <sup>[129]</sup>,  $CO_3^{2-}$  <sup>[130]</sup> ou mesmo acetato <sup>[131-133]</sup>.

Os hidroxissais lamelares podem ser classificados em dois tipos segundo Louer <sup>[134]</sup>, uma classe baseada na estrutura do hidroxinitrato de zinco ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ), neste composto o ânion intercalado não coordena diretamente com o metal, o que lhe fornece a capacidade de troca aniônica, e uma outra classe baseada na estrutura do hidroxinitrato de cobre ( $Cu_2(OH)_3NO_3$ ), onde um quarto das hidroxilas que coordenam com o metal são substituídas pelo ânion intercalado. As estruturas mais típicas que pertencentes a essa classe são a hidroxizinquita ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) <sup>[130]</sup>, hidroxinitrato de zinco ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ )

[123] ou ainda o hidroxiacetato de cobre(II) ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) [132] e o hidroxinitrato de cobre (II) ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ) [135].

Nestes materiais, uma fração dos grupos hidroxila da lamela é substituída por outros ânions trocáveis, normalmente estes se apresentam hidratados, onde a lamela ganha uma carga ficando com uma configuração  $[\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}]^{x+}$ , (no caso de hidroxissais de metais divalente).

Uma variante dos hidroxissais são os chamados hidroxissal duplo (HSD), esses hidroxissais possuem na sua composição dois metais divalentes diferentes, possui uma formulação genérica  $\text{M}^{2+}_{1-y}\text{M}^{2+}_y(\text{OH})_{2-x}(\text{B}^{n-})_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [122,136]. Existe ainda alguns exemplos naturais contendo três cátions como a mooreita, lawsonbauerita e a torreyita, todos contendo manganês e magnésio nos sítios octaédricos e átomos de zinco nos sítios tetraédricos da lamela [137,138] (como descrito para o hidroxinitrato de zinco na próxima sessão), já seus equivalentes sintéticos são raros na literatura [139].

### 1.5.1 Hidroxinitrato de Zinco

O hidroxissal estudado nesta tese é o hidroxinitrato de zinco, este pode assim como os HDLs, ser considerado uma variação estrutural do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (que possui lamela semelhante à da brucita), onde 1/4 dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos são removidos da lamela. Cada sítio octaédrico ocupado por íons  $\text{Zn}^{2+}$  compartilha suas arestas com dois octaedros vazios e quatro octaedros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa ( $[\text{Zn}_3(\text{OH})_8]^{2-}$ ). Para compensar este resíduo de carga negativa, íons  $\text{Zn}^{2+}$  se coordenam em uma geometria tetraédrica acima e abaixo dos octaedros vazios da lamela. Assim, três

vértices do tetraedro se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma a lamela resultante possui carga positiva,  $[Zn_{3 \text{ oct}} (OH)_8 Zn_{2 \text{ tetr}} (H_2O)_2]^{2+}$ , onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente <sup>[140]</sup>. Assim, para conseguir compensar o seu resíduo de carga positiva, a lamela acomoda ânions em seu espaço interlamelar. Por conseqüência, íons nitrato ocupam a região interlamelar do composto em uma posição perpendicular ao plano das lamelas.

No caso desta matriz, os íons nitrato não se coordenam diretamente aos íons metálicos e a estrutura lamelar é mantida através de ligações de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitrato fazem ligações de hidrogênio com moléculas de água e o terceiro faz ponte de hidrogênio com as hidroxilas da lamela. Assim, o empilhamento das lamelas do hidroxinitrato de zinco possui um espaçamento basal da ordem de 0,9 nm e as lamelas são deslocadas através do plano [001] em uma distância  $b/2$  <sup>[123]</sup>.

A Figura 11 apresenta a representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco.

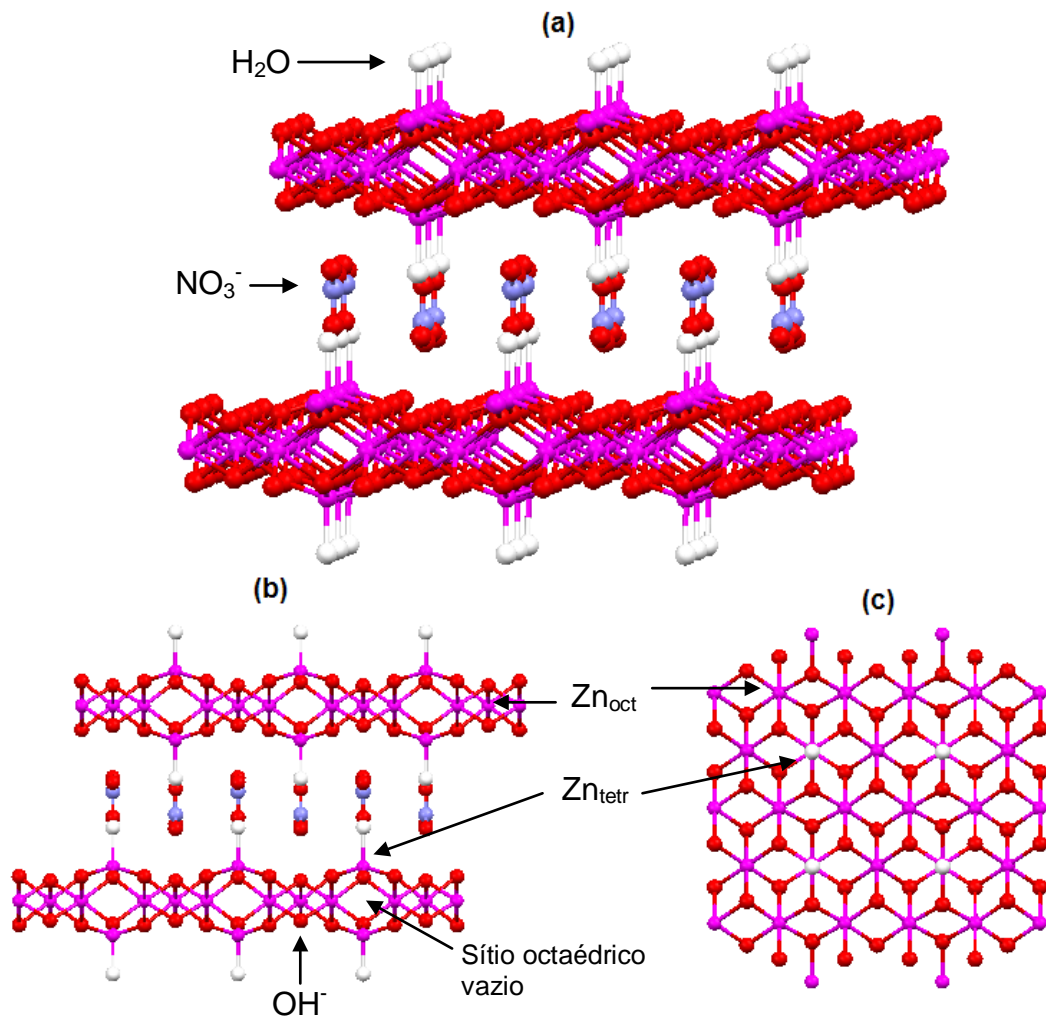


Figura 11: Estrutura do hidroxinitrato de zinco  $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (a), visão lateral de uma lamela (b) e visão superior de uma lamela (c). Onde: “tetr” e “oct” indicam o zinco presente em um sítio tetraédrico ou octaédrico, respectivamente <sup>[12,13]</sup>.

### 1.5.2 Métodos de Síntese

Os hidroxinitratos podem ser produzidos por diversas vias de síntese. A seguir, as vias de síntese mais comuns descritas na literatura serão apresentadas:

- *hidratação de óxido + sal*: esta via de síntese consiste na decomposição de um sal hidratado do metal de interesse ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) em presença de um óxido

metálico do mesmo sal (ZnO), o óxido funcionará como um agente hidrolizante. O ânion do sal presente será o ânion intercalado no hidroxissal; o interessante dessa metodologia é que se for utilizado tanto o sal quanto o hidróxido do mesmo metal, será obtido um hidroxissal comum (HSL), composto por um único tipo de metal divalente, e ao ser usado sais e óxido de metais diferentes pode-se obter um hidroxissal duplo (HSD). Mas para a síntese do HSD segundo alguns pesquisadores, a diferença de raio iônico entre os metais divalentes não pode ser superior a  $0,05 \text{ \AA}$  <sup>[141,142]</sup>.

- *sal + uréia (solução)*: esta técnica consiste na reação de hidrólise da uréia na presença de uma solução de nitrato de zinco. O processo de hidrólise da uréia gera hidróxido de amônio na solução. Com a solução basificada, os íons metálico irão precipitar de forma lenta e controlada na forma do hidroxissal, podendo formar monocristais de hidroxinitrato de zinco <sup>[123,143]</sup>.
- *sal + uréia (fundido)*: este procedimento é uma variante ao método anterior, mas a sua diferença primordial reside no fato de que a quantidade de água é mínima, gerando uma mistura da uréia e do sal formando uma pasta, que se assemelha a um aspecto de material fundido. Este tipo de processo de síntese vem ganhando força no meio de pesquisa uma vez que reduz, ou mesmo eliminam o uso de solventes <sup>[144]</sup>.
- *método do sal-base*: este procedimento é o método mais utilizado na síntese de hidroxissais, esta metodologia consiste em precipitar o hidroxinitrato de zinco partindo de uma solução que contém o sal de zinco e a esta solução é adicionada de uma base <sup>[122,143]</sup>.

Outros métodos menos usuais também vêm sendo descritos na literatura como síntese via aquecimento de acetatos metálicos <sup>[132]</sup>, sínteses hidrotermais <sup>[133]</sup> e métodos sol-gel <sup>[145]</sup>.

### 1.5.3 Aplicações

Os hidroxissais lamelares possuem diversas características e propriedades que lhe rendem diversas aplicações em potencial. Na literatura existem estudos que tratam de suas propriedades para aplicações como precursores de óxidos metálicos com crescimento topotático <sup>[146]</sup>, incorporação topotática de cátions divalentes <sup>[124]</sup>, filmes epitaxiados <sup>[133]</sup>, catalisadores para esterificação de ácidos graxos <sup>[147]</sup>, utilizados como trocadores aniônicos com propriedade de retenção seletiva de ânions <sup>[142]</sup>, materiais com propriedades magnéticas <sup>[148]</sup>, entre outras aplicações.

## 1.6 CORANTES

O primeiro corante sintético, Mauveína, foi sintetizado pela primeira vez por Willian Henry Perkin em 1856. Com este advento, nascia a indústria dos corantes sintéticos. A recém fundada indústria dos corantes logo descobriu a importância dos cromóforos na química das moléculas corantes (uma vez que o cromóforo é o arranjo básico dos átomos responsáveis pela coloração do corante). Na realidade, além de uma ou duas exceções, todos os tipos de corantes usados hoje em dia foi descobertos no século XIX <sup>[149]</sup>.

Nos cromóforos usuais em corantes, além dos sistemas de duplas ligações conjugadas, existem outros grupos considerados cromóforos quando estão

presentes em compostos orgânicos envolvendo os anéis aromáticos, os mais usuais são:  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O-$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2$ , anéis quinóides <sup>[150]</sup>.

Junto dos grupos cromóforos dos corantes é usual se ter grupos que auxiliem no “aumento” de sua coloração, esses grupos são usualmente chamados de grupos auxocromos. Os auxocromos tendem a maximizar a influência do cromóforo na nuvem eletrônica do corante e é parte fundamental da coloração final do corante.

Os auxocromos podem ser de dois tipos. Podem possuir cargas positivas como o grupo amino ( $-NH_3$ ) e suas variantes, ou podem ser negativamente carregados como carbonilas ( $-COOH$ ), hidroxilas ( $-OH$ ), e grupos sulfônicos ( $-HSO_3$ ). Este último é muito usado pra converter corantes básicos em corantes ácidos. E ambos os tipos de auxocromos podem estar presentes em uma mesma molécula.

As moléculas corantes podem ser classificadas de acordo com as classes químicas a que pertencem e também relativo às aplicações a que se destinam. Segundo a Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações. Entretanto freqüentemente ambas as terminologias são usadas, por exemplo, um corante azo disperso para poliéster ou um corante reativo ftalocianina para algodão <sup>[151]</sup>.

No entanto a classificação química é o mais apropriado sistema para a classificação dos corantes, a classificação através da sua estrutura química trás algumas vantagens. Primeiramente, é rápido de identificar um corante pertencente a um grupo que tem características próprias, como por exemplo, os corantes azos (fortes, boas propriedades, bom custo-benefício) e antraquinônicos (fracos, caros). Em segundo lugar, existe um bom número de grupos químicos manipuláveis. E o

mais importante, é uma classificação usada tanto por químicos quanto tecnólogos de corantes.

Neste trabalho estamos usando corantes classificados como AZO, pois possui o cromóforo  $-N=N-$  em sua estrutura, estes corantes são os mais produzidos no mundo, onde cerca de 60-70 % da produção mundial de corantes são desta classe. Além disso, estes corantes geralmente possuem auxocromos como os grupos sulfonatos, o que os torna solúvel em meio aquoso, sendo ideais para o trabalho desenvolvido nessa tese. A dupla ligação  $N=N$  nos corantes azos proporciona diversas propriedades particulares, tais como, ambientes fotoquímicos e termoquímicos. Especialmente, a isomerização entre as estruturas cis- e trans- dos compostos azo e sua propriedade ótica não linear tem grande potencial no campo de dispositivos moleculares, estocagem ótica, impressão e imobilização molecular, foto-orientação, foto-cromismo, entre outros <sup>[121,152,153]</sup>.

Hoje em dia a manufatura e eficiência dos corantes são altamente estudadas, ainda mais no que diz respeito à qualidade do corante, segurança e proteção ao meio ambiente.

Considerando, a larga quantidade de corantes artificiais já catalogados (mais de 5000 corantes segundo a Colour Index <sup>[151]</sup>), a aplicabilidade de corantes não encontra fronteiras. Os corantes hoje encontram aplicações em áreas de alta tecnologia, especialmente em eletrônicos e indústria de impressão de baixo impacto, entre outras, como descrito a seguir:

- Imagem: impressões a laser e fotocópias, impressões térmicas, corantes para impressões a base de jato de tinta, entre outras aplicações na área de imagens.
- Imagens invisíveis: mídias de armazenamento de dados ópticos (CDs e DVDs),



- Displays: displays de cristal líquido, displays eletrocromicos e dispositivos orgânicos emissores de luz.
- Materiais eletrônicos: semicondutores orgânicos, células solares, corantes que possuem óptica não linear e lasers a base de corantes.
- Aplicações biomédicas: sondas e sensores fluorescentes, terapia fotodinâmica.

Sem contar os usos clássicos dos corantes na indústria têxtil, de papel, plásticos e fibras sintéticas <sup>[154,155]</sup>.

## 1.7 PROPOSTA OU HIPÓTESE

Através dos processos de intercalação, há mais de uma década a obtenção de materiais intercalados orgânico/inorgânicos tem despertado grande interesse no meio científico. Como visto na revisão da literatura, os processos de intercalação são amplamente descritos para os derivados dos hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares.

Os hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares pertencem a um grupo restrito de matrizes hospedeiras lamelares com carga positiva nas suas lamelas. A ampla potencialidade de aplicação desses materiais quando intercalados com hóspedes variados, bem como a possibilidade do seu preparo com propriedades distintas e em muitos casos, superiores aquelas obtidas nas suas formas puras, têm colocado essa classe de materiais numa posição de destaque dentro da área da ciência dos materiais.

Os compostos de intercalação formados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos apresentam, geralmente através de uma relação de sinergismo, características diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Assim, o

desenvolvimento de novos materiais do tipo intercalados orgânico-inorgânico abre perspectivas promissoras para aplicações em varias áreas da ciência e tecnologia. Isto ocorre pois esses materiais têm propriedades melhores ou aperfeiçoadas em relação aos seus constituintes isolados e as propriedades podem ser modificada “sob demanda”.

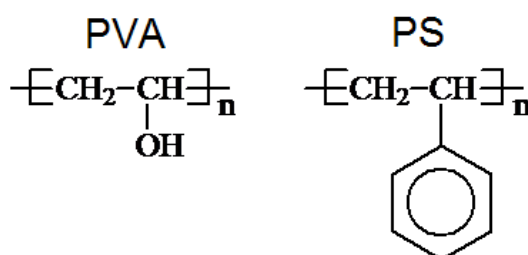
Como já visto no capítulo inicial, o azul Maya é um excelente pigmento, uma vez que a incorporação da molécula orgânica pela matriz inorgânica resultou em um material de elevada durabilidade. Assim, considerando a versatilidade dos hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares, a proposta inicial deste trabalho é estudar a intercalação de diversas moléculas corantes orgânicas nessas matrizes lamelares inorgânicas, com o intuito de verificar a possibilidade de se obter pigmentos orgânico-inorgânicos como o azul Maya, e então proceder às caracterizações estruturais e químicas dos compostos de intercalação obtidos.

Assim, nesta tese serão estudadas as interações de alguns corantes classificados como ácidos, correspondendo a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um ou mais grupos sulfônicos, geralmente contituídos de sais sódicos derivados de ácidos sulfônicos. Estes substituintes tornam o corante solúvel em água e ideal para intercalar nas matrizes lamelares trocadoras aniônicas, gerando espécies aniônicas em solução. Os corantes escolhidos para este trabalho foram o azul de Evans, o azul do céu de Chicago, o azul do Niágara, o alaranjado G, o alaranjado II e o alaranjado de metila. Todos estes corantes são amplamente utilizados em diversos segmentos da indústria clássica ou tecnológica.

Outro ponto a ser abordado neste trabalho, é a questão emergente da classe de nanocompósitos, onde polímeros intercalados em HDLs têm recebido

considerável atenção em vista de suas utilizações em potencial, tais como aplicações biomédicas, eletrolíticas, ópticas, e materiais retardantes de chama.

Assim, baseados em relatos da literatura <sup>[121,156]</sup> e na experiência prévia do grupo de pesquisa em trabalhos nessa frente, propõe-se o desenvolvimento de materiais multifuncionais coloridos através da intercalação de moléculas corantes orgânicas em hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares, avaliando o seu potencial como agente de reforço em materiais poliméricos como o poli(álcool vinílico) (PVA, Figura 12) <sup>[156]</sup>, que é a resina sintética solúvel em água produzida em maior volume no mundo e possui caráter hidrofílico e o poliestireno (PS, Figura 12) <sup>[121]</sup> que também é amplamente empregado na indústria e por sua vez é um polímero hidrofóbico.



**Figura 12: Monômeros dos polímeros poli(álcool vinílico) (PVA) e poliestireno (PS).**

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é a obtenção de novos materiais multifuncionais, obtidos a partir de materiais lamelares intercalados com íons corantes variados, sendo estas espécies, ânions de corantes orgânicos azuis e alaranjados, todos na forma de sais de sódio, sulfonados.

Além disto, os objetivos desta tese são:

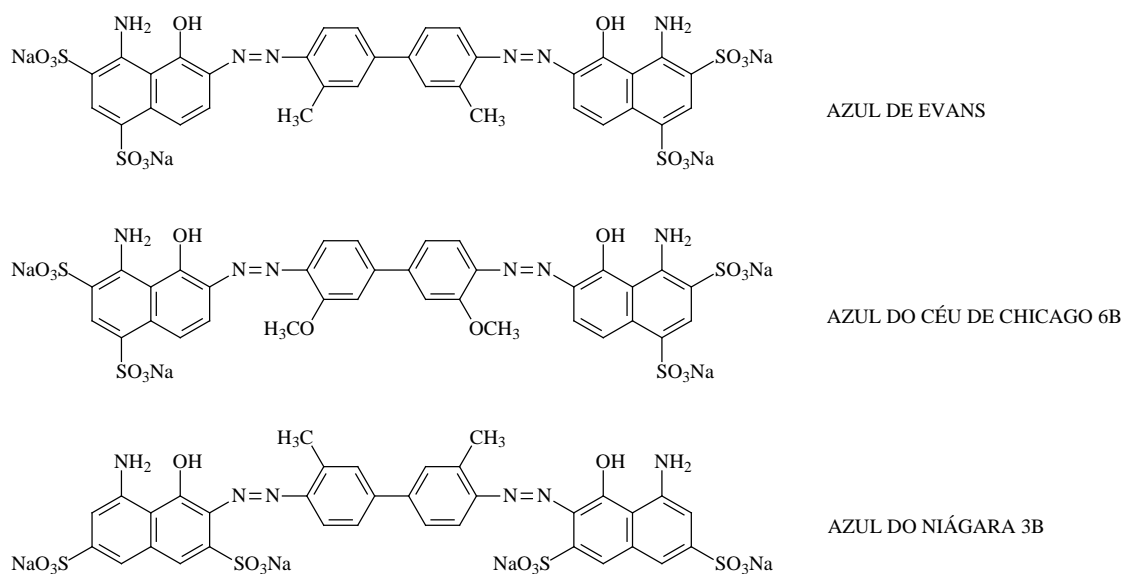
- Desenvolvimento de filmes poliméricos coloridos, pela dispersão dos materiais lamelares intercalados com espécies corantes, mais especificamente, os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares.
- Realizar avaliações estruturais e de propriedades químicas, mecânicas e térmicas dos materiais intercalados orgânico/inorgânicos obtidos, antes e após a dispersão em poli(álcool vinílico) – PVA, um polímero hidrofílico e o poliestireno – PS, um polímero hidrofóbico.
- Obter nanocompósitos que apresentem mais de uma propriedade, chamados também de materiais multifuncionais.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

De maneira geral, os solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram de grau comercial ou analítico (Acros, Aldrich, Fluka, Merck e Vetec). Os reagentes foram utilizados sem tratamentos prévios de purificação. Após a utilização dos reagentes nos processos experimentais, os descartes foram alocados em um recipiente apropriado para posterior destinação, seja para seu tratamento e reutilização ou descarte final. Nos processos experimentais foi utilizada água bidestilada ou desionizada.

#### 3.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CORANTES AZUIS

Nesta parte do trabalho são descritas as sínteses de três diferentes HDLs, intercalados com moléculas corantes azuis. Os corantes estudados são o azul de Evans (EB), azul do céu de Chicago 6B (CSB) e azul do Niágara 3B (NB). A Figura 13 apresenta a estrutura dos corantes utilizados. Os HDLs produzidos nesta parte do trabalho contém Zn e Al como cátions (razão 2:1, Zn:Al), sendo sua fórmula teórica  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(EB)_{0,0825} \cdot nH_2O$  (nas discussões será abreviado para  $Zn_2Al/EB$ ),  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CSB)_{0,0825} \cdot nH_2O$  ( $Zn_2Al/CSB$ ) e  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(NB)_{0,0825} \cdot nH_2O$  ( $Zn_2Al/NB$ ). Esses HDLs sintetizados foram estudados como agentes de reforço em polímeros, o poliestireno (PS) e o poli(álcool vinílico) (PVA). Desenvolveu-se também um estudo de adsorção destes corantes em um HDL de composição  $Zn_2Al/Cl$ , como descrito nos procedimentos experimentais a seguir:



**Figura 13: Estrutura dos corantes azuis usados nas sínteses dos compostos de intercalação.**

### 3.1.1 Síntese via co-precipitação direta

Os HDLs foram preparados através do método de co-precipitação direta em pH constante. Assim, uma solução contendo os sais de zinco e alumínio (razão 2:1 Zn:Al,  $Al^{3+} = 5 \times 10^{-3}$  mol) foi adicionada lentamente à uma solução contendo o corante orgânico (a quantidade de corante usado corresponde a 4 vezes a CTA do HDL). A adição foi realizada em pH constante igual a 9 (o pH foi corrigido através da adição de uma solução de NaOH de  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  concomitante a solução dos sais) e a solução foi agitada vigorosamente durante esse período. A precipitação ocorreu em atmosfera de nitrogênio e temperatura ambiente. Após a precipitação o material foi envelhecido em contato com a solução mãe por 24 horas. Para evitar contaminação por carbonato o sistema foi mantido em atmosfera inerte mesmo no período de envelhecimento da amostra. O sólido resultante, de cor azul escuro intenso, foi isolado da solução mãe e em seguida lavado e centrifugado por cinco vezes com água visando tirar o excesso de corante presente no material sintetizado. As

quantidades de matéria e as massas utilizadas nos experimentos se encontram na Tabela 5.

**Tabela 5: Massas e quantidade de matéria dos reagentes utilizados durante a síntese dos HDL/azuis.**

|                        | Massa /(g) – Quantidade de matéria /(mmol) |                   |             |
|------------------------|--|-------------------|-------------|
|                        | AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O       | ZnCl <sub>2</sub> | Corante     |
| Zn <sub>2</sub> Al/NB  | 1,207 – 5                                  | 1,363 – 10        | 4,8041 – 20 |
| Zn <sub>2</sub> Al/CSB | 1,207 – 5                                  | 1,363 – 10        | 4,9641 – 20 |
| Zn <sub>2</sub> Al/EB  | 1,207 – 5                                  | 1,363 – 10        | 4,8041 – 20 |

Após a síntese, as amostras foram então submetidas a um tratamento hidrotermal onde 200 mg de cada HDL/azul foram colocados em um reator sob pressão contendo 80 % de seu volume em água destilada, e submetidas a uma temperatura de 120°C por 5 dias. Após esse período, as amostras foram recuperadas e isoladas.

### 3.1.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas através da técnica de banho a temperatura constante, onde 50 mg de uma fase HDL Zn<sub>2</sub>Al/Cl (produzido pelo método de co-precipitação em pH constante do experimento anterior, onde utilizou-se sais de cloreto de ambos metais e cloreto de sódio para o excesso adicionado ao meio de síntese) foram dispersos em 50 mL de uma solução do corante desejado em água deionizada e descarbonatada. As soluções dos corantes foram preparadas em uma faixa apropriada de concentrações entre 50 mgL<sup>-1</sup> e 1000 mgL<sup>-1</sup> e pH fixado em 7. Foram feitas diversas curvas de adsorção para cada corante fixando-se o banho em temperaturas de 10, 25 ou 40°C. O experimento foi conduzido por um período de 24 h para que fosse atingida a condição de equilíbrio do processo

adsortivo e em seguida o sólido foi centrifugado a 4500 rpm por 30 min e a concentração final dos corantes orgânicos presentes na solução sobrenadante foi quantificada utilizando curvas de calibração através de espectrofotometria na região do UV-Vis ( $\lambda = 608$  nm para a análise do EB,  $\lambda = 620$  nm para o CSB e  $\lambda = 594$  nm para o NB).

A quantidade de matéria orgânica adsorvida pelo HDL ( $C_s$ ) foi determinada pela diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ , no início do processo adsortivo) e a concentração final ( $C_e$ , concentração final da solução após o tempo de equilíbrio de 24 h), por grama de adsorvente de acordo com a equação 6:

$$C_s = (C_i - C_e) * \frac{V}{m} \quad \text{(EQ.6)}$$

Onde: V e m são o volume total e a massa do adsorbato, respectivamente. As isotermas de adsorção foram obtidas através de um gráfico de  $C_e$  versus  $C_s$ .

### 3.1.3 Produção dos filmes de poliestireno reforçado com os HDL/azuis

Filmes de poliestireno reforçados com os HDL/azuis foram obtidos pelo método de polimerização em massa, onde foram misturados 4,495 g de estireno, 0,005 g de BPO (peróxido de benzoíla, utilizado como iniciador) e 0,5 g de HDL/corante (carga de 10% m/m). Em seguida, a mistura de reação permaneceu sob fluxo de  $N_2$  por 3 h, seguido por um banho de ultrasom (25 min). Após o banho, a mistura permaneceu por 24 h em um banho de areia a 90°C (temperatura aproximada no interior do frasco reacional) para promover a polimerização do estireno. Após esse período, o polímero resultante foi seco em estufa a 100°C por 2 h para remoção de algum eventual resíduo de estireno não polimerizado. O



polímero foi obtido na forma de um pequeno bloco que então foi fragmentado e prensado a 200°C e a uma pressão de 100 Bar.

#### 3.1.4 Produção dos filmes de poli(álcool vinílico) reforçado com HDL/azuis

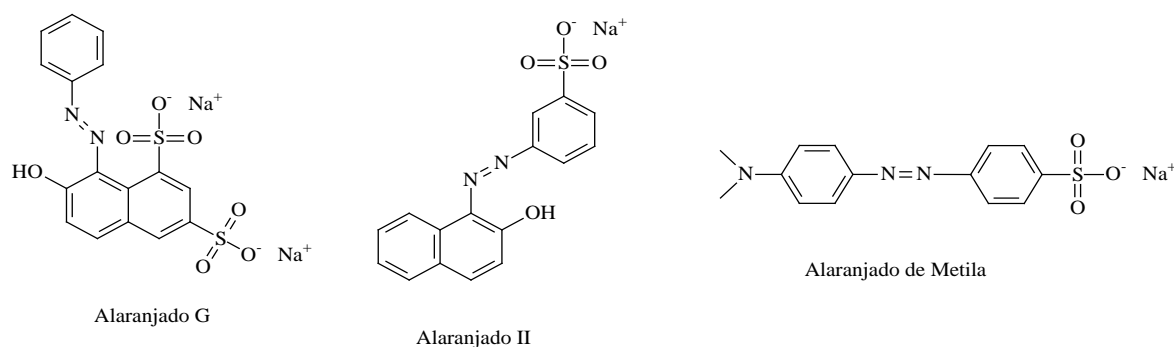
Os filmes de PVA:HDL/azuis foram preparados através do método de “*casting*”. Os HDLs usados como carga foram suspensos em 2 mL de etanol e submetidos a um banho de ultrassom por 1 h no intuito de desagregar e dispersar melhor a carga. Após este período, o HDL suspenso foi vertido em um béquer contendo 0,3 g de PVA previamente solubilizado em 15 mL de água a 75°C, e a mistura foi mantida sob vigorosa agitação por 30 min. Em seguida, a mistura foi transferida para uma placa de petri de aço ( $\varnothing = 6$  cm) e o filme foi obtido pela evaporação do solvente em uma estufa a vácuo, mantida a uma temperatura de 60°C e pressão de -400 mmHg, durante 24 h. A Tabela 6 mostra as massas utilizadas no preparo dos nanocompósitos PVA:HDL/azuis.

**Tabela 6: Massas de PVA e da carga HDL/azuis usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).**

| Carga /(%) | PVA /(g) | HDL/Corante /(g) |
|------------|----------|------------------|
| 0,5        | 0,3000   | 0,0015           |
| 1,0        | 0,3000   | 0,0030           |
| 2,0        | 0,3000   | 0,0060           |
| 4,0        | 0,3000   | 0,0120           |

### 3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CORANTES ALARANJADOS

Nesta parte do trabalho foram sintetizados três diferentes HDLs, intercalados com moléculas corantes alaranjadas, os corantes estudados são o alaranjado G (AG), alaranjado II (AII) e alaranjado de metila (AM), a Figura 14 apresenta a estrutura dos corantes utilizados nesta etapa do trabalho.



**Figura 14: Estrutura dos corantes estudados, os átomos de H não estão sendo representados.**

Os HDLs produzidos contém Zn e Al (razão 2:1, Zn:Al), sendo sua fórmula teórica  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(AG)_{0,165} \cdot nH_2O$  ( $Zn_2Al/AG$ ),  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(AII)_{0,33} \cdot nH_2O$  ( $Zn_2Al/AII$ ) e  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(AM)_{0,33} \cdot nH_2O$  ( $Zn_2Al/AM$ ). Esses HDLs após serem sintetizados foram estudados como agentes de reforço no poli(álcool vinílico) (PVA), como descrito a seguir.

#### 3.2.1 Síntese via co-precipitação direta

Os HDLs foram preparados através do método por co-precipitação direta a pH constante. Uma solução contendo os sais de zinco e alumínio (razão 2:1 Zn:Al,

$\text{Al}^{3+} = 5 \times 10^{-3}$  mol) foi adicionada lentamente a uma solução contendo o corante orgânico (a quantidade de corante usado corresponde a 4 vezes a capacidade de troca aniônica (CTA) do HDL para a síntese do  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AlI}$  e 2 vezes a CTA para a síntese dos derivados do  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AG}$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AM}$ ). A adição foi realizada a pH constante igual a 9 (o pH foi corrigido conforme necessário através da adição de uma solução de NaOH de  $0,5 \text{ molL}^{-1}$  simultaneamente à solução dos sais), com agitação vigorosa da solução.

A precipitação ocorreu em atmosfera de nitrogênio e temperatura ambiente (exceto a reação com AM que foi precipitado a  $60^\circ\text{C}$  devido à solubilidade do corante). Após a precipitação, o material foi envelhecido em contato com a solução mãe por 24 h. Assim como no experimento anterior, para evitar contaminação por carbonato o sistema foi mantido em atmosfera inerte mesmo no período de envelhecimento da amostra. Os sólidos resultantes, de cor laranja, foram isolados da solução mãe e em seguida lavados e centrifugados por cinco vezes com água visando tirar o excesso de corante presente no material sintetizado. As quantidades de matéria e as massas utilizadas nos experimentos se encontram na Tabela 7.

**Tabela 7: Massa dos reagentes utilizados durante a síntese dos HDL/alaranjados.**

|                                   | Massa /(g) – Quantidade de matéria /(mmol)           |  |            | CTA<br>* | T ( $^\circ\text{C}$ ) |
|-----------------------------------|--|--|------------|----------|------------------------|
|                                   | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Corante    |          |                        |
| $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AG}$  | 1,875 – 5  | 2,974 – 10   | 4,523 – 10 | 2x       | TA**                   |
| $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AlI}$ | 1,875 – 5  | 2,974 – 10   | 7,006 – 20 | 4x       | TA**                   |
| $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AM}$  | 1,875 – 5  | 2,974 – 10   | 3,273 – 10 | 2x       | 60                     |

\*CTA = Excesso em relação à capacidade de troca aniônica; \*\*TA = Temperatura ambiente aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2 Produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HDL/alaranjado

Os filmes de PVA:HDL/alaranjado foram preparados através do método de “casting”. Os HDLs usados como carga foram suspensos em 2 mL de etanol e submetidos a um banho de ultrassom por 1 h no intuito de distribuir e dispersar melhor a carga. Após este período, o HDL suspenso foi vertido em um béquer contendo 0,3 g de PVA previamente solubilizado em 15 mL de água a 75°C, e a mistura foi mantida sob vigorosa agitação e temperatura por 30 min. Em seguida, a mistura foi vertida em uma placa de Petri de aço ( $\varnothing = 6$  cm) e o filme obtido pela evaporação do solvente em uma estufa a vácuo, mantida a uma temperatura de 60 °C e pressão de -400 mmHg, durante 24 h. A Tabela 8 mostra as massas utilizadas no preparo dos nanocompósitos PVA:HDL/alaranjados.

**Tabela 8: Massas de PVA e da carga HDL/alaranjados usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m)**

| Carga (%) | PVA (g) | HDL/Corante (g) |
|-----------|---------|-----------------|
| 0,5       | 0,3000  | 0,0015          |
| 1,0       | 0,3000  | 0,0030          |
| 2,0       | 0,3000  | 0,0060          |
| 4,0       | 0,3000  | 0,0120          |

### 3.3 HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES AZUIS

Nesta parte do trabalho foi sintetizado o hidroxinitrato de zinco ( $\text{Zn-OH-NO}_3$ ) e a partir do hidroxissal lamelar (HSL) foram processadas as reações de troca aniônica com as moléculas corantes azuis, sendo estes, o azul de Evans (EB), o azul do céu de Chicago 6B (CSB) e o azul de Niágara 3B (NB), já apresentados na Figura 13.

Após as reações, os materiais foram caracterizados e utilizados como carga em filmes de PVA. Após a reação de troca iônica os materiais foram chamados de Zn-OH-EB, Zn-OH-CSB e Zn-OH-NB, de acordo com o corante usado na reação.

### 3.3.1 Síntese do hidroxinitrato de zinco

O hidroxinitrato de zinco foi produzido a partir do método de co-precipitação onde foram dissolvidos 2,54 g ( $13,4 \times 10^{-3}$  mol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  em 10 mL de água destilada desaerada com  $\text{N}_2$ . A essa solução foram acrescentados lentamente 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% sob agitação a uma temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . A temperatura e a agitação foram mantidas por 1 h. Em seguida, o produto foi isolado e lavado com água e centrifugado por 5 vezes. O produto obtido foi seco a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. Obtendo-se o hidroxinitrato de zinco ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) abreviado para Zn-OH- $\text{NO}_3$ .

### 3.3.2 Reações de troca aniônica do hidroxinitrato de zinco com os corantes azuis

Adicionou-se cerca de 0,500 g de Zn-OH- $\text{NO}_3$  a 50 mL de água destilada na presença do corante desejado em um balão de fundo chato (razão molar de troca iônica 1:2 entre os íons nitrato trocáveis do Zn-OH- $\text{NO}_3$  e o  $\text{NO}_3^-$ :NB e 1:4 para os demais corantes). A mistura ficou sob agitação por um período de 5 dias. Após este período, o sólido obtido foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e o sólido seco em estufa por 24 h à  $60^\circ\text{C}$ . Como produtos das reações foram obtidos os sólidos:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{EB})_{0,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Zn-OH-EB),  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CSB})_{0,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Zn-OH-CSB) e

$Zn_5(OH)_8(NB)_{0,5} \cdot nH_2O$  (Zn-OH-NB). A Tabela 9 apresenta as massas utilizadas durante as reações de troca iônica do hidroxinitrato de zinco.

**Tabela 9: Massas e quantidade de matéria dos corantes utilizados nas reações de troca aniônica do hidroxinitrato de zinco, o excesso correspondente em relação à capacidade de troca aniônica (CTA) da matriz e o volume do meio de reação (V).**

|           | Corante /(g) – n /(mmol) | CTA | V /(mL) |
|-----------|--------------------------|-----|---------|
| Zn-OH-EB  | 1,54 – 1,60              | 4x  | 50      |
| Zn-OH-CSB | 1,58 – 1,60              | 4x  | 50      |
| Zn-OH-NB  | 0,79 – 0,82              | 2x  | 100     |

### 3.3.3 Processo de produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HSL/azul

Os filmes de PVA:HSL/azul foram preparados através do método de “casting”. Os HSLs usados como carga foram suspensos em 2 mL de etanol e submetidos a um banho de ultrassom por 1 h no intuito de desagregar e dispersar melhor a carga. Após este período, o HSL suspenso foi vertido em um béquer contendo 0,3 g de PVA previamente solubilizado em 15 mL de água a 75°C, e a mistura foi mantida sob vigorosa agitação e temperatura por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi vertida em uma placa de petri de aço ( $\varnothing = 6$  cm). O filme obtido pela evaporação do solvente em uma estufa a vácuo, mantida a uma temperatura de 60°C e pressão de -400 mmHg, durante 24 h. A Tabela 21 mostra as massas utilizadas no preparo dos nanocompósitos PVA:HSL/azul.

**Tabela 10: Massas de PVA e da carga HSL/azul usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m).**

| Carga /(%) | PVA /(g) | HDL/Corante /(g) |
|------------|----------|------------------|
| 0,5        | 0,3000   | 0,0015           |
| 1,0        | 0,3000   | 0,0030           |
| 2,0        | 0,3000   | 0,0060           |
| 4,0        | 0,3000   | 0,0120           |

### 3.4 HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES ALARANJADOS

Nesta parte do trabalho, foi sintetizada uma fase de hidroxinitrato de zinco, e esta fase foi submetida a reações de troca aniônica com os corantes alaranjados estudados nesta tese, (alaranjado G (AG), alaranjado II (AII) e alaranjado de metila (AM)). Os sólidos resultantes foram inseridos através do método de “*casting*” no poli(álcool vinílico) (PVA). Os materiais, antes e após a síntese e a inserção no polímero, foram caracterizados através de diversas técnicas instrumentais.

#### 3.4.1 Síntese do hidroxinitrato de zinco

Foram dissolvidos 2,54 g ( $13,4 \times 10^{-3}$  mol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  em 10 mL de água destilada desaerada com  $\text{N}_2$ . A essa solução foram acrescentados lentamente 10 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% sob agitação a uma temperatura de 45°C. A temperatura e a agitação foram mantidas por 1 h. Em seguida, o produto foi lavado com água e centrifugado por 5 vezes. O produto obtido foi seco a uma temperatura de 55°C por 24 h, obtendo-se o hidroxinitrato de zinco ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) abreviado para  $\text{Zn-OH-NO}_3$ .

#### 3.4.2 Reações de troca iônica do hidroxinitrato com corantes alaranjados

Adicionou-se cerca de 0,500 g de  $\text{Zn-OH-NO}_3$  a 50 mL de água destilada na presença do corante desejado (razão molar de troca iônica 1:2 em relação aos íons nitrato trocáveis do  $\text{Zn-OH-NO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ :AG e 1:4 para os demais corantes) em um

balão de fundo chato. A mistura ficou sob agitação por um período de 5 dias. Após este período, o sólido obtido foi lavado com água destilada, centrifugado por 5 vezes e seco em estufa por 24 h a 60°C. Obtendo-se o provavelmente como produto da reação de troca iônica o  $Zn_5(OH)_8(AG) \cdot nH_2O$  (abreviado para Zn-OH-AG),  $Zn_5(OH)_8(AlI)_2 \cdot nH_2O$  (Zn-OH-AlI) e  $Zn_5(OH)_8(AM)_2 \cdot nH_2O$  (Zn-OH-AM). A Tabela 11 apresenta as massas utilizadas durante as reações de troca iônica do hidroxinitrato de zinco.

**Tabela 11: Massas e quantidade de matéria dos corantes utilizados nas reações de troca aniônica com o hidroxinitrato de zinco, o excesso correspondente em relação à capacidade de troca aniônica (CTA) da matriz e o volume do meio reacional (V).**

|           | Corante /(g) – n /(mmol) | CTA * | T (°C)  |
|-----------|--------------------------|-------|---------|
| Zn-OH-AG  | 0,726 – 1,60             | 2x    | T.A. ** |
| Zn-OH-AlI | 2,249 – 6,42             | 4x    | T.A. ** |
| Zn-OH-AM  | 2,101 – 6,42             | 4x    | 60°C    |

\*CTA = Excesso em relação à capacidade de troca aniônica; \*\*TA = Temperatura ambiente aproximadamente 25°C.

### 3.4.3 Processo de produção dos filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) reforçado com HSL/alaranjado

Os filmes de PVA:HSL/alaranjado foram preparados através do método de “casting”. Os HSLs usados como carga foram suspensos em 2 mL de etanol e submetidos a um banho de ultrassom por 1 h no intuito de desagregar e dispersar melhor a carga. Após este período, o HSL suspenso foi vertido em um béquer contendo 0,3000 g de PVA previamente solubilizado em 15 mL de água a 75°C, a mistura foi mantida sob vigorosa agitação e temperatura por 30 min. Em seguida, a mistura foi transferida para uma placa de petri de aço ( $\varnothing = 6$  cm) e o filme foi obtido pela evaporação do solvente em uma estufa a vácuo, mantida a uma temperatura de



60°C e pressão de -400 mmHg, durante 24 h. A Tabela 12 apresenta as massas utilizadas no preparo dos nanocompósitos PVA:HSL/alaranjado.

**Tabela 12: Massas de PVA e da carga HSL/alaranjado usadas nas confecções dos filmes (relação % m/m)**

| Carga / (%) | PVA / (g) | HDL/Corante / (g) |
|-------------|-----------|-------------------|
| 0,5         | 0,3000    | 0,0015            |
| 1,0         | 0,3000    | 0,0030            |
| 2,0         | 0,3000    | 0,0060            |
| 4,0         | 0,3000    | 0,0120            |

## 4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em dois difratômetros, um difratômetro Philips X-Pert Pro equipado com um tubo de raios X de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite, onde os dados foram coletados na faixa de  $2,0^\circ$  a  $70,0^\circ$  ( $2\theta$ ) (LMI-CNRS-França) e em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando um tubo de raios X de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), os dados foram coletados na faixa de  $3,0^\circ$  a  $70,0^\circ$  ( $2\theta$ ), corrente 30 mA e tensão de 40 kV. As análises foram obtidas a uma velocidade de  $1^\circ\text{min}^{-1}$  e passo de  $0,02^\circ$ . (DQ-UFPR). As amostras foram preparadas pelo depósito do sólido sobre um porta amostra de vidro, ou pela fixação do filme sobre um porta amostra de alumínio.

### 4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram coletados em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB100 (DQ-UFPR). Pastilhas de KBr foram preparadas após mistura de 1% (m/m) da amostra com KBr seco e prensadas a uma pressão de 8 t por cerca de 30 s. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras.

#### 4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM ESTADO SÓLIDO

As análises de espectroscopia RMN em estado sólido ( $^{13}\text{C}$ ,  $I = 1/2$ ) foram realizadas em um espectrômetro Bruker 300 a 75,47Mhz (LMI-CNRS-França), usando condição de giro no ângulo mágico (MAS) a 10 kHz e 4 mm de diâmetro relativo ao tamanho do rotor de zircônio. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  obtidos pelo método de polarização cruzada de prótons foram referenciados pela carbonila da glicina calibrada em 176,03 ppm. As condições de coleta dos espectros foram: pulso de  $^1\text{H}$  ( $90^\circ$ ) durante 3,5  $\mu\text{sec}$ , tempo de contato de 1 ms, seguido de desacoplamento  $^1\text{H}$  durante a aquisição (AQ = 29.33 ms), e tempo de reciclagem do sinal de 3 s. Para os materiais intercalados, 10000 scans foram necessários para obter uma razão/sinal ruído satisfatória.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) em estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 2S (LMI-CNRS-França) e um Shimadzu 500 (DQ-UFPR). Os espectros foram obtidos na faixa de 200-800 nm. A amostra foi preparada pela moagem de uma pequena quantidade da amostra com glicerol PA. No caso dos filmes poliméricos, estes foram alocados no porta-amostra do aparelho para a aquisição do espectro.

#### 4.5 ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica (TGA - termogravimétrica e DTA - análise térmica diferencial calculada) foram realizadas em um aparelho METTLER TOLEDO TGA/S-DTA 851 E, utilizando cadinhos de platina (LAMIR-UFPR). As análises foram conduzidas sob fluxo de oxigênio ( $50 \text{ mLmin}^{-1}$ ) a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{min}^{-1}$ .

#### 4.6 REOLOGIA

As propriedades reológicas dos nanocompósitos foram obtidas em um reômetro StressTECh Rheologica com geometria de placas paralelas (placas de 10 mm de diâmetro, gap de 1 mm) em modo oscilatório (LMI-CNRS-França). A frequência variou de 0,003 a 30 Hz  $(0,02 - 200 \text{ rad.s}^{-1})$ . A oscilação imposta foi testada para cada temperatura para validar as medidas dentro do domínio linear viscoelástico. Curvas para o módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) foram obtidas a  $200^\circ\text{C}$  aplicando os fatores de deslocamento da frequência  $a_{T\omega}$  e  $b_{T\omega}$ .

#### 4.7 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal Instron 5567 (DQ-UFPR) equipado com uma célula de carga de 1 kN. Os ensaios foram baseados na norma de teste padrão para ensaios de tração em filmes finos de plásticos da ASTM (D 882 – 95a). Para cada amostra, utilizou-se 5 corpos

de prova, mantidos sob atmosfera controlada de 43% de umidade relativa do ar por um período mínimo de uma semana. As condições climáticas da sala em que foram realizados os ensaios foram mantidas a uma umidade relativa do ar a  $43\pm 1\%$  e a uma temperatura de  $25\pm 1^\circ\text{C}$ .

Os corpos de prova tinham o formato de uma fita com geometria de 1 cm de largura, 4 cm de altura e espessura média de  $0,073\pm 0,009$  mm. A distância entre garras do aparelho foi configurada em 1 cm para que os filmes permanecessem bem fixos às garras durante o ensaio. Utilizou-se uma velocidade de ensaio de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os resultados foram analisados através de curvas Tensão *versus* Deformação, de onde foram extraídos o módulo de elasticidade ( $E$ ) (através do ajuste da curva na seção linear inicial até 1% de deformação pelo método dos mínimos quadrados), e a tensão máxima de ruptura ( $\sigma_u$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CORANTES AZUIS.

#### 5.1.1 Caracterização dos compostos de intercalação

##### 5.1.1.1 Difratometria de raios X

Todas as fases HDL sintetizadas apresentam um padrão típico de difração de raios X para materiais HDL, e são apresentados na Figura 15.

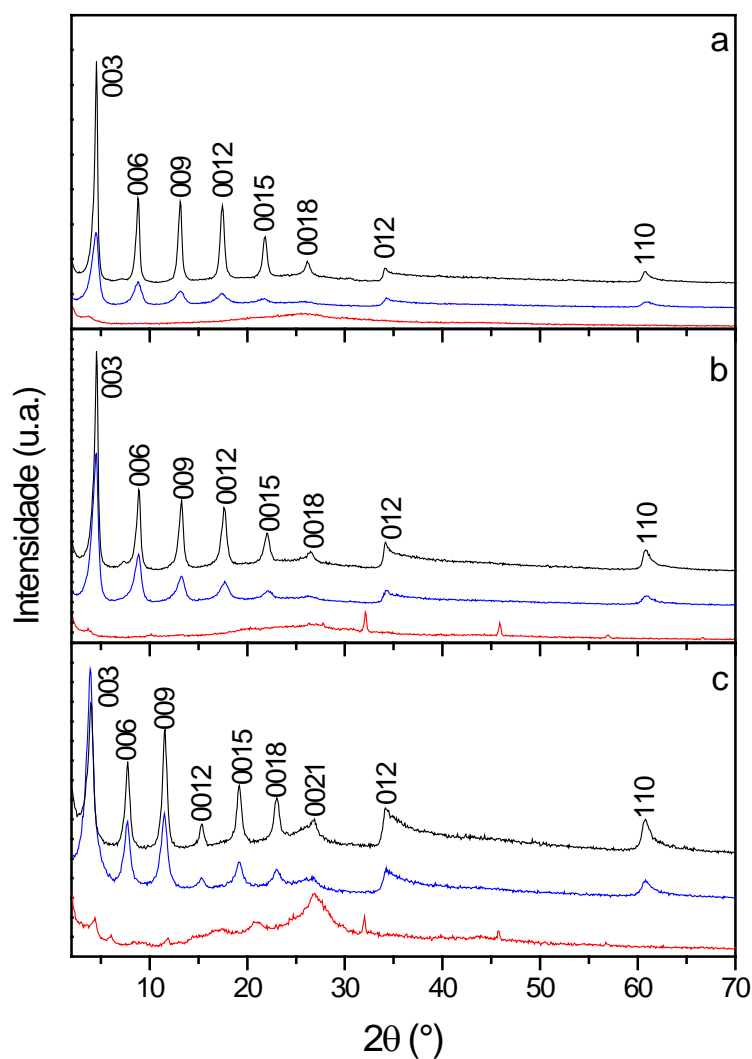


Figura 15: Difratomogramas de raios X para os intercalados provenientes dos corantes EB (a), CSB (b) e NB (c). Sendo, amostras de  $Zn_2Al/azul$  antes do tratamento hidrotérmico (azul), após o tratamento hidrotérmico (preto) e para o corante puro (vermelho).

Os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m) <sup>[157]</sup>, uma vez que é freqüente na literatura o uso deste grupo espacial para sistemas HDLs. Através da comparação dos padrões de difração de raios X, todos os compostos obtidos apresentaram uma boa cristalinidade e uma boa seqüência de picos basais indicando a presença de um empilhamento ordenado. A intercalação dos ânions dos corantes conduziu a um significativo aumento da distância interlamelar do material (quando comparado com a brucita), uma vez que ocorre um deslocamento das reflexões basais na direção de baixos ângulos  $2\theta$ . Assim, a distância basal observada foi de 20,6 Å para o  $Zn_2Al/EB$ , 20,4 Å para o  $Zn_2Al/CSB$  e 23,4 Å para o  $Zn_2Al/NB$ .

Os valores das distâncias basais encontrados para os materiais intercalados são consistentes ao já reportado para uma fase  $Mg_xAl/EB$  <sup>[158]</sup>. A diferença nas distâncias basais pode ser explicada pelo fato de que, ambos, EB e CSB possuem seus grupos sulfonatos localizados nas mesmas posições em suas estruturas, que é orientado para as extremidades opostas das moléculas, diferente do NB onde esses grupos estão localizados no mesmo lado da molécula. Os valores de  $d$  para os intercalados são favoráveis a um arranjo perpendicular das moléculas corantes em relação às lamelas do HDL.

O grande número de reflexões basais observadas (até sete picos basais) nos difratogramas puderam ser refinados através do método de Rietveld <sup>[159,160]</sup> onde foi possível obter os parâmetros de rede dos materiais intercalados. Foi possível também obter, a partir dos difratogramas refinados, curvas de distribuição de densidade eletrônica unidimensional <sup>[161-163]</sup>.

Os difratogramas refinados são mostrados na Figura 16 e os parâmetros de rede obtidos estão dispostos na Tabela 13. As curvas de distribuição de densidade

eletrônica estão apresentadas na Figura 16, junto com os correspondentes modelos estruturais para os materiais.

**Tabela 13: Parâmetros de rede para os HDL/azuis obtidos através dos cálculos de refinamento das estruturas obtidos com os corantes e o  $\Delta d$  em relação à brucita (4,78Å).**

|                        | d (Å)  | $\Delta d$ (Å) | c (Å)  | a (Å)  |
|------------------------|--------|----------------|--------|--------|
| Zn <sub>2</sub> Al/EB  | 20,612 | 15,832         | 61,836 | 3,0683 |
| Zn <sub>2</sub> Al/CSB | 20,448 | 15,668         | 61,345 | 3,0653 |
| Zn <sub>2</sub> Al/NB  | 23,463 | 18,683         | 70,389 | 3,0683 |

As similaridades entre as distribuições eletrônicas dos compostos Zn<sub>2</sub>Al/EB e Zn<sub>2</sub>Al/CSB, indicam um arranjo estrutural equivalente para ambos, que é diferente do arranjo do Zn<sub>2</sub>Al/NB. Para todas as amostras, os dois intensos picos em  $d = 0 \text{ \AA}$  e 20,6/20,4/23,4 Å são atribuídos as lamelas dos HDLs contendo os cátions metálicos. Os outros picos com baixas densidades eletrônicas provêm da disposição dos corantes alojados nos espaços interlamelares. Em todos os casos os grupos sulfonatos são responsáveis pelas densidades eletrônicas próximas as lamelas, a sua distância em relação ao centro das lamelas do HDL é de 4 Å, o que é consistente com interações do tipo ligação hidrogênio entre o grupo sulfonato do corante e os grupos hidróxido da lamela do HDL.

Sobre a curva de densidade eletrônica, foi ajustada a estrutura das moléculas corantes (previamente otimizadas através do método MM2 <sup>[164]</sup>). Foi observada uma forte orientação das moléculas corantes, para os compostos Zn<sub>2</sub>Al/EB e Zn<sub>2</sub>Al/CSB, com uma inclinação entre 55 - 60° em relação às lamelas da estrutura. Os grupos metóxidos no CSB causam um alargamento na região média da curva de densidade eletrônica, diferindo ligeiramente da curva observada para o EB. Tal ângulo é necessário para reproduzir a distância basal e manter o arranjo do perileno tetrafuncionalizado previamente descrito por Bauer <sup>[161]</sup>. No caso do



Zn<sub>2</sub>Al/NB, a curva de densidade eletrônica mostra um mínimo de densidade no centro, o que indica um arranjo do tipo bi-camada. Este arranjo é consequência da localização dos grupos sulfonatos no NB que estão localizados no mesmo lado da molécula e não em lados opostos como no caso do EB e CSB.

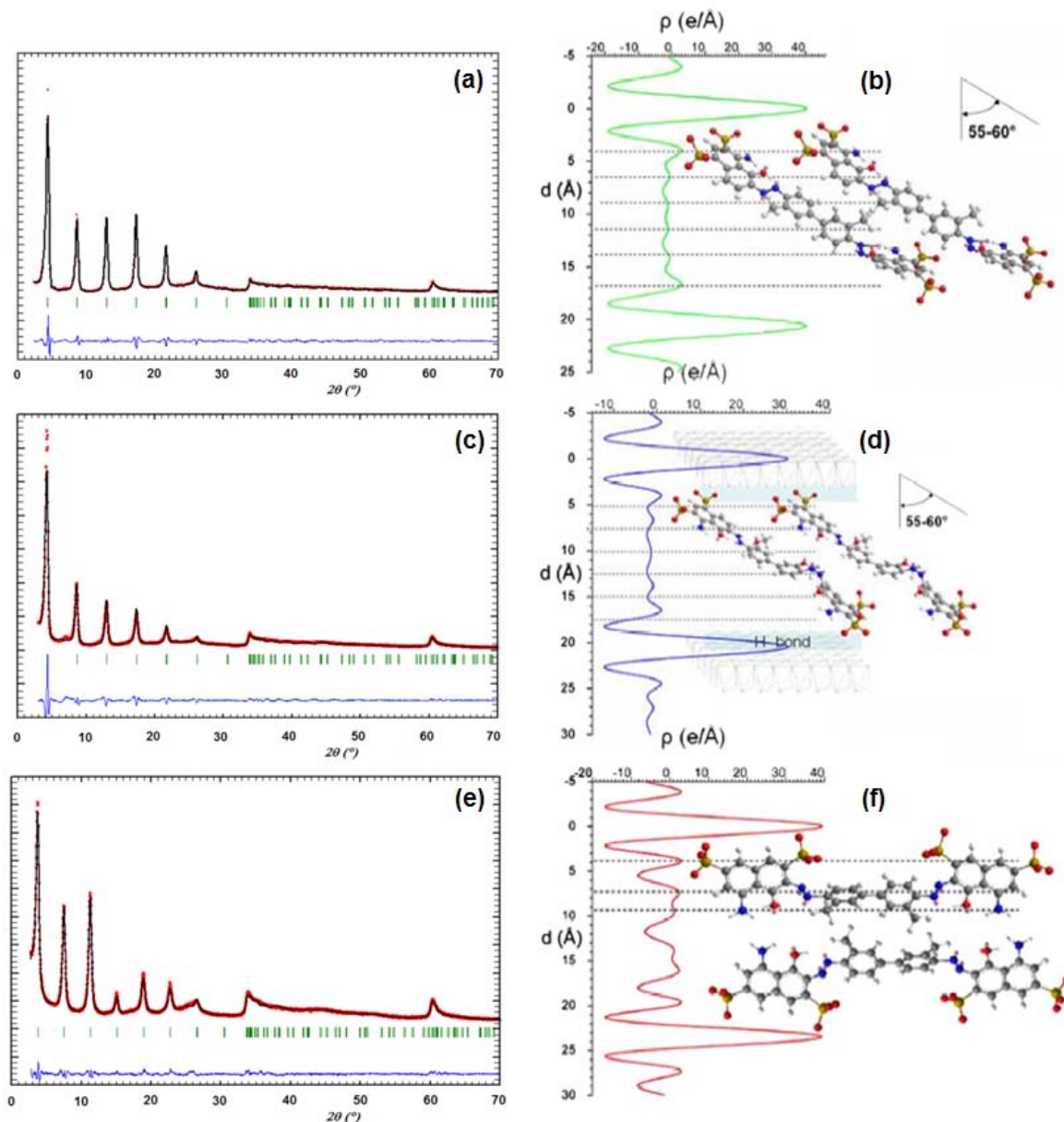


Figura 16: Resultados do refinamento de estrutura no grupo espacial R-3m para Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), Zn<sub>2</sub>Al/CSB (c) Zn<sub>2</sub>Al/NB (e) e as respectivas curvas de densidade eletrônica (segundo eixo c) para o Zn<sub>2</sub>Al/EB (b), Zn<sub>2</sub>Al/CSB (d) e Zn<sub>2</sub>Al/NB (f) e os correspondentes modelos estruturais.

Nos padrões de difração dos HDL/azuis, quando comparado aos padrões dos respectivos corantes puros, é observado que os compostos de intercalação

obtidos não possuem picos de difração relativos aos corantes usados nas sínteses, indicando que não há corante na forma de impurezas no composto obtido.

#### 5.1.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos intercalados pelos corantes azuis apresentam um perfil dominado pelos picos de vibração característicos dos corantes utilizados <sup>[158]</sup>. Os espectros são apresentados na Figura 17.

Em torno de  $3434\text{ cm}^{-1}$  podem-se observar vibrações que correspondem ao estiramento dos grupos OH das superfícies das lamelas, das vibrações das moléculas de água presente no material e das hidroxilas presentes nos corantes. A banda em torno de  $1625\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação angular das moléculas de água. Os baixos valores da vibração de estiramento do grupo O-H em comparação com o estiramento livre dos grupos OH ( $>3650\text{ cm}^{-1}$ ) indicam que os grupos OH das lamelas estão interagindo na forma de ligações hidrogênio com os corantes <sup>[158]</sup>. As pequenas bandas observadas nas regiões de baixa frequência do espectro ( $<600\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser interpretadas como modos de vibração da rede das lamelas, tais como vibrações de estiramento M-O-H e O-M-O <sup>[169]</sup>.

Nos HDLs intercalados, os picos da vibração simétrica e assimétricas do grupo sulfonato aparecem em torno de  $1040\text{ cm}^{-1}$  e  $1190\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Observa-se um pequeno deslocamento desse pico para os HDL/azuis, indicando uma interação entre os grupos  $\text{SO}_3$  do corante com as lamelas dos HDLs. Para o NB, os valores encontrados foram  $1043$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  (NB e HDL/NB, respectivamente), para o CSB temos  $1044$  e  $1037\text{ cm}^{-1}$  (CSB e HDL/CSB, respectivamente) e para o EB foi observado  $1045$  e  $1038\text{ cm}^{-1}$  (EB e HDL/EB,

respectivamente). Não foi observada uma alteração marcante para os estiramentos anti-simétricos do grupo sulfonato, mas ainda assim é possível observar um ligeiro deslocamento do pico <sup>[158,165]</sup>.

Na região de  $1490\text{ cm}^{-1}$  observa-se a vibração de estiramento dos grupos  $\text{N}=\text{N}$  <sup>[105]</sup>, e também é possível observar algumas vibrações para grupos  $\text{N}-\text{H}$  e  $\text{C}=\text{O}$  em torno de  $1450$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, o que indica que os corantes além de possuírem a forma azo, possuem também outra forma tautomérica (hidrazona) <sup>[153,165]</sup>. Uma atribuição mais detalhada é apresentada na Tabela 14.

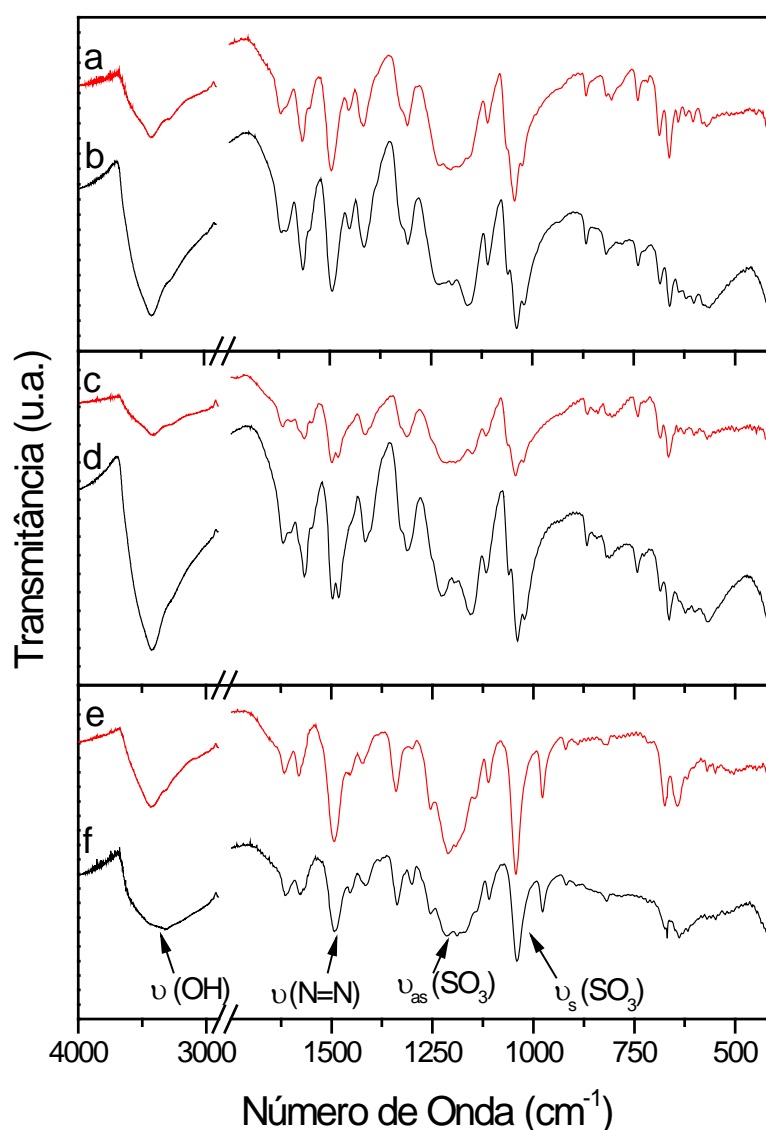


Figura 17: Espectros de infravermelho para os HDLs intercalados e os corantes estudados onde EB (a),  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{EB}$  (b), CSB (c),  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{CSB}$  (d), NB (e) e  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{NB}$  (f).

**Tabela 14: Atribuição das bandas observadas nos espectros de infravermelho para os intercalados e seus respectivos corantes puros.**

| Zn <sub>2</sub> Al/EB | EB   | Bandas (cm <sup>-1</sup> ) |      | Zn <sub>2</sub> Al/NB | NB   | Atribuição                          |
|-----------------------|------|----------------------------|------|-----------------------|------|-------------------------------------|
|                       |      | Zn <sub>2</sub> Al/CSB     | CSB  |                       |      |                                     |
| 418                   |      | 423                        |      | 419                   |      |                                     |
| 563                   |      | 567                        |      |                       |      | v (M-O-H), v (O-M-O),               |
| 601                   |      | 600                        |      |                       |      |                                     |
| 621                   | 621  | 623                        | 624  | 618                   | 619  |                                     |
| 637                   | 639  |                            |      | 638                   | 643  | δ (C-H) dos anéis                   |
| 661                   | 661  | 663                        | 664  | 668                   | 674  |                                     |
| 684                   | 685  | 684                        | 685  |                       |      |                                     |
| 739                   | 739  | 741                        | 740  |                       |      | δ (=C-H) dos anéis                  |
| 817                   | 817  | 812                        | 813  | 818                   | 818  |                                     |
| 867                   | 867  | 866                        | 866  |                       |      |                                     |
|                       |      |                            |      | 919                   | 920  | v (C-H) dos anéis                   |
|                       |      |                            |      | 977                   | 977  |                                     |
| 1020                  | 1024 | 1020                       | 1023 |                       |      |                                     |
| 1038                  | 1045 | 1037                       | 1044 | 1038                  | 1043 | v (SO <sub>3</sub> ) simétrico      |
| 1059                  | 1062 | 1060                       | 1063 |                       |      | v (=C-H) dos anéis                  |
| 1110                  | 1110 | 1115                       | 1115 | 1111                  | 1110 | v (C-N)                             |
| 1159                  | 1158 | 1151                       | 1150 | 1140                  | 1143 | v (=C-H) dos anéis                  |
| 1197                  | 1199 | 1193                       | 1195 | 1188                  | 1192 | v (SO <sub>3</sub> ) anti-simétrico |
| 1228                  | 1228 | 1224                       | 1220 | 1214                  | 1211 |                                     |
|                       |      |                            |      | 1254                  | 1254 | v (C-C), v (C=C)                    |
| 1307                  | 1307 | 1310                       | 1311 | 1300                  | 1300 | dos anéis                           |
| 1326                  | 1326 | 1327                       | 1327 | 1337                  | 1339 |                                     |
| 1414                  | 1414 | 1414                       | 1414 | 1419                  | 1424 |                                     |
| 1450                  | 1450 | 1481                       | 1481 | 1453                  | 1453 | δ (N-H)                             |
| 1492                  | 1493 | 1495                       | 1497 | 1491                  | 1492 | v (N=N)                             |
| 1545                  | 1546 | 1545                       | 1546 |                       |      | v (C-C), v (C=C)                    |
| 1565                  | 1566 | 1566                       | 1566 | 1568                  | 1567 | dos anéis                           |
| 1605                  | 1604 | 1600                       | 1599 | 1578                  | 1580 | v (C=O)                             |
| 1618                  | 1618 | 1619                       | 1619 | 1614                  | 1617 | δ (H-O-H)                           |
| 3416                  | 3413 | 3421                       | 3415 | 3314                  | 3428 | v (O-H)                             |

v = estiramento, δ = deformação angular.

### 5.1.1.3 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

A interação intermolecular é usualmente traduzida por interações  $\pi$ - $\pi^*$  ou ligações hidrogênio dirigidas pelo tipo de acomodação das moléculas corantes uma em relação às outras <sup>[160-162]</sup>. Tipicamente, associações face a face dos corantes são chamadas de agregados tipo H. Como um alto grau de empilhamento molecular favorece uma repulsão eletrostática entre dipolos, isto resulta em um aumento da energia de excitação o que leva a um deslocamento da banda de absorção para menores comprimentos de onda. Por outro lado, uma associação cabeça a cauda (agregados tipo J) irá induzir o oposto, ou seja, um deslocamento para o vermelho na banda de absorção do corante.

Porém, a situação é mais complexa para moléculas alojadas dentro de uma estrutura hospedeira, pois qualquer deslocamento na resposta óptica sugere a ocorrência de alguma mudança na densidade eletrônica na vizinhança da molécula cromófora que pode ser originado de uma interação intermolecular e/ou no arranjo hospedeiro-hóspede e ambos os efeitos podem estar em competição ou se complementando. Por essas razões, as observações feitas a seguir não serão discutidas em detalhes. A Figura 18 apresenta os espectros de UV-Vis para as moléculas de corantes e para os materiais intercalados HDL/azuis. A Tabela 15 apresenta os valores máximos dos comprimentos de onda observados nos espectros.

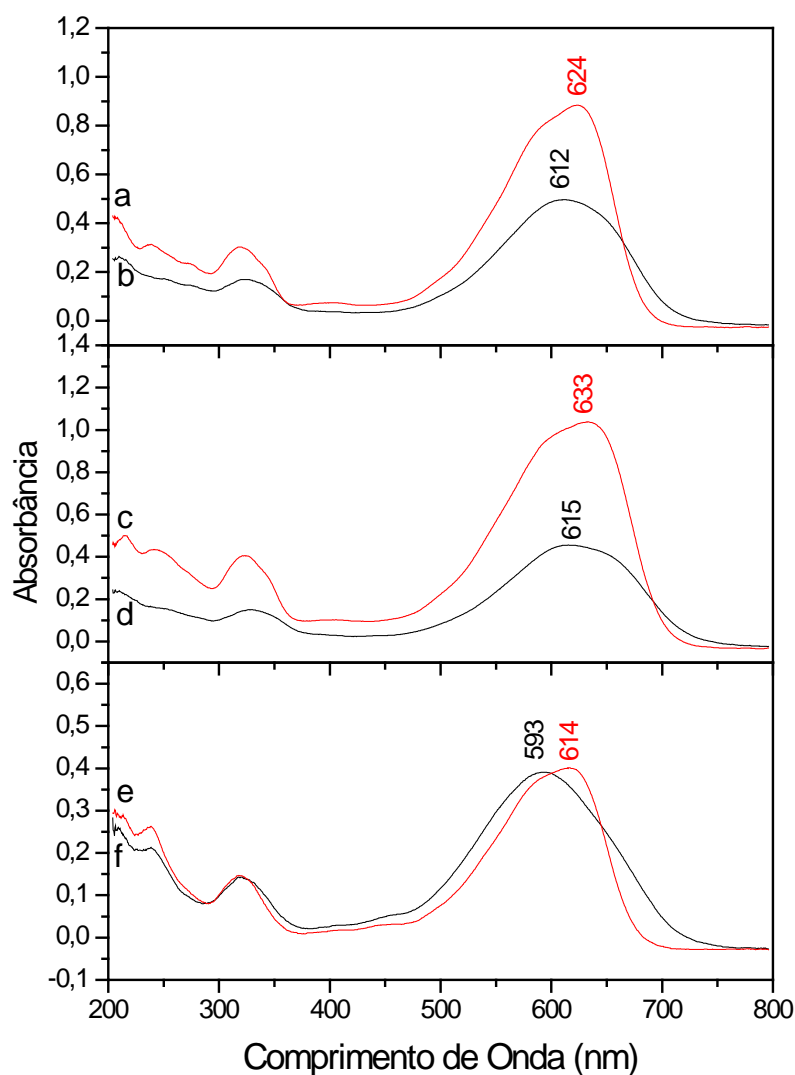


Figura 18: Espectros de Uv-visível das amostras utilizando suspensão em glicerol onde **EB (a)**, **Zn<sub>2</sub>Al/EB (b)**, **CSB (c)**, **Zn<sub>2</sub>Al/CSB (d)**, **NB (e)** e **Zn<sub>2</sub>Al/NB (f)**.

Tabela 15: Comprimentos de onda de absorção máxima obtidos para os corantes antes e após a sua intercalação nos HDL.

|                              | Antes da intercalação (nm) | Após intercalação (nm) |
|------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Azul de Evans (EB)           | 624                        | 612                    |
| Azul do céu de Chicago (CSB) | 633                        | 615                    |
| Azul do Niágara (NB)         | 614                        | 593                    |

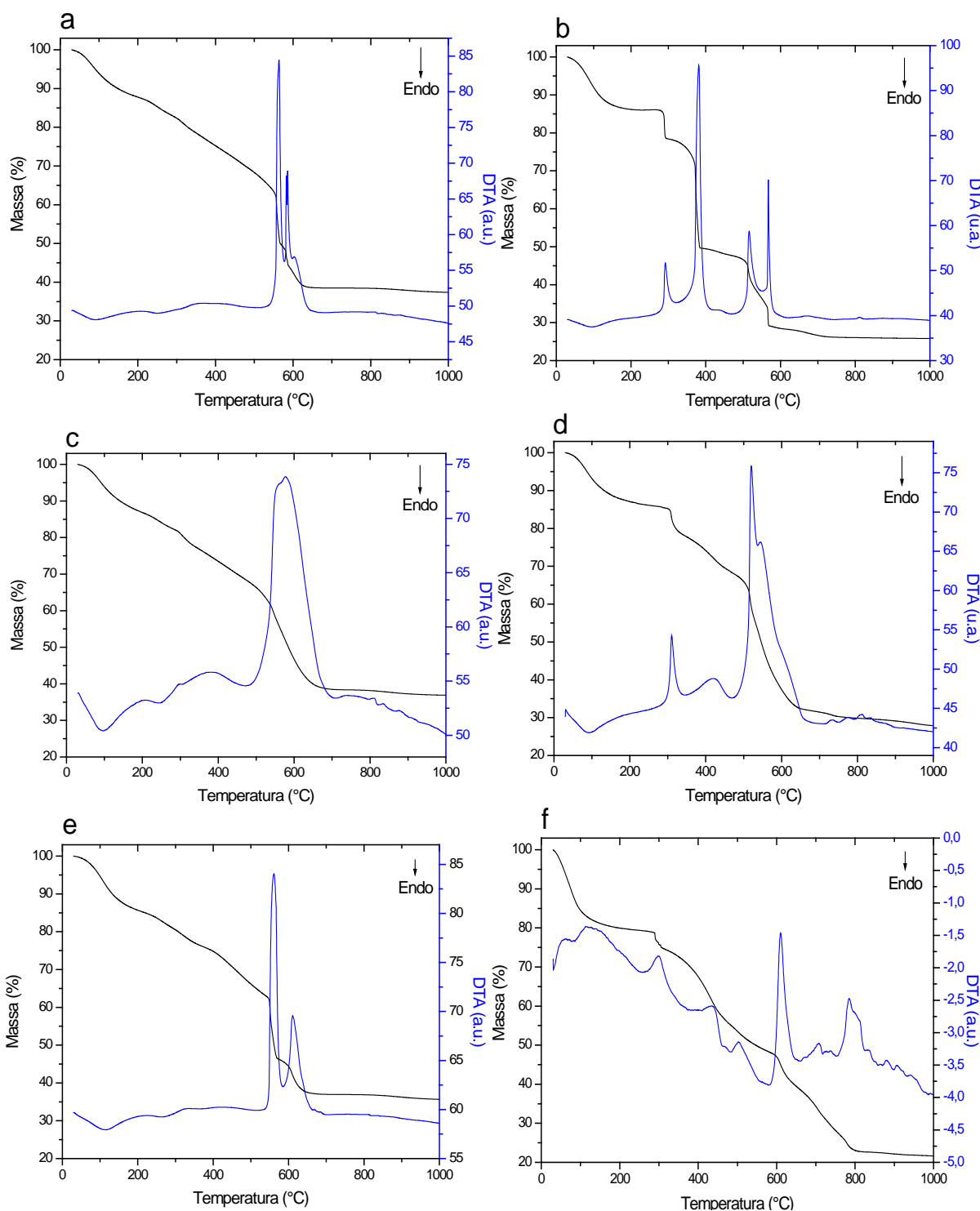
Os três corantes orgânicos azuis apresentam grupos hidroxilas que absorvem em um comprimento de onda próximo a 300 nm. Este valor permanece tanto nas

amostras híbridas como nos corantes puros, o que indica a ausência de interação entre os grupos hidroxilas e as lamelas dos HDL.

Para a larga absorção centrada em 633, 624 e 614 nm para CSB, EB e NB, respectivamente, um deslocamento para o azul é observada em relação ao material híbrido correspondente. O deslocamento é significativo com uma amplitude de mais de 10 nm (615, 612 e 593 nm para CB, EB e NB HDLs intercalados, respectivamente). É geralmente admitido que tal amplitude possa ser causada por algum efeito de polaridade proveniente da interação hospedeiro-hóspede nos HDL intercalados, que pode ser explicada por associações face a face (tipo H), enquanto o efeito de agregação poderia ter causado deslocamentos na ordem de 100 nm<sup>[166]</sup>. Este arranjo do empilhamento da molécula cromófora é o oposto do que foi previamente reportado para grandes moléculas simétricas tais como o perileno disposto em uma associação do tipo J<sup>[161]</sup>. Entretanto, o cromóforo azo que neste caso é a origem da absorção, diferente da de outras moléculas de perileno relatadas.

#### 5.1.1.4 Análise Térmica

As análises de TGA/DTA para os intercalados Zn<sub>2</sub>Al/azul e para os corantes puros são apresentados na Figura 19. Os três compostos intercalados exibiram um comportamento térmico que é composto pela desidratação do composto através da eliminação de moléculas de água adsorvidas e intercaladas no HDL, caracterizado por um evento endotérmico, seguido por um segundo pico endotérmico devido a início do processo de desidroxilação da matriz, finalizando com eventos exotérmicos relativos à queima dos corantes orgânicos.



**Figura 19: Curvas de TG/DTA para Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), EB (b), Zn<sub>2</sub>Al/CSB (c), CSB (d), Zn<sub>2</sub>Al/NB (e), NB (f).**

No caso do Zn<sub>2</sub>Al-EB (Figura 19a) um pico endotérmico a 91°C marca o processo de perda de moléculas de água do sistema, representando 12,5% da massa do material, e a 249°C é observado o segundo pico endotérmico devido à



perda de moléculas de água intercaladas e de cristalização e ao início do processo de desidroxilação das lamelas. Foram observados também picos exotérmicos em 561 e 584°C e um pequeno pico em 602°C devido à perda de massa (25,31%) relacionada à queima da matéria orgânica presente nos derivados dos corantes.

Para o  $Zn_2Al$ -CSB (Figura 19c) há um pico endotérmico a 100°C relativo à eliminação das moléculas de água adsorvidas e intercaladas, representando 13,1% de massa perdida, o processo de desidroxilação a 244°C, e um largo pico exotérmico em 575°C relativo à oxidação das moléculas do corante (29,9% de perda de massa).

Para o  $Zn_2Al$ -NB (Figura 19e), foi observado um pico endotérmico em 114°C devido à eliminação de moléculas de água, representando uma perda de massa de 16,2%. Um pequeno pico endotérmico ocorre em 263°C devido ao processo de desidroxilação da matriz e em 560 e 610°C são observados dois picos exotérmicos que correspondem a uma perda de massa de 27,4% devido à queima dos corantes intercalados.

Em todos os casos, o resíduo final é uma mistura de óxidos dos metais presentes nos HDLs de partida. Estima-se que a queima dos corantes gere como subprodutos  $NO_x$  e  $SO_x$ , relativos aos grupos azo e sulfonatos presentes nas amostras, além de  $CO_2$  e  $H_2O$  [170].

Após a intercalação, foi possível observar um aumento na estabilidade térmica do corante. Comparando-se os dados de TGA/DTA dos corantes puros com as suas fases intercaladas vê-se que os primeiros eventos de decomposição dos corantes em estado puro acontecem em torno de 300°C, enquanto que nas fases intercaladas os primeiros processos de decomposição acontecem entre 470 e 530°C.

Através das curvas de análise térmica foi possível fazer uma estimativa aproximada do nível de hidratação dos HDL's produzidos. Estes dados, em conjunto com os percentuais de Zn, Al, S, obtidos a partir de análises elementares, foram utilizados para se propor as estequiometrias apresentadas na Tabela 16.

**Tabela 16: Análise química e composição química para os intercalados HDL/azul.**

|                        | Zn (%) | Al (%) | S (%) | Composição Química   |
|------------------------|--------|--------|-------|--|
| Zn <sub>2</sub> Al/EB  | 26,62  | 5,66   | 6,45  | Zn <sub>0,66</sub> Al <sub>0,34</sub> (OH) <sub>2</sub> (EB) <sub>0,082</sub> ·0,49H <sub>2</sub> O  |
| Zn <sub>2</sub> Al/CSB | 21,79  | 4,71   | 5,26  | Zn <sub>0,65</sub> Al <sub>0,34</sub> (OH) <sub>2</sub> (CSB) <sub>0,080</sub> ·0,81H <sub>2</sub> O |
| Zn <sub>2</sub> Al/NB  | 25,74  | 5,31   | 5,89  | Zn <sub>0,66</sub> Al <sub>0,33</sub> (OH) <sub>2</sub> (NB) <sub>0,079</sub> ·0,65H <sub>2</sub> O  |

#### 5.1.1.5 Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 20 apresenta os espectros de RMN <sup>13</sup>C CP-MAS em estado sólido para as moléculas corantes e seus HDL intercalados derivados. As moléculas orgânicas azuis apresentam um ciclo naftaleno no qual os quatro grupos de sulfonatos estão ligados, C(8) e C(10) para CSB e EB, e C(5) e C(9) para NB, e com um grupo amino e uma hidroxila em C(1) e C(3), respectivamente. O interesse era verificar o efeito da estrutura lamelar nos espectros de RMN. Porém devido à grande sobreposição das linhas de ressonância, tornou-se difícil de examinar tal efeito e assim a indicação numerada dos núcleos dos átomos de carbono só é marcada nas figuras para um caráter informativo.

Não obstante, observa-se que os espectros das moléculas corantes CSB e EB praticamente sobrepõem-se com as suas fases intercaladas. Isso sugere que em ambos os casos a molécula corante está mantendo sua integridade química e que a atração eletrostática entre ela e a superfície interna do HDL hospedeiro não é

grande o suficiente para mudar o ambiente local dos átomos de carbono, mas atua ativamente sobre o deslocamento dos átomos de carbono (C(8) e C(10)) ligados diretamente aos grupos sulfonatos.

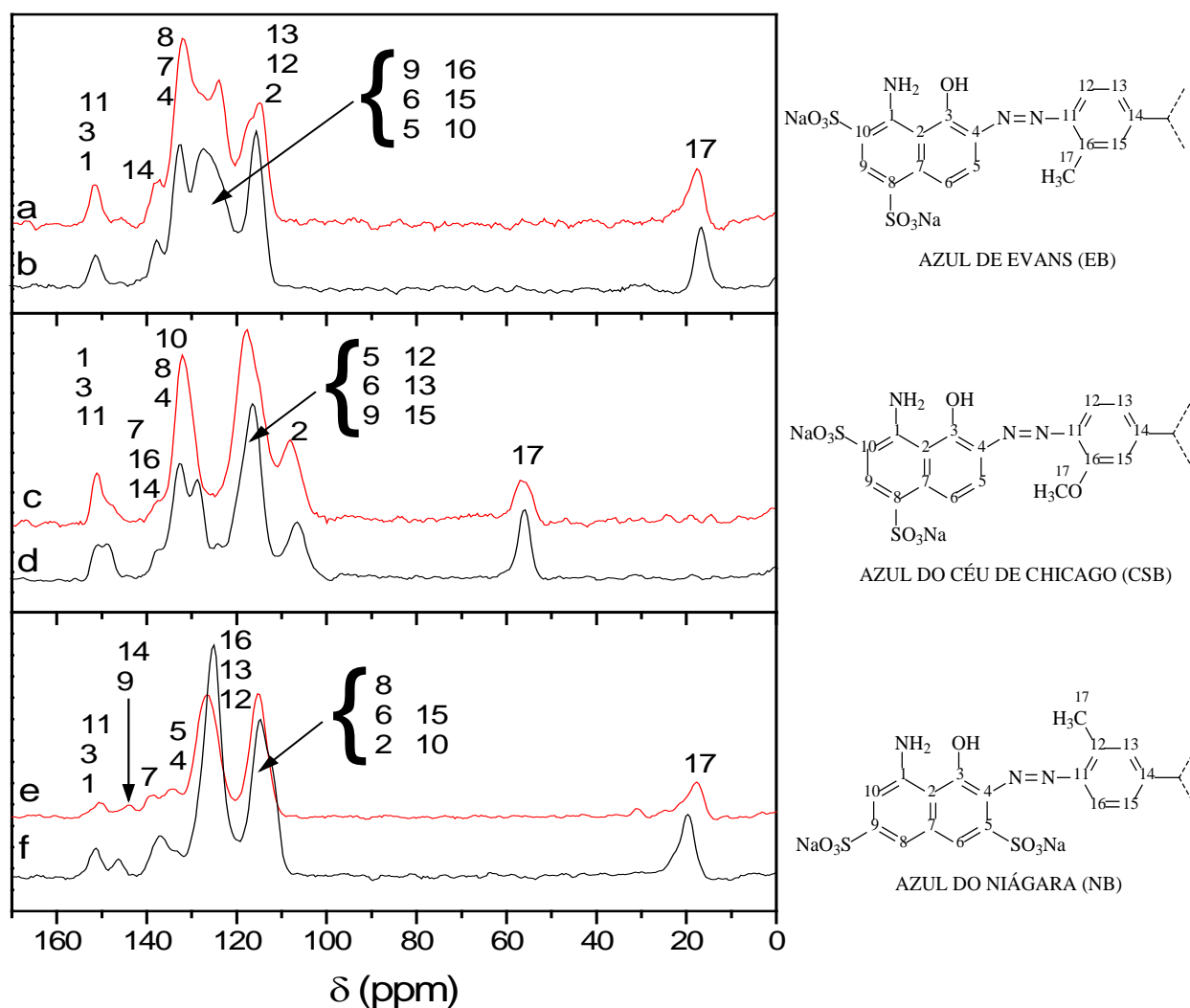


Figura 20: Espectros de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR para  $\text{Zn}_2\text{Al/EB}$  (a), EB (b),  $\text{Zn}_2\text{Al/CSB}$  (c), CSB (d),  $\text{Zn}_2\text{Al/NB}$  (e) e NB (f).

De forma similar, o espectro do corante NB e de seu HDL híbrido são diferentes entre si. Um deslocamento para baixo-campo é observado para C(5) e C(9), que são diretamente ligados aos grupos sulfonatos. Um mesmo deslocamento é observado para o grupo metilênico do C(17), enquanto todos os outros núcleos de carbono permanecem em deslocamentos químicos semelhantes. Estas trocas

perceptíveis podem estar relacionadas a interações com as lamelas dos HDL, que são muito mais fortes no caso do NB.

#### 5.1.1.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção da Figura 21 mostram que com o aumento da temperatura há um aumento da concentração de saturação ( $C_s$ ) da fase HDL adsorbante e também o aumento da quantidade máxima adsorvida ( $q_m$ , Tabela 17) no HDL. A rápida ascensão, logo no início da curva de adsorção, indica uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato. Por possuírem estruturas similares os corantes apresentam quantidades máximas adsorvidas bem próximas entre si (a 25°C), com um valor de  $q_m$  (quantidade máxima) em torno de 0,50 mmol de corante adsorvido por grama de HDL.

Os dados de adsorção são usualmente apresentados na forma de isotermas de adsorção e utiliza-se diversos modelos de equilíbrio de adsorção para descrever a interface sólido/líquido do sistema. Os modelos mais usuais são os modelos de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson <sup>[152,171]</sup>. O modelo de Langmuir é o mais utilizado e comum para descrever as propriedades de adsorção de um sistema. Este modelo pré-supõe que os sítios de adsorção são homogêneos e que cada um desses sítios acomoda somente uma molécula adsorvida. Além disso, a adsorção ocorre na forma de monocamada, de forma a não considerar a interação entre moléculas adsorvidas.

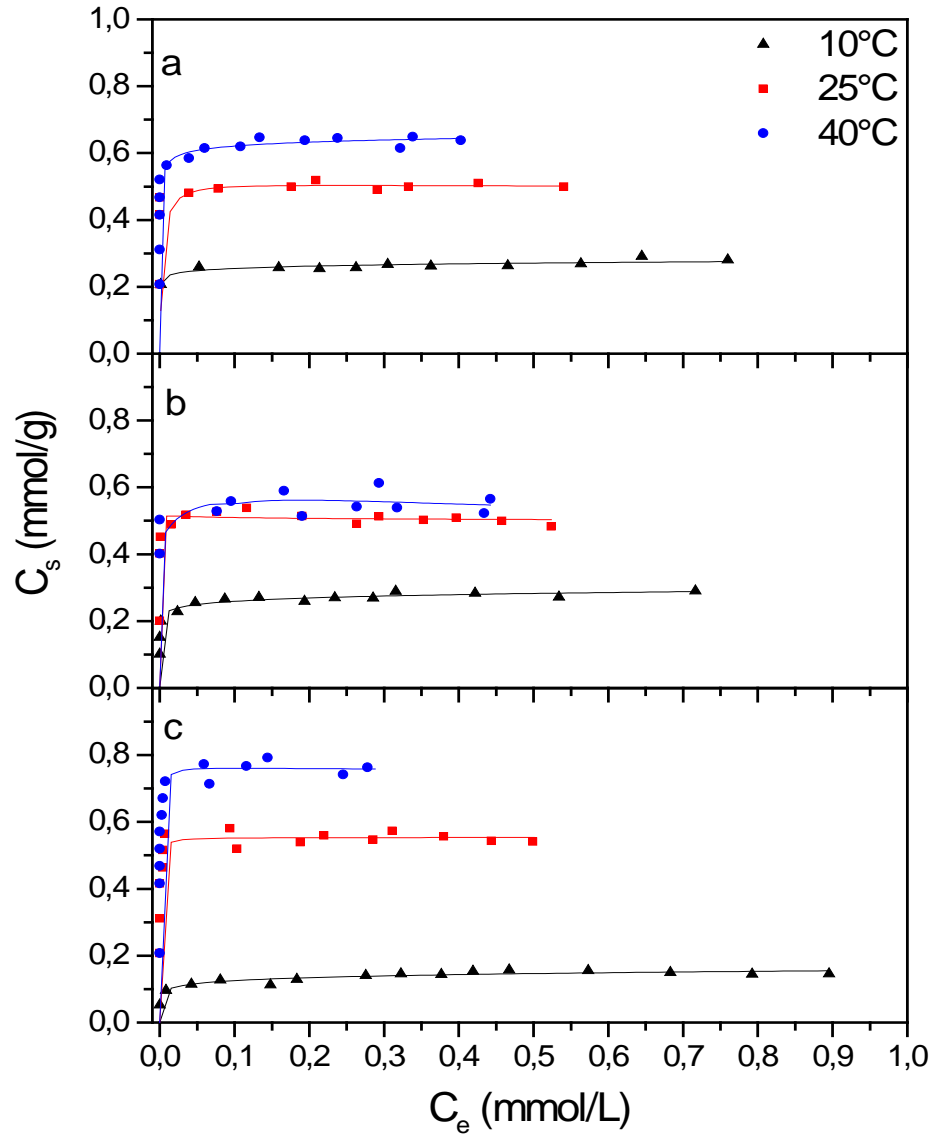


Figura 21: Isotermas de adsorção para os corantes EB (a), CSB (b) e NB (c) em HDL Zn<sub>2</sub>Al/Cl a diferentes temperaturas.

A isoterma de Langmuir está representada pela equação 7.

$$C_s = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 7})$$

E sua forma linear pode ser escrita como:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:  $C_s$  é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol/g);  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio de adsorção (mmol/L); e  $q_m$  e  $K_L$  são as constantes de Langmuir que representam a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida (mmol/g), o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular completa, e a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente (L/mmol), respectivamente [105].

Ao se registrar em um gráfico  $C_e/C_s$  versus  $C_e$  (Eq. 8, gráficos não apresentados), este, fornece uma reta onde o coeficiente angular corresponde a  $1/q_m$  e na intersecção com eixo obtem-se  $1/q_m K_L$ , de onde  $q_m$  e  $K_L$  podem ser obtidos. A Tabela 17 apresenta as constantes de Langmuir para os corantes azuis adsorvidos na fase  $Zn_2Al/Cl$ .

**Tabela 17: Valores para a quantidade máxima adsorvida ( $q_m$ ) e constante de Langmuir ( $K_L$ ) a partir do modelo de adsorção de Langmuir.**

|     | T /<br>(°C / K) | $q_m$ /<br>(mmol/g) | $K_L$ /<br>(L/mmol) | $R^2$  |
|-----|-----------------|---------------------|---------------------|--------|
| EB  | 10 / 283,15     | 0,284               | 59,924              | 0,9956 |
|     | 25 / 298,15     | 0,512               | 1025,774            | 0,9992 |
|     | 40 / 313,15     | 0,638               | 1393,689            | 0,9992 |
| CSB | 10 / 283,15     | 0,285               | 155,601             | 0,9976 |
|     | 25 / 298,15     | 0,505               | 784,456             | 0,9955 |
|     | 40 / 313,15     | 0,535               | 1082,639            | 0,9987 |
| NB  | 10 / 283,15     | 0,151               | 80,564              | 0,9954 |
|     | 25 / 298,15     | 0,558               | 1253,894            | 0,9990 |
|     | 40 / 313,15     | 0,778               | 1647,269            | 0,9985 |

Os valores obtidos na Tabela 17 confirmam o que foi visto na curvas de adsorção dos corantes. Nota-se que com o aumento da temperatura mais corante é adsorvido no HDL, e com esse conjunto de dados podemos então obter os parâmetros termodinâmicos, tais como, energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do sistema adsorativo.

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em três temperaturas diferentes e apresentam um aumento na quantidade de corante adsorvido com o aumento da temperatura, implicando em um processo de adsorção de natureza endotérmica. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é alterada durante o processo de adsorção, sendo assim um critério básico da espontaneidade e os valores negativos indicam que a reação é espontânea. Assim, partindo da constante de equilíbrio  $K_L$  obtida para cada temperatura através do modelo de Langmuir, o  $\Delta G$  pode ser calculado através da Equação 9 e a entalpia e entropia do sistema podem ser determinados através das Equações 10 e 11, respectivamente.

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde: T é a temperatura; R a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir <sup>[152,172]</sup>.

Com o  $\Delta G$  obtido a partir da Equação 9, pode-se obter pelo método de Van'Hoff (gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$ ), uma reta de onde o  $\Delta H$  e o  $\Delta S$  podem ser calculadas através do coeficiente angular e da intersecção no eixo, respectivamente.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros termodinâmicos obtidos.

**Tabela 18: Parâmetros termodinâmicos para os corantes adsorvidos.**

|     | T /<br>(°C / K) | $\Delta G$ /<br>(kJ/mol) | $\Delta H$ /<br>(kJ/mol) | $\Delta S$ /<br>(J/K.mol) |
|-----|-----------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| EB  | 10 / 283,15     | -9,636                   | 78,305                   | 313,704                   |
|     | 25 / 298,15     | -17,187                  |                          |                           |
|     | 40 / 313,15     | -18,882                  |                          |                           |
| CSB | 10 / 283,15     | -11,882                  | 48,164                   | 213,641                   |
|     | 25 / 298,15     | -16,522                  |                          |                           |
|     | 40 / 313,15     | -18,192                  |                          |                           |
| NB  | 10 / 283,15     | -10,332                  | 75,116                   | 304,832                   |
|     | 25 / 298,15     | -17,684                  |                          |                           |
|     | 40 / 313,15     | -19,285                  |                          |                           |

A mudança de energia livre para os processos de fisissorção está usualmente entre  $-20$  e  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que para os processos quimiosortivos está na faixa de  $-80$  a  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  [173]. Os valores de  $\Delta G$  para as temperaturas estudadas são negativos, o que indica que a natureza da adsorção é espontânea e que a afinidade da matriz HDL com os anions corantes azuis é forte. Os menores valores de  $\Delta G$  em temperaturas mais altas mostram que o processo é mais favorável nestas condições.

Os valores de  $\Delta H$  estão situados entre o processo de fisissorção e quimiosorção, e estes valores indicam que o processo de adsorção foi um processo de adsorção física associado a um efeito químico. Os valores positivos de  $\Delta H$  indicam que o processo de adsorção é endotérmico e sugere que a adsorção é uma adsorção física envolvendo forças fracas de atração. Os valores positivos de  $\Delta S$  indicam uma boa afinidade entre as moléculas de corante e o HDL adsorvente, e também indicam um aumento no grau de liberdade das espécies adsorvidas [152,171,173]. Os valores de  $\Delta S$  positivos indicam que há uma desordem na interface líquido-sólido do sistema, evidenciando assim um processo de adsorção.

As fases sólidas isoladas após os experimentos de adsorção foram submetidas a análises de difratometria de raios X, e como pode ser visto na Figura 22A, ocorre uma troca parcial dos íons cloreto pelos ânions dos corantes concomitantemente ao processo adsortivo. Diversos pontos das curvas de adsorção para os diferentes corantes foram submetidas à análise por difração de raios X e o índice de intercalação aparente foi determinado através da seguinte equação (Eq. 12) [174]:

$$I_i = \frac{A_c}{A_c + A_{Cl}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 12})$$



Onde:  $li$  é o índice de intercalação aparente;  $A_c$  é a área do pico de reflexão do corante (003); e  $A_{Cl}$  é a área da matriz  $Zn_2Al/Cl$  usado como adsorvente. Os índices de intercalação calculados em função da concentração podem ser visto na Figura 22B.

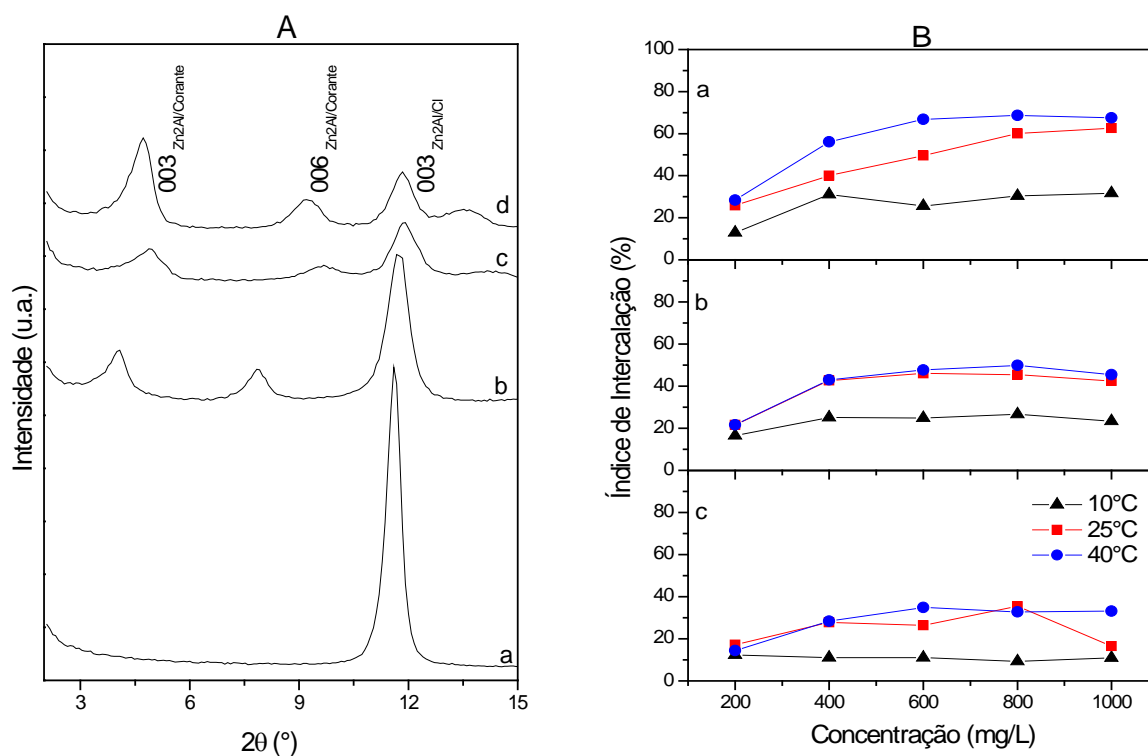


Figura 22: A – Difratogramas de raios X para as fases sólidas obtidas após os estudos de adsorção a 25°C e concentração de 1 g.L<sup>-1</sup>: Zn<sub>2</sub>Al/Cl (a), NB adsorvido (b), CSB adsorvido (c) e EB adsorvido (d). B – Índices de intercalação obtidos a partir dos padrões de difração de raios X para o EB adsorvido (a), CSB adsorvido (b) e NB adsorvido (c).

Pode ser observado na Figura 22B que com o aumento da temperatura e também com o aumento da concentração no meio, o processo intercalativo é favorecido pois ocorre um aumento na quantidade de ânions inseridos no espaço interlamelar do adsorvente. No período de 24 h em que foi feita a isoterma, foi observado um índice de intercalação máxima de 68% para o EB, de 49% para o CSB e 34% para o NB.

Analisando os padrões de difração obtidos para as séries para cada corante, infere-se que o processo de intercalação é mais pronunciado para o EB onde todo o

corante retido pelo HDL foi intercalado no domínio interlamelar da matriz, enquanto que para o CSB e NB somente uma intercalação parcial foi observada. No caso das séries para o EB, baseado nos cálculos de índice de intercalação, a quantidade de corante retido é atribuído principalmente a uma reação de intercalação, especialmente para as soluções com altas concentrações de corante. Na verdade, o processo de intercalação confirma os valores de  $\Delta H$  próximos aos esperados para uma quimiosorção e, além disso, indica que o processo de adsorção é um misto de processo físico e químico. Este fato pode indicar que a isoterma de Langmuir não deve fazer distinção entre os sítios de adsorção externos dos sítios interlamelares do HDL. Alguns trabalhos recentes têm também demonstrado processos de adsorção e intercalação podem ocorrer em diferentes matrizes <sup>[175-178]</sup>.

## 5.1.2 Nanocompósitos derivados de Poliestireno (PS)

### 5.1.2.1 Difractometria de raios X

O padrão de difração dos três nanocompósitos obtidos por prensagem a 200°C são mostrados na Figura 23. Os padrões de raios X mostram que o nanocompósito obtido é composto pela resposta do polímero, com dois largos halos centrados a 10° e 19°  $2\theta$ , e da carga do HDL/azul. Em comparação ao prévio padrão de XRD em pó (Figura 15) pode ser observado que a estrutura lamelar é mantida nos três casos. Na verdade, um decréscimo na distância basal é observado, de baixa amplitude para  $Zn_2Al/CSB$  e  $Zn_2Al/EB$  (menos que 0,1 nm). Enquanto que a estrutura do  $Zn_2Al/NB$  é mais contraída ( $\Delta d$  de 0,352 nm), situação característica de

nanocompósitos com estrutura imiscível [179]. Isto mostra a dificuldade que as cadeias do poliestireno têm em difundir dentro das galerias do HDL.

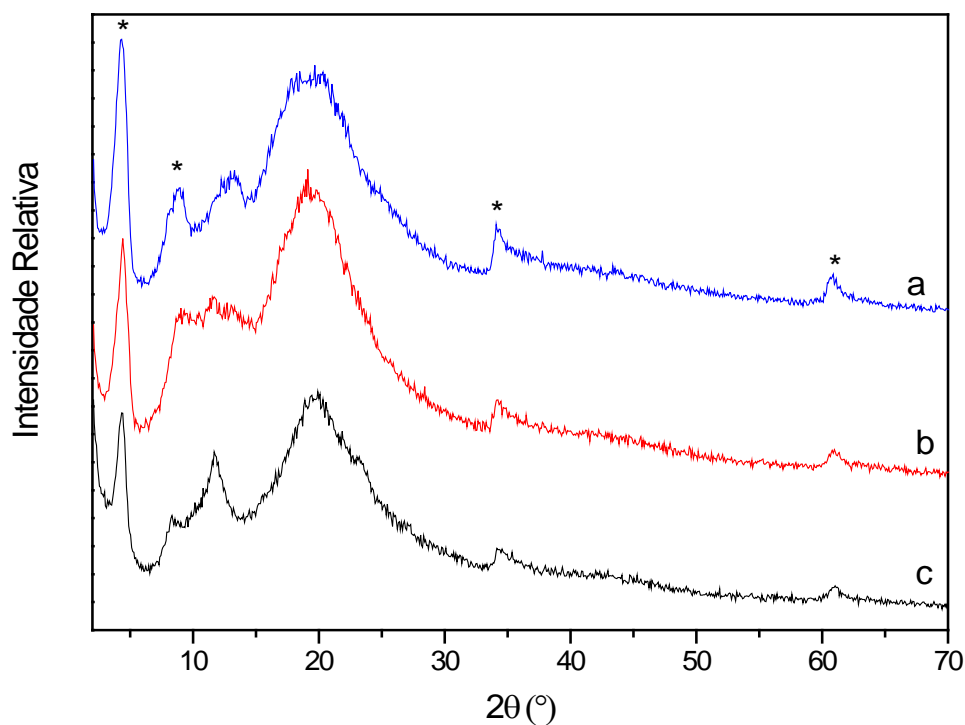


Figura 23: Difratomogramas de raios X para os filmes de poliestireno reforçado com os compostos de intercalação HDL/azul, onde PS:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PS:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PS:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c). Os picos de difração das fases HDL estão indicadas por um \*.

Para os nanocompósitos utilizando Zn<sub>2</sub>Al/CSB e Zn<sub>2</sub>Al/EB, a dimensão constante da galeria do HDL poderia ser explicada pelo peculiar arranjo da intercalação do CSB e EB. Na realidade, ambas as moléculas estão “amarradas” no interior das galerias do HDL (Figura 16) atuando como um pilar para a estrutura lamelar. Tal arranjo impede qualquer possível migração da cadeia do poliestireno no espaço interlamelar. Para o NB, os grupos funcionais estão dispostos no mesmo lado da molécula (Figura 16), e isto poderia permitir que as cadeias do poliestireno migrassem entre as moléculas intercaladas próximos aos grupos metilênicos. Isto, entretanto, não foi observado e uma tendência à situação inversa é observada com uma redução significativa do espaçamento basal. Isto sugere a presença de

moléculas de NB fortemente interdigitadas ou inclinadas a uma orientação perpendicular as lamelas do HDL como observado nas curvas de densidade eletrônica 1D.

#### 5.1.2.2 Calorimetria diferencial de varredura

As medidas de DSC foram feitas para os filmes de poliestireno, sendo os resultados observados na Figura 24. A partir das curvas de DSC pode ser observado um deslocamento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero para temperaturas mais altas, de 97,3°C (PS puro), para 105,9, 106,2 e 106,8 °C para o PS e seus nanocompósitos derivados do uso dos HDLs organo-modificados com EB, CSB e NB, respectivamente. A presença do Zn<sub>2</sub>Al/NB desloca a  $T_g$  em +9,5°C, isto é incomum para nanocompósitos de PS não miscíveis desde que um aumento na  $T_g$  sugere um aumento no número de interações entre as lamelas e a cadeia do polímero, mas a estrutura lamelar se contrai nesse caso. A redução da mobilidade da cadeia que é associada ao aumento da  $T_g$  é resultado normalmente de nanocompósitos intercalados ou esfoliados, onde ligações químicas fracas, como ligação hidrogênio ou fortes como ligações covalentes são formadas entre o reforço e a cadeia polimérica. Na ausência da estrutura intercalada, isto poderia ser causado por atrito entre a superfície das lamelas com as cadeias moleculares do PS.

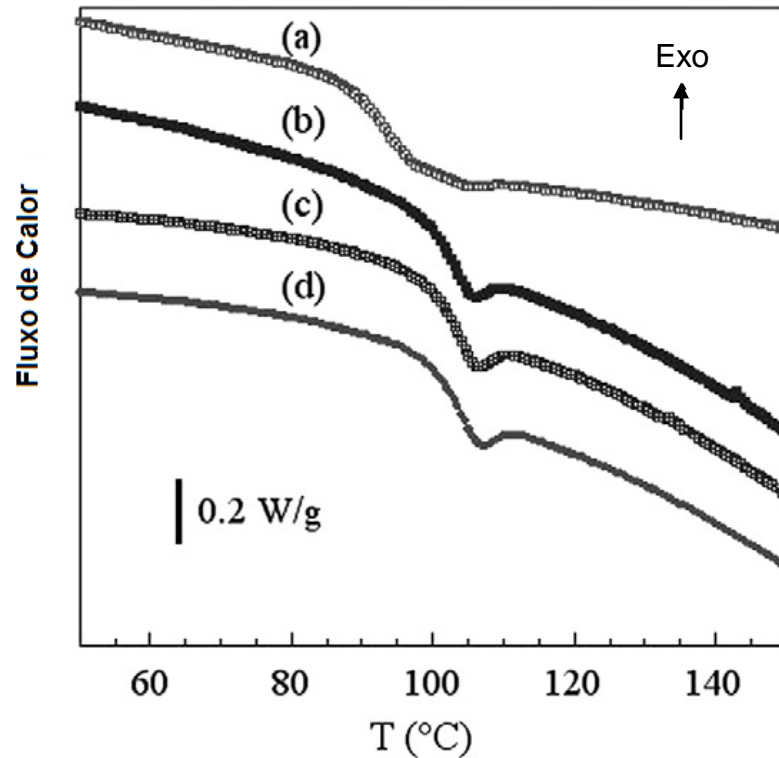


Figura 24: Curvas de DSC para os nanocompósitos de PS utilizando os HDL/azuis: PS (a), PS:Zn<sub>2</sub>Al/EB (b), PS:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (c) e PS:Zn<sub>2</sub>Al/NB (d).

### 5.1.2.3 Reologia

Para melhor compreender o papel do reforço do composto de intercalação HDL/azul, análises de reologia são interessantes para revelar as interações e relacionar estas com o estado de dispersão das partículas no polímero. Assim, o regime viscoelástico linear informa sobre a dispersão das partículas de HDL/azuis e possíveis interações partícula-partícula e partícula-polímero, e assim relacionar as estruturas às propriedades <sup>[180]</sup>.

As propriedades viscoelásticas lineares foram estudadas aqui sob um cisalhamento dinâmico oscilatório usando uma função de tensão  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ . O expoente de relaxação e o expoente de pseudoplasticidade são definidos como

$G' \sim \omega^n$  e  $|\eta^*| \sim \omega^n$  na zona terminal (região de baixo  $\omega$ ), respectivamente. Mudanças de estado tipo-líquido para estado pseudo-sólido foram estudadas por um índice chamado expoente de pseudoplasticidade que é obtido através do ajuste linear dos dados em baixa-freqüência para a equação da lei da potência. Entretanto, a mudança no ângulo em vez do valor absoluto de  $|\eta^*|$  é mais útil para determinar as mudanças microestruturais <sup>[181]</sup>. A Figura 25 apresenta as curvas para o módulo elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da freqüência.

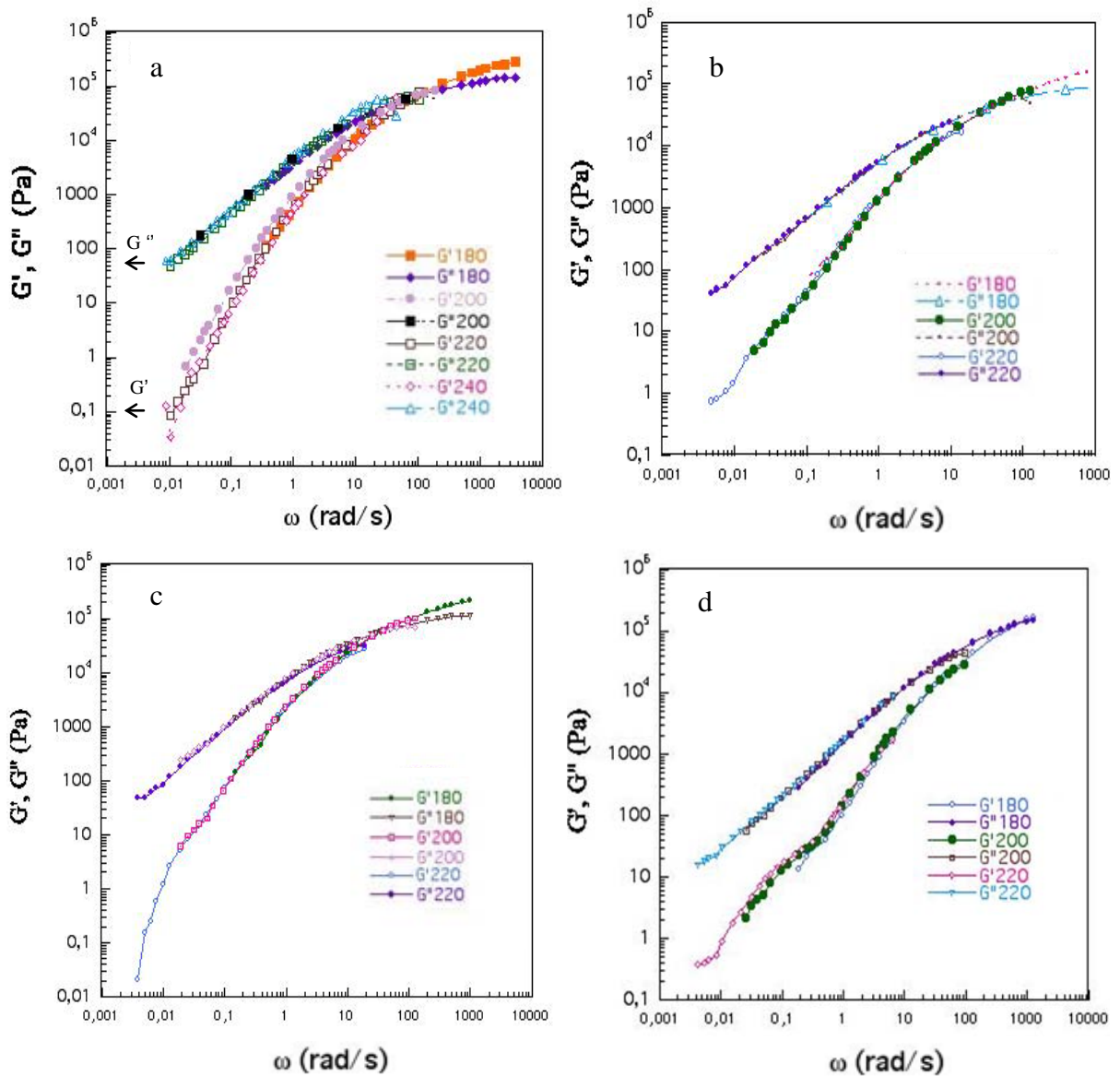


Figura 25: Módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da freqüência para os filmes de poliestireno (a) e para seus derivados com  $Zn_2Al/EB$  (b),  $Zn_2Al/CSB$  (c) e  $Zn_2Al/NB$  (d).

Os módulos elástico e viscoso,  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , do poliestireno livre de reforço exibe na região de baixos- $\omega$  um ambiente típico de um fluido newtoniano com os expoentes de relaxação  $G' \propto \omega^{1,92}$  e  $G'' \propto \omega^{0,98}$ , valores próximos dos valores ideais  $G' \sim \omega^2$  e  $G'' \sim \omega^1$  que são característicos de fluidos newtonianos dependentes da frequência, e correspondem ao platô na curva da viscosidade complexa.

A Figura 26 apresenta as curvas da viscosidade complexa para os filmes de poliestireno e os filmes derivados dos HDL/azuis.

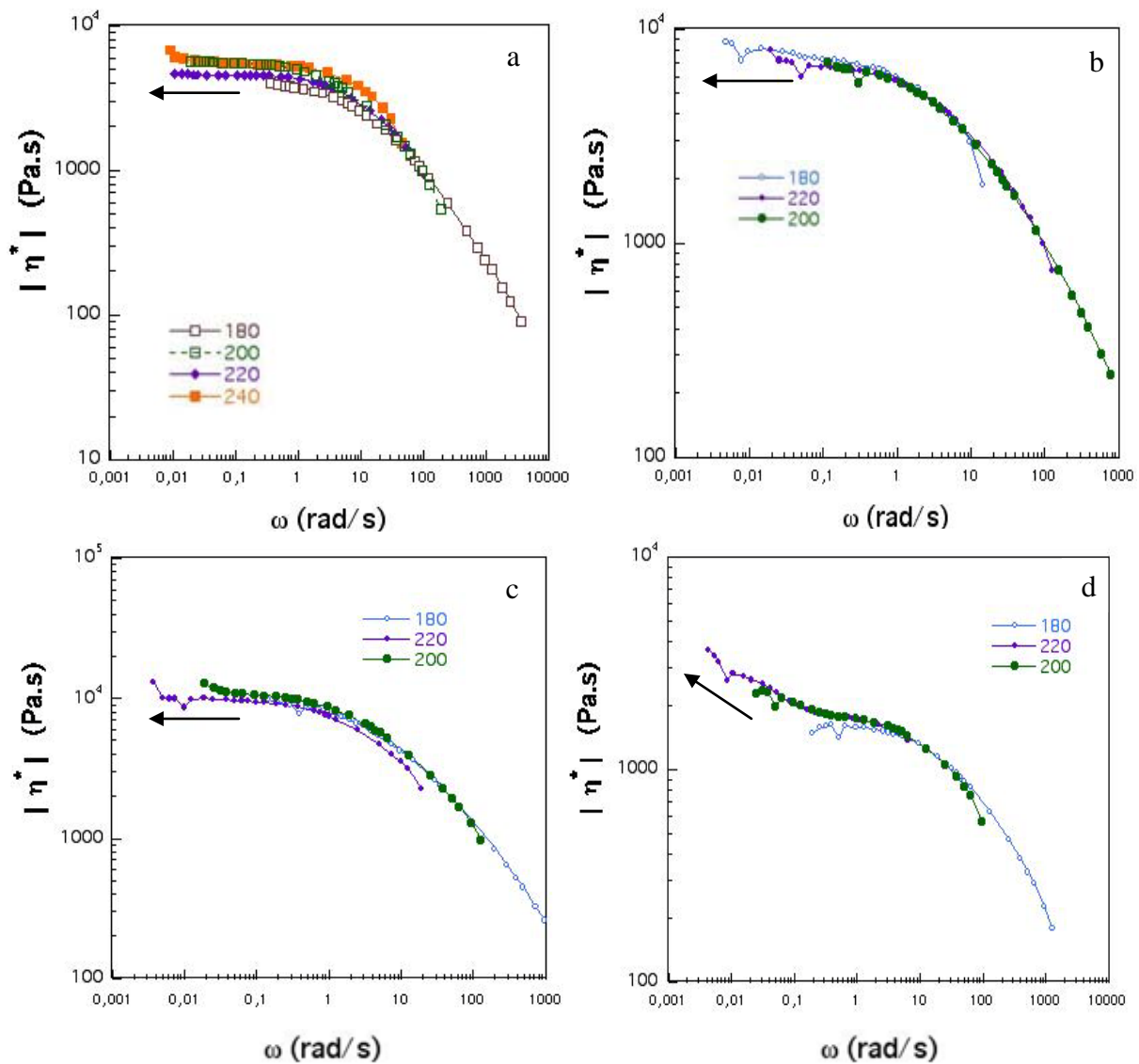


Figura 26: Curvas de variação da viscosidade complexa para os filmes de poliestireno (a) e para seus derivados com Zn<sub>2</sub>Al/EB (b), Zn<sub>2</sub>Al/CSB (c) e Zn<sub>2</sub>Al/NB (d).

Para os nanocompósitos de poliestireno com o reforço HDL/azuis, o comportamento reológico foi alterado, e duas situações diferentes ocorrem (Figura 25). Para os nanocompósitos contendo Zn<sub>2</sub>Al/CSB ou Zn<sub>2</sub>Al/EB, a curvatura das curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  são similares as curvas do PS, e os parâmetros de relaxação na região de baixo- $\omega$  são também similares ao do PS. A segunda situação corresponde ao PS:Zn<sub>2</sub>Al:NB (Figura 25d) onde uma mudança ocorre na inclinação dos dois módulos na zona terminal. Este efeito é mais pronunciado na curva  $|\eta^*|(\omega)$  onde o platô não é mais observado na Figura 26d, enquanto a inclinação define o expoente pseudoplasticidade. Os índices obtidos são apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19: Parâmetros de relaxação na zona terminal (domínio de baixos- $\omega$ ) e parâmetros pseudoplasticidade (domínio de baixos- $\omega$ )**

|                            | $n^{(a)}$<br>$G' \propto \omega^n$ | $n^{(a)}$<br>$G'' \propto \omega^n$ | $n^{(b)}$<br>$ \eta^*  \propto \omega^n$ |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| PS                         | 1,92                               | 0,98                                | -0,03                                    |
| PS: Zn <sub>2</sub> Al/EB  | 1,43                               | 0,95                                | -0,04                                    |
| PS: Zn <sub>2</sub> Al/CSB | 1,61                               | 0,69                                | -0,05                                    |
| PS: Zn <sub>2</sub> Al/NB  | 0,89                               | 0,84                                | -0,13                                    |

(a) Zona terminal, (b) Pseudoplasticidade

O efeito observado para o expoente de pseudoplasticidade é característico de uma relaxação incompleta das cadeias do PS. Isto é consistente com o deslocamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) observada nas análises de DSC, e não é usual para uma estrutura imiscível dos nanocompósitos de PS. Este resultado pode ser associado à taxa de esfoliação anteriormente <sup>[182]</sup>, mas aqui o comportamento pseudo-sólido do PS:Zn<sub>2</sub>Al/NB pode ser explicado por algum fenômeno de atrito entre as cadeias do PS e o reforço <sup>[183]</sup>. As mudanças que ocorrem na  $T_g$  e nos módulos no domínio de baixos- $\omega$  podem ser explicadas por interações interfaciais. Entretanto o reforço ocorre pelo comportamento pseudo-



sólido do PS:Zn<sub>2</sub>Al/NB associado a contração da estrutura lamelar do reforço. Isto é uma forte contradição com a tendência usualmente observada onde ambiente tipo-sólido é encontrado nos casos de nanocompósitos cuja estrutura sofreu intercalação ou esfoliação na matriz polimérica. Assim, pode-se supor que o fenômeno de atrito desenvolvido na interface da lamela do Zn<sub>2</sub>Al/NB com as cadeias do PS pode ser atribuído a um rearranjo molecular do NB na superfície das lamelas. Da estrutura molecular do NB e a localização dos quatro grupos sulfonatos, nas posições 5 e 9 do anel naftaleno, pode-se considerar que a molécula oscila na superfície da lamela do HDL, criando assim uma estrutura que interage com as cadeias do PS. Exceto pela presença de um grupo metilênico ou metóxido, EB e CSB apresentam uma estrutura molecular similar com seus quatro grupos sulfonatos localizados nas posições 8 e 10 do anel naftaleno, sugerindo que as moléculas se posicionam quase que horizontalmente sobre a superfície da lamela do HDL, e isto praticamente impede qualquer fricção possível com as cadeias do PS. É interessante notar que a similaridade molecular entre o EB e o CSB é traduzida pela superposição do comportamento reológico, enquanto que a diferença com o NB pode ser facilmente observada na curva de  $|\eta^*(\omega)|$ .

#### 5.1.2.4 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros de UV-Vis mostram que as bandas dos materiais intercalados no seio do poliestireno não sofreram alterações significativas em seus comprimentos de onda observados na Figura 27, preservando assim a propriedade de cor do compósito conferida pelo HDL intercalado com as moléculas corantes.

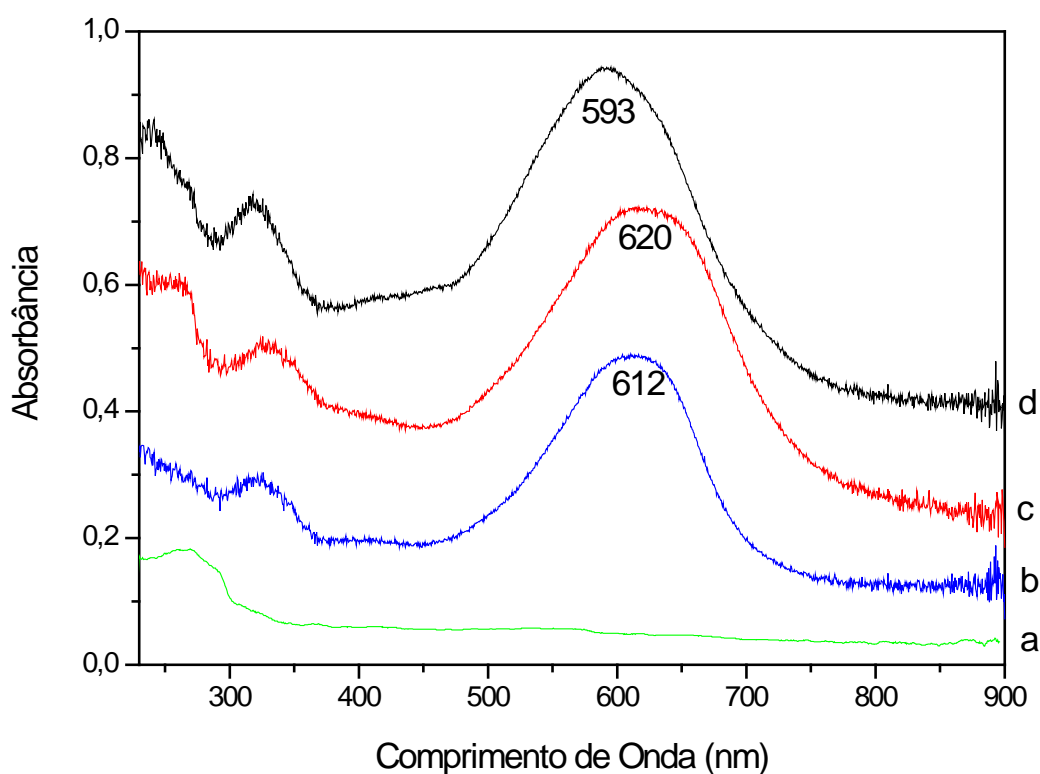


Figura 27: Espectros de UV-vis filmes de poliestireno (a) PS:Zn<sub>2</sub>Al/EB (b), PS:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (c) e PS:Zn<sub>2</sub>Al/NB (d).

É interessante notar que o espectro dos compostos de intercalação HDL/azuis (Figura 18) são sobreponíveis aos dos seus correspondentes nanocompósitos de PS. No entanto, isto é parcialmente verdadeiro para o nanocompósito do NB, onde algum fenômeno de atrito foi observado. Isto demonstra que o fenômeno de fricção molecular observado não envolve profundamente o cromóforo no arranjo molecular e/ou que a parte relativa de NB presente na superfície das lamelas e responsável pela fricção com as cadeias de PS não apresenta uma quantidade suficiente para alterar a absorção óptica da carga.

### 5.1.3 Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA)

Os filmes de PVA estudados nesta parte do trabalho foram confeccionados através do método de “*casting*” e apresentaram uma boa homogeneidade quanto à dispersão do material na matriz polimérica, conforme demonstra a Figura 28.

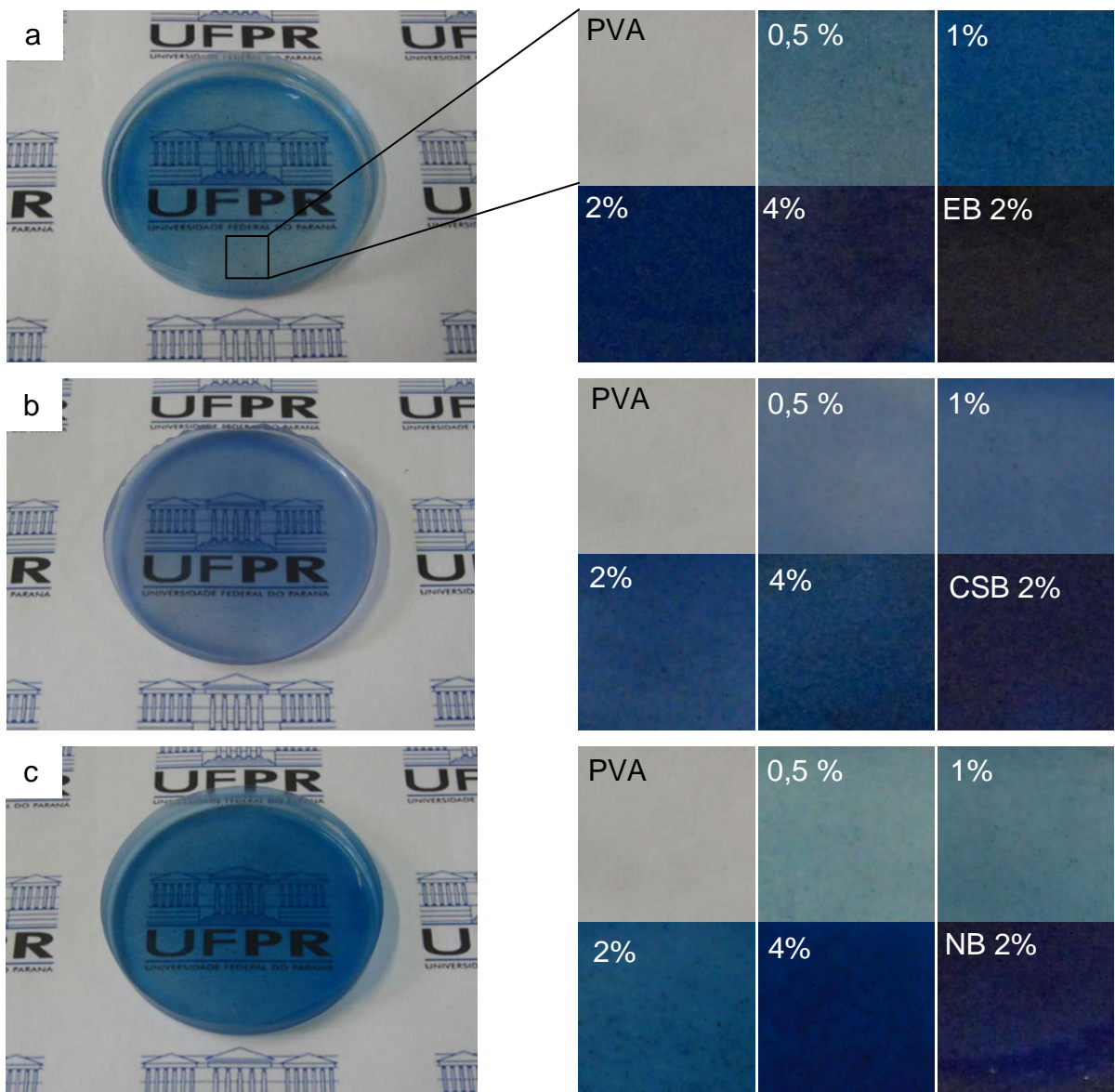


Figura 28: Filmes de PVA reforçados com os compostos de intercalação, PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. Ø = 6 cm. EB 2%, CSB 2% e NB 2% correspondem ao PVA adicionado do respectivo corante em 2% (referente à CTA do HDL à 2%).

### 5.1.3.1 Difractometria de raios X

Os filmes obtidos foram analisados a partir da técnica de difração de raios X para se observar a eventual formação ou verificação de formas cristalinas nos filmes. Os difratogramas de raios X para os nanocompósitos PVA:HDL/azul a diversas concentrações são apresentados na Figura 29. De maneira geral, os filmes apresentam as reflexões ( $10\bar{1}$  e 101) características do PVA <sup>[190]</sup> indicando a manutenção da sua estrutura após adição das cargas.

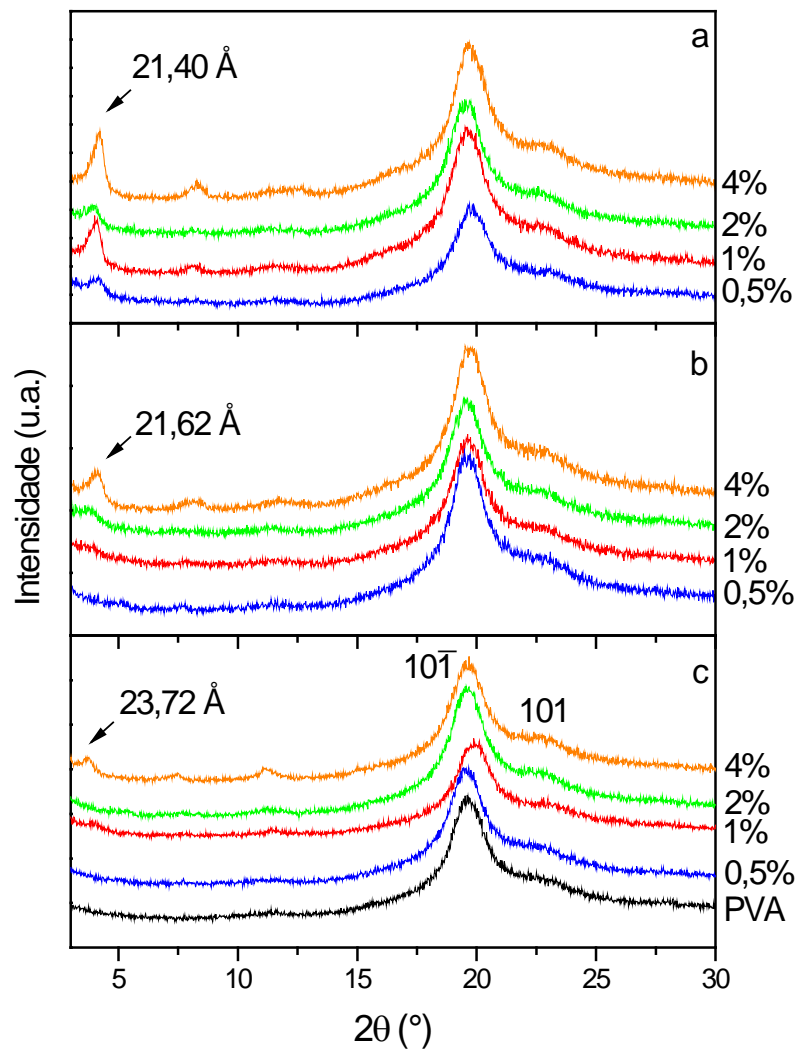


Figura 29: Difractogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, onde PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c)

Os difratogramas apresentados mostram uma mesma tendência para todos os filmes produzidos, onde em baixas concentrações 0,5, 1 e 2% não há indícios ou muito pouco material de fase cristalina referentes aos HDLs utilizados como carga, ou ao menos um empilhamento coerente destes, no seio da matriz polimérica. A exceção a essa tendência é o PS:Zn<sub>2</sub>AL/EB que a 1% já apresentou picos referentes ao HDL, que podem ser decorrentes de uma dispersão mais pobre do material nesta amostra, embora a olho nu não tenha sido possível identificar aglomerados nos filmes. A partir de 4% é possível observar picos referentes aos HDLs inseridos no polímero, mas apresenta uma redução na ordem de empilhamento do composto de intercalação, efeito este caracterizado pela baixa intensidade e alargamento da base dos picos. Foi observada uma distância basal de 21,13, 21,45 e 23,87 Å, para os derivados do EB, CSB e NB, respectivamente, o que representa um ligeiro aumento na distância basal dos materiais intercalados de 0,518, 1,002 e 0,407 Å, respectivamente. Este aumento, ao contrário do observado para o nanocompósito de poliestireno, é um favorável aos processos de intercalação e esfoliação da matriz lamelar pelo polímero, o que indica uma melhor interação entre o PVA e os intercalados que no caso do poliestireno, o que promove a formação de um filme homogêneo. Esse fenômeno parece lógico já que o composto lamelar e a matriz polimérica têm características hidrofílicas o que permite uma melhor compatibilização entre as fases.

#### 5.1.3.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis são apresentados na Figura 30. Pode-se observar que o perfil da curva mostra para os corantes intercalados

imersos nos filmes, diferentemente do seu estado isolado, apresentam duas bandas de absorção na região do visível, em 650 e 609 nm para o nanocompósito PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB, 660 e 619 nm para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB e 639 e 598 nm para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB. Estas absorções são idênticas as dos corantes puros imersos no polímero, sendo que as absorções mais energéticas são referentes à forma tautomérica hidrazona e a de menor energia a forma azo. Lembra-se aqui que nos espectros de infravermelho também foram observados picos referentes às ligações (N-H) e (C=O) presentes na forma tautomérica hidrazona. As formas tautoméricas dos corantes são apresentadas na Figura 31.

A intensidade das bandas de absorção no visível sugerem que para os derivados do EB e CSB, existe uma maior população de moléculas na sua forma hidrazona, enquanto que para o NB a forma azo é mais populosa. Diferente do observado no caso do poliestireno, que o comprimento de onda máximo da banda de absorção no visível era deslocado em relação ao corante puro, neste caso não foi observada alteração ou deslocamento nos máximos de absorção. Apesar de não terem sido observados deslocamentos da banda relativos aos agregados do tipo H ou J, as bandas observadas indicam a coexistência dessas duas formas tautoméricas. Este fato indica uma interação entre o polímero e o corante que recobre as lamelas do HDL, podendo assim ser um indício da esfoliação parcial do material lamelar no meio polimérico, nos casos em que não foram observados picos relativos ao HDL na análise raios X. As bandas observadas no ultravioleta na região de 320 e 275 nm são relativas às absorções dos anéis aromáticos dos grupos naftalenos e benzênicos das moléculas corantes, sendo transições de natureza  $\pi - \pi^*$  [184].

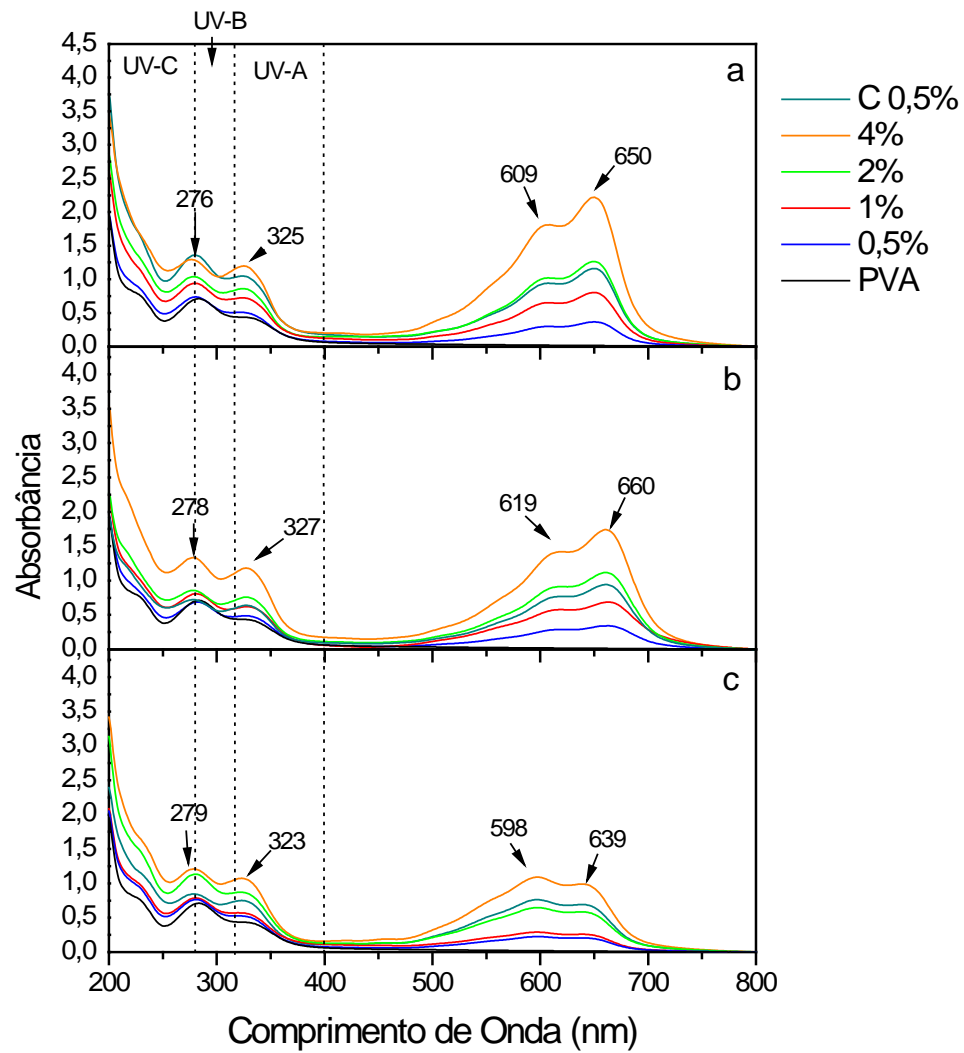


Figura 30: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos em diferentes concentrações de reforço: PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c). C0,5% corresponde ao PVA adicionado do respectivo corante em 0,5% (referente à CTA do HDL à 0,5%)

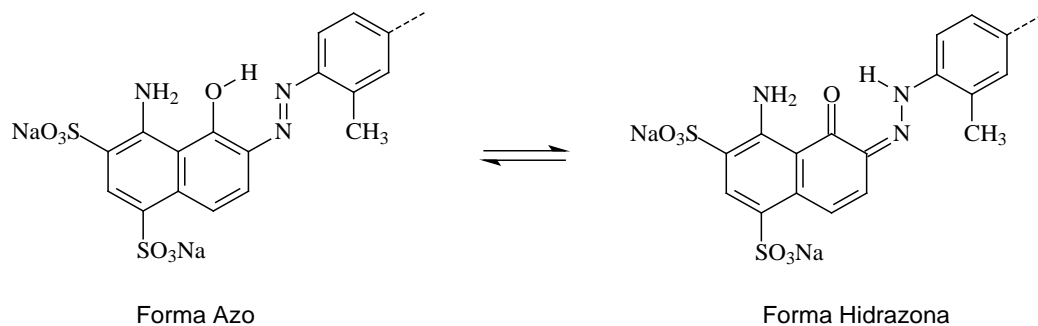


Figura 31: Representação das formas tautoméricas para os corantes azuis, no exemplo está representada meia molécula do azul de Evans.

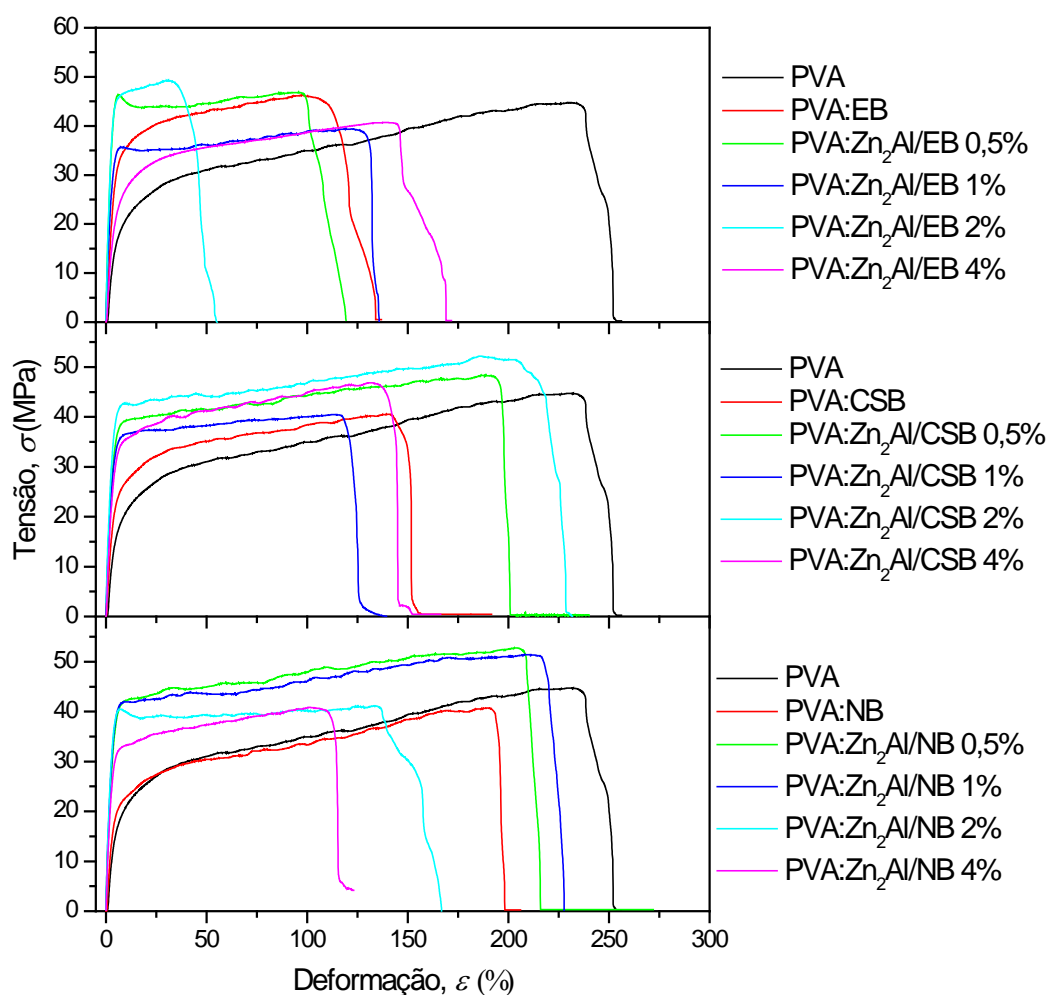
Um fato interessante é que em todos os filmes adicionados dos compostos de intercalação aumentou a absorção de radiação ultravioleta nas regiões denominadas A (400 – 315 nm), B (315 – 280 nm) e C (280 – 100 nm) <sup>[185]</sup> em relação ao filme de PVA sem a adição das cargas contendo os corantes, adicionando assim aos nanocompósitos a propriedade de bloqueio da radiação UV.

### 5.1.3.3 Ensaio mecânicos de tração

Entre os diversos tipos de ensaios disponíveis para a avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, o mais amplamente utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e de realização rápida além de fornecer informações importantes e primordiais para o projeto e a fabricação de peças e componentes. Os ensaios mecânicos de tração consistem na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura <sup>[186]</sup>.

As curvas de tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ) para os nanocompósitos derivados dos materiais intercalados HDL/azul com PVA são apresentados na Figura 32. Dentre o conjunto de corpos de prova analisados, foram selecionadas curvas representativas do comportamento médio em relação aos valores do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração. Analisando as curvas da Figura 32, é perceptível que a adição da carga no polímero faz com que ocorra uma redução na deformação do filme até o momento da ruptura, indicando que com a adição o sistema tornou-se mais rígido e também menos tenaz em relação ao PVA puro, o que indica a interação entre a carga e o polímero.





**Figura 32: Curvas de tração para os nanocompósitos PVA:HDL/azul.**

A Figura 33 apresenta os gráficos relacionando os módulos de elasticidade em relação ao percentual de reforço adicionado. Os resultados para os nanocompósitos mostram um aumento no módulo de elasticidade dos filmes produzidos em relação ao PVA puro.

Os resultados obtidos Figura 33 mostram que o módulo do PVA sem receber reforço é  $0,73 \pm 0,11$  GPa. Alguns trabalhos na literatura indicam valores diferenciados para o valor do módulo do PVA puro, entre  $5,6 \pm 0,1$  GPa<sup>[187]</sup>,  $5,7 \pm 0,2$  GPa<sup>[188]</sup>, mas ainda assim são valores bem superiores ao de hidrogéis de PVA ( $0,36$  GPa<sup>[189]</sup> e  $0,1$  GPa<sup>[190]</sup>), o que dificulta a comparação entre os valores obtidos com os da literatura, mas é válido lembrar que estas propriedades estão

intimamente relacionadas ao grau de substituição do polímero e sua massa molecular, fatores não indicados nos trabalhos consultados.

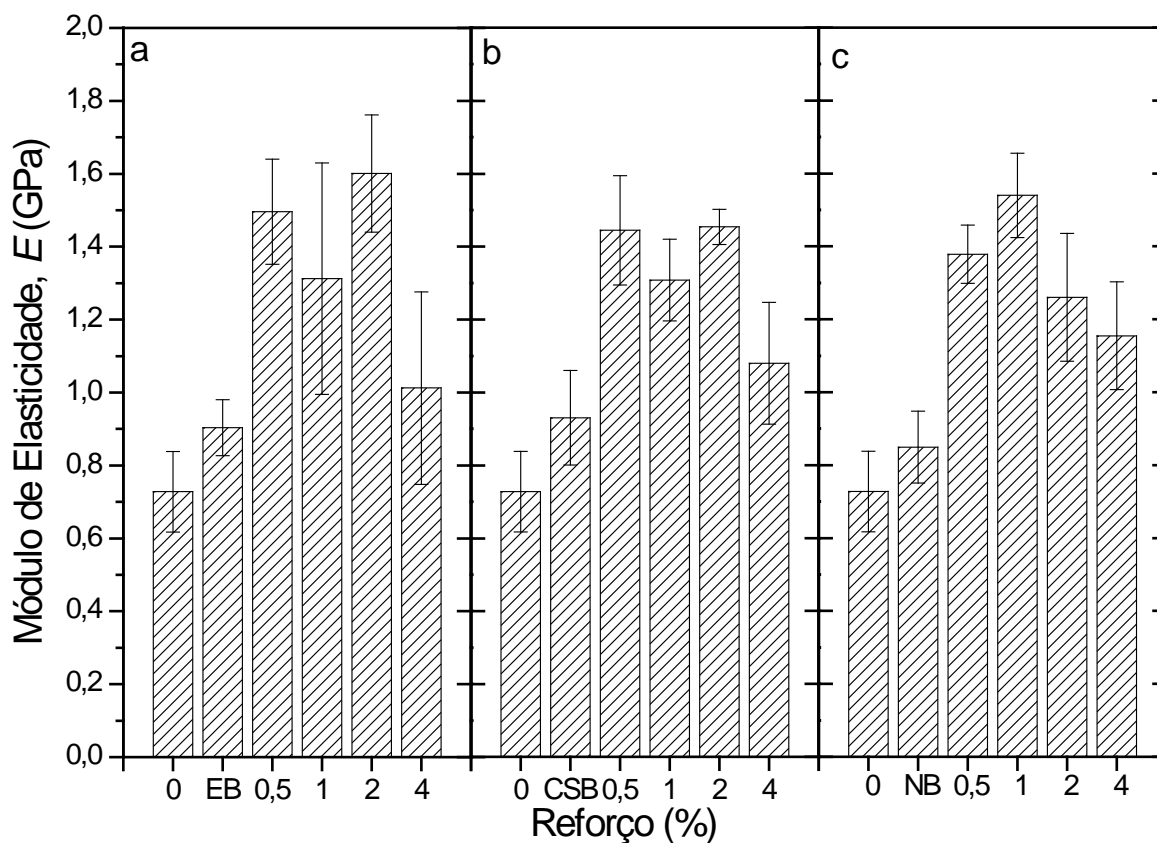


Figura 33: Módulos de elasticidade ( $E$ ) em tração para os nanocompósitos PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Com a adição de 2% de corante (2% em relação ao valor teórico de troca no HDL), o módulo de elasticidade aumenta de  $0,73 \pm 0,11$  para  $0,90 \pm 0,07$ ,  $0,93 \pm 0,13$ ,  $0,85 \pm 0,09$  GPa para EB, CSB e NB, respectivamente. O módulo de elasticidade depende das forças de ligação e interação atômica entre as cadeias do PVA e das moléculas dos corantes puros, indicando assim que corante e polímero estão interagindo através de ligações de hidrogênio <sup>[191]</sup>.

Um aumento mais pronunciado nos módulos de elasticidade é observado quando da adição dos compostos de intercalação HDL/azuis no meio polimérico. Com a adição de 0,5, 1, 2% de carga de reforço, observou-se um módulo de

elasticidade de  $1,49\pm 0,14$ ,  $1,31\pm 0,32$  e  $1,60\pm 0,16$  GPa para o nanocompósito PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB representando um aumento aproximado de duas vezes. Quando foi adicionado 4% do material Zn<sub>2</sub>Al/EB, o módulo de elasticidade sofreu uma redução para  $1,01\pm 0,26$  GPa, representando assim 38% de reforço do material. O que indica um perfil de aumento no reforço do material até 2% de carga, com a diminuição do reforço para adição de cargas superiores a 4%. O mais baixo valor observado para o módulo para a amostra a 1% de carga em relação às amostras contendo 0,5 e 2% vem de encontro ao observado nos difratogramas de raios X onde este mostrava uma pior dispersão da carga no meio polimérico. O melhor valor observado foi para 2% de carga onde foram constatados 119% de melhora no reforço do PVA puro.

Para os nanocompósitos derivados do PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB foi observado um comportamento similar ao visto para o derivado do EB, onde ocorre um aumento no módulo de elasticidade para os diferentes corpos de prova analisados e em seguida o decréscimo deste módulo para altos teores de carga. O aumento proveniente da adição da carga apresentou os seguintes valores para 0,5, 1, 2 e 4%:  $1,44\pm 0,15$ ,  $1,31\pm 0,11$ ,  $1,45\pm 0,05$  e  $1,08\pm 0,17$ , respectivamente. O maior valor foi obtido para a amostra contendo 2% de carga com um aumento de 98%, muito próximo ao observado para 0,5% com 97%.

Os módulos de elasticidade observados para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB foram  $1,37\pm 0,08$  (0,5% de carga),  $1,54\pm 0,12$  (1%),  $1,26\pm 0,17$  (2%) e  $1,15\pm 0,15$  (4%), indicando o mesmo comportamento observado de um aumento na propriedade de reforço, com o decréscimo do mesmo a altos teores de carga. O melhor resultado observado para este nanocompósito foi a 1% de reforço. Com 111% de aumento no módulo de elasticidade foi obtido.

A Figura 34 apresenta os valores obtidos para o limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos derivados dos intercalados HDL/azul com PVA.

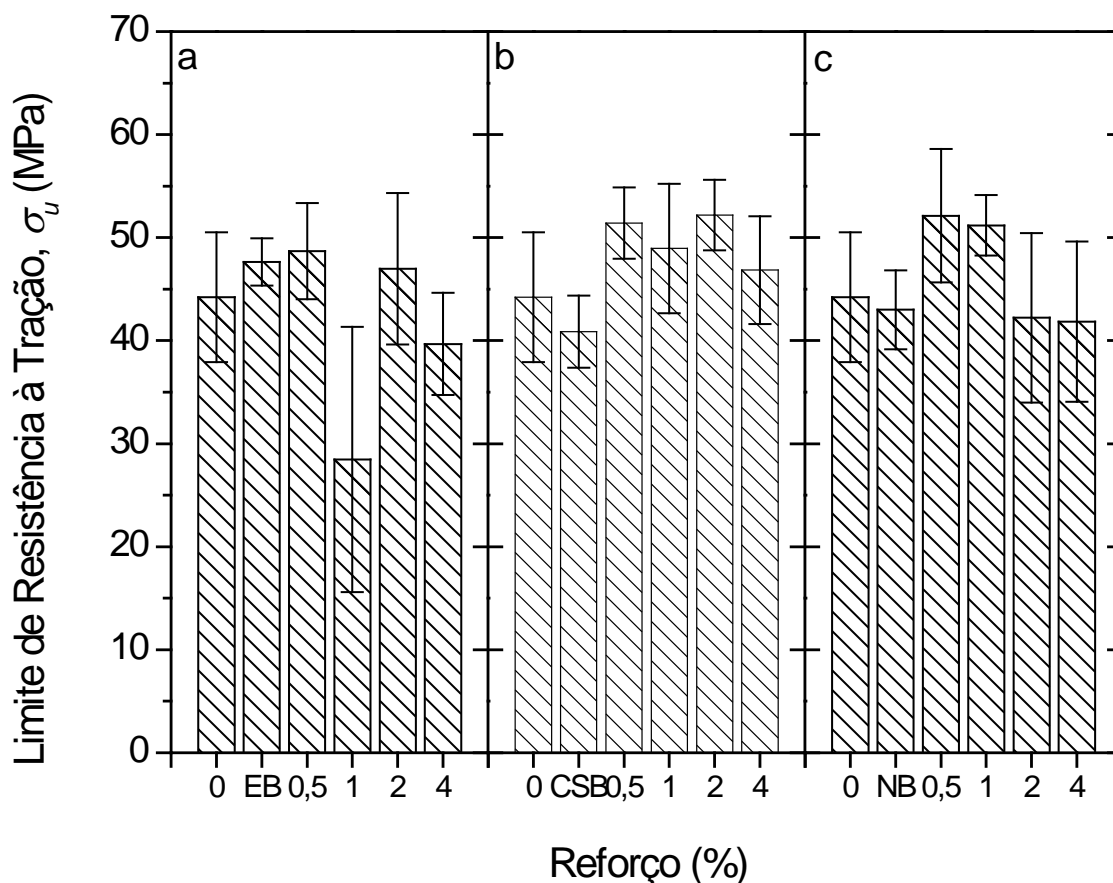


Figura 34: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos para os nanocompósitos PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Os limites de resistência à tração para os nanocompósitos PVA:HDL/azul são ligeiramente superiores ao do PVA puro. Para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/EB com exceção ao nanocompósito de 1% de carga que apresentou um valor quase 40% inferior no valor de  $\sigma_u$ , foi observado cerca de 10% de aumento em relação ao valor de  $\sigma_u$  do PVA puro para o material reforçado com 0,5% de carga. Para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/CSB valores superiores em torno de 15% em relação ao PVA puro foram observados para os reforços de 0,5, 1 e 2%. Já para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/NB foi observado um aumento no valor de  $\sigma_u$  de 18 % (carga de 0,5% de material), com a redução deste valor para cargas mais altas.

A Tabela 20 apresenta os valores compilados dos gráficos comparativos do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

**Tabela 20: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro.**

| Carga (%) | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/EB |      | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/CSB |     | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/NB |     |
|-----------|---------------------------|------|----------------------------|-----|---------------------------|-----|
|           | $E$ (GPa)                 | %    | $E$ (GPa)                  | %   | $E$ (GPa)                 | %   |
| 0         | 0,73±0,11                 | ---  | 0,73±0,11                  | --- | 0,73±0,11                 | --- |
| C         | 0,90±0,07                 | 23   | 0,93±0,13                  | 27  | 0,85±0,09                 | 16  |
| 0,5       | 1,49±0,14                 | 104  | 1,44±0,15                  | 97  | 1,37±0,08                 | 87  |
| 1         | 1,31±0,32                 | 79   | 1,31±0,11                  | 79  | 1,54±0,12                 | 111 |
| 2         | 1,60±0,16                 | 119  | 1,45±0,05                  | 98  | 1,26±0,17                 | 72  |
| 4         | 1,01±0,26                 | 38   | 1,08±0,17                  | 47  | 1,15±0,15                 | 57  |
|           | $\sigma_u$ (MPa)          | %    | $\sigma_u$ (MPa)           | %   | $\sigma_u$ (MPa)          | %   |
| 0         | 44,22±6,29                | ---  | 44,22±6,29                 | --- | 44,22±6,29                | --- |
| C         | 47,63±2,29                | 8    | 40,08±3,50                 | - 9 | 42,99±3,81                | - 3 |
| 0,5       | 48,68±4,66                | 10   | 51,41±3,44                 | 16  | 52,12±6,48                | 18  |
| 1         | 28,47±12,86               | - 36 | 48,95±6,29                 | 11  | 51,19±2,93                | 16  |
| 2         | 46,97±7,34                | 6    | 52,21±3,42                 | 18  | 42,22±8,22                | - 4 |
| 4         | 39,68±4,95                | - 10 | 46,85±5,23                 | 6   | 41,84±7,76                | - 5 |

As interações entre as cadeias de PVA e a carga adicionada podem ser interpretadas através de ligações de hidrogênio das moléculas dos corantes, que estão ligadas às lamelas da fase inorgânica e às cadeias do polímero <sup>[191]</sup>. Estas interações alteram a organização das cadeias do PVA e conseqüentemente afetam os valores de  $E$  e  $\sigma_u$ . A adição da carga no PVA assim como para outros sistemas funciona bem até um limite de teor de carga. No caso dos filmes estudados, quando adicionado 4% de carga foi observada a diminuição dos valores de  $E$  que pode ser atribuída à formação de aglomerados no filme, gerando uma separação de fases, mesmo num sistema micrométrico e assim prejudicando as propriedades de reforço do filme gerado <sup>[187]</sup>.

#### 5.1.4 Conclusões parciais

Foram produzidos, através do método de co-precipitação a pH constante, hidróxidos duplos lamelares intercalados com corantes azuis semelhantes quanto a sua estrutura. Com a difratometria de raios X aliada ao método de Rietveld e às curvas de densidade eletrônica unidirecional, foi possível identificar que os corantes azul de Evans e azul do céu de Chicago interagem com as lamelas do HDL na forma de pilares, enquanto o azul de Niágara, por possuir seus grupos sulfonatos do mesmo lado da molécula interage, na forma de uma bi-camada com as lamelas dos HDLs. O efeito da intercalação das moléculas corantes também foi evidenciado nas análises espectroscópicas realizadas (FTIR, UV-Vis, RMN). As análises térmicas dos compostos de intercalação obtidos mostraram que o corante intercalado na matriz inorgânica propicia um ganho na estabilidade térmica considerável de mais de 170°C.

O experimento de adsorção realizado foi grande de valia para verificar a afinidade dessas moléculas em adsorver no HDL. A partir das curvas de adsorção obtidas também foi possível obter as propriedades termodinâmicas do sistema, propriedades estas que confirmam a espontaneidade do processo adsortivo. Foi verificado para este sistema que concomitante ao processo de adsorção está ocorrendo o processo de intercalação das moléculas corantes na fase HDL usada como adsorvente este fato justifica os valores de entalpia intermediários entre a adsorção física e química.

Os filmes de poliestireno obtidos mostraram que as diferenças estruturais identificadas nos corantes intercalados são fundamentais na variação das propriedades reológicas observadas entre os nanocompósitos derivados do PS.

Para os intercalados  $Zn_2Al/EB$ ,  $Zn_2Al/CSB$ , o perfil reológico obtido foi próximo ao observado para o PS, ou seja, um perfil de fluido newtoniano. Em relação ao  $Zn_2Al/NB$ , foi observado um perfil mais próximo a um estado pseudo-sólido, aumentando assim a resistência do material contra o esforço do reômetro, resistência esta imposta pela estrutura em bi-camada observada para este composto de intercalação.

Por fim, os experimentos envolvendo os filmes de PVA acrescidos dos intercalados HDL/azuis mostraram uma tendência de melhora nas propriedades mecânicas de tração dos filmes, e em alguns casos foi observado um aumento de duas vezes valor do módulo de elasticidade do sistema. Para teores de carga de reforço maiores que 2%, ocorre um decréscimo nos valores do módulo. O aumento no reforço dos filmes pode ser interpretado através da boa homogeneidade dos filmes, onde se maximiza a interação entre as partículas inorgânicas e as cadeias poliméricas.

Assim, estes experimentos demonstraram a viabilidade da obtenção de compostos de intercalação entre a fase HDL e as moléculas corantes, e que a adição destes compostos a um meio polimérico incorporam algumas funcionalidades extras a estes materiais. Dentre as funcionalidades pode-se destacar: a adição da propriedade de cor com a manutenção da transparência do filme, o aumento na resistência frente às propriedades mecânicas e reológicas, o aumento na absorção das radiações na região do UV (A B e C) e melhora na resistência térmica dos corantes após a intercalação, propriedade esta que deve ser transferida também ao filme obtido, gerando assim um sistema multifuncional.

## 5.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM ÂNIONS CORANTES ALARANJADOS

### 5.2.1 Caracterização dos compostos de intercalação

#### 5.2.1.1 Difractometria de raios X

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X dos HDLs intercalados com os corantes alaranjados e dos corantes puros utilizados nas sínteses.

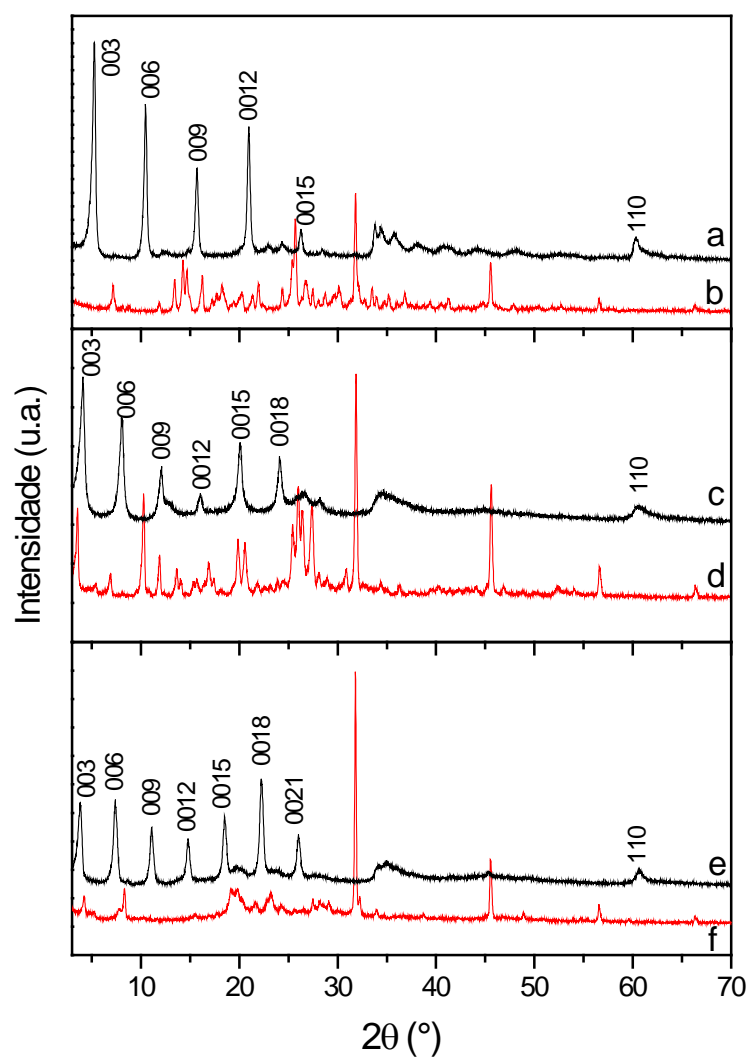


Figura 35: Difractogramas de raios X para as fases HDL/alaranjado onde  $Zn_2Al/AG$  (a),  $AG$  (b),  $Zn_2Al/AlI$  (c),  $AlI$  (d),  $Zn_2Al/AM$  (e),  $AM$  (f).



Na Figura 35, pode-se observar que para todos os compostos intercalados produzidos foram obtidos materiais com um alto grau de empilhamento de suas lamelas e com uma boa cristalinidade uma vez que se pode identificar facilmente uma série de picos basais (00l). Pode-se identificar com clareza até o pico (0021) para o HDL derivado do alaranjado de metila, até o pico (0018) para o derivado do alaranjado II e até (0015) para o derivado do alaranjado G. A maior distância basal observada nos materiais intercalados foi para o  $Zn_2Al/AM$  (Figura 35e) com uma distância basal de 23,96 Å, um aumento de 19,16 Å em relação à brucita, e esta distância é compatível com a intercalação do alaranjado de metila no espaço interlamelar do HDL [192].

Para o  $Zn_2Al/AlI$  (Figura 35c) a distância basal é um pouco menor que para o exemplo anterior, sendo 22,13 Å gerando um espaço interlamelar de 17,33 Å sendo compatível com o corante alojado dentro da matriz como previamente reportado para matrizes compostas por Mg e Al [105,153]. Para o  $Zn_2Al/AG$  (Figura 35a) a distância basal observada foi de 16,96 Å, o menor valor observado entre os três intercalados. Com um espaço interlamelar de 12,16 Å, as moléculas de alaranjado G devem estar alojadas com seus dois grupos sulfonato interagindo com a lamela e assim, sendo forçada a se posicionar em uma estrutura mais compacta do que a dos outros casos, os quais intercalam na matriz de forma vertical.

Na Figura 35 (b, d e f) pode-se notar que os corantes estudados são cristalinos e apresentam difratogramas mais complexos do que os dos materiais intercalados, mas por comparação direta pode-se observar que os arranjos dos corantes são diferentes do arranjo apresentado pelos materiais intercalados, que são difratogramas típicos de HDLs. Esses difratogramas podem ser indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m [157]). Os

HDLs intercalados com os corantes se apresentam na forma de fases puras já que todos os picos podem ser indexados e não foram observados picos dos corantes cristalinos, na forma de eventuais impurezas.

Os difratogramas de raios X mostram que os HDL/alaranjados possuem uma alta cristalinidade e uma grande ordenação no sistema, uma vez que é possível identificar uma grande série de picos de difração para os compostos gerados. O primeiro pico de difração (003), por ser relacionado ao empilhamento das lamelas, permite um cálculo aproximado do parâmetro de rede  $c$  através da relação:  $c/3 = d_{003}$ . O pico (110) situada próximo a  $60^\circ$  em  $2\theta$ , determina a distância interatômica metal-metal da lamela de HDL e assim pode-se determinar o parâmetro de rede  $a$ :  $a/2 = d_{110}$ .

A Tabela 21 apresenta um quadro resumindo as distâncias basais obtidas e também os valores obtidos para os parâmetros de rede “ $c$ ” e “ $a$ ” dos HDLs.

**Tabela 21: Distâncias basais e parâmetros de rede aproximados dos HDLs obtidos com os corantes utilizados e o  $\Delta d$  em relação à brucita (4,8Å).**

|                        | d (Å)  | $\Delta d$ (Å) | c (Å)  | a (Å) |
|------------------------|--------|----------------|--------|-------|
| Zn <sub>2</sub> Al/AG  | 16,965 | 12,165         | 50,897 | 3,065 |
| Zn <sub>2</sub> Al/AlI | 22,138 | 18,336         | 69,408 | 3,062 |
| Zn <sub>2</sub> Al/AM  | 23,966 | 19,166         | 71,896 | 3,059 |

Os valores do parâmetro “ $a$ ” obtidos, apesar de não terem sido refinados através do método de Rietveld, como na parte anterior do trabalho que trata dos nanocompósitos HDL/azul, mostraram-se bem próximos dos valores refinados, o que sugere que a relação  $M^{2+}/M^{3+}$  é próxima à proporção desejada na síntese (proporção igual a dois).

A Figura 36 mostra uma representação esquemática da interação entre os corantes alaranjados e as lamelas do HDL.

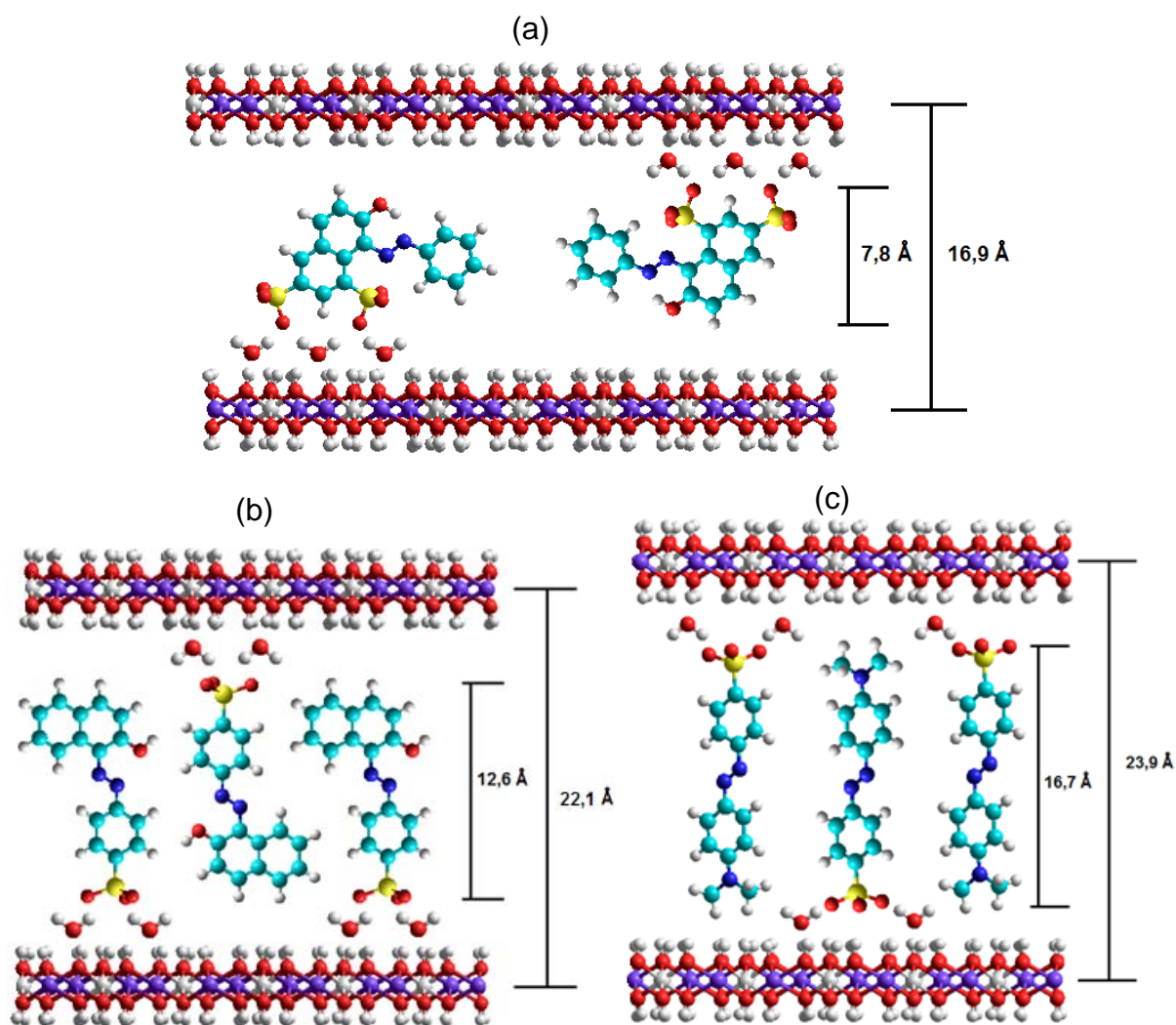


Figura 36: Esquema da intercalação das moléculas corantes alaranjadas, onde Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), Zn<sub>2</sub>Al/AlI (b) e Zn<sub>2</sub>Al/AM (c) <sup>[12-14]</sup>.

As moléculas corantes representadas intercaladas na Figura 36 foram otimizadas através do método semi-empírico PM3 <sup>[14]</sup> e os valores encontrados para o tamanho otimizado das moléculas corantes em seu comprimento máximo foram 7,8, 12,6 e 16,7 Å para as moléculas de AG, AlI e AM respectivamente.

Os valores obtidos são compatíveis com o espaçamento basal observado para os HDL/laranja considerando que as moléculas estão hidratadas no espaço interlamelar. A estrutura para o Zn<sub>2</sub>Al/AG, a mais compacta dos três corantes, sugere que as moléculas de AG estão interagindo por seus dois grupos sulfonatos com a lamela e dispostas em uma monocamada no espaço interlamelar. Já as

moléculas de All e AM, por possuírem apenas um grupo sulfonato em sua estrutura, estão presentes de forma perpendicular à lamela, também em um arranjo de monocamada.

#### 5.2.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros dos materiais intercalados (Figura 37 *b*, *d* e *f*) apresentam diversas similaridades com os seus respectivos espectros dos íons corantes intercalados.

A indicação de que os corantes interagem com as lamelas do HDL e estão intercalados dentro da matriz do HDL é confirmada nos picos referentes às deformações do grupo  $\text{SO}_3$  da molécula. Para o derivado do alaranjado de metila, o pico se desloca de  $1038\text{ cm}^{-1}$  (corante puro, Figura 37*e*) para  $1031\text{ cm}^{-1}$  (composto de intercalação Figura 37*f*). Para o corante alaranjado II (Figura 37 *c* e *d*) o deslocamento foi de  $1036$  (All) para  $1030\text{ cm}^{-1}$  no composto de intercalação e para o alaranjado G, foi de  $1036$  (AG) para  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Figura 37 *a* e *b*). Ao analisar-se o pico do estiramento assimétrico do grupo  $\text{SO}_3$ , constata-se a interação entre o corante e as lamelas já que a banda de  $1183\text{ cm}^{-1}$  (no AG) a vibração se desloca para  $1173\text{ cm}^{-1}$ . Para os outros corantes ocorre um deslocamento similar, como listado na Tabela 22 <sup>[153,169,192]</sup>.

Para os íons intercalados e corantes AG e All, são observados picos em torno de  $1455$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  relativos às vibrações de estiramento N-H e C=O, respectivamente, o que indica a presença da forma tautomérica hidrazona para esses corantes. Estas vibrações não foram observadas para os derivados do AM, uma vez que esta molécula não possui o grupo hidroxila na posição orto ao grupo

azo do corante, e portanto não há a possibilidade de haver tautômeros para essa molécula <sup>[165]</sup>.

A Tabela 22 apresenta uma atribuição mais detalhada das vibrações observadas nos espectros de infravermelho.

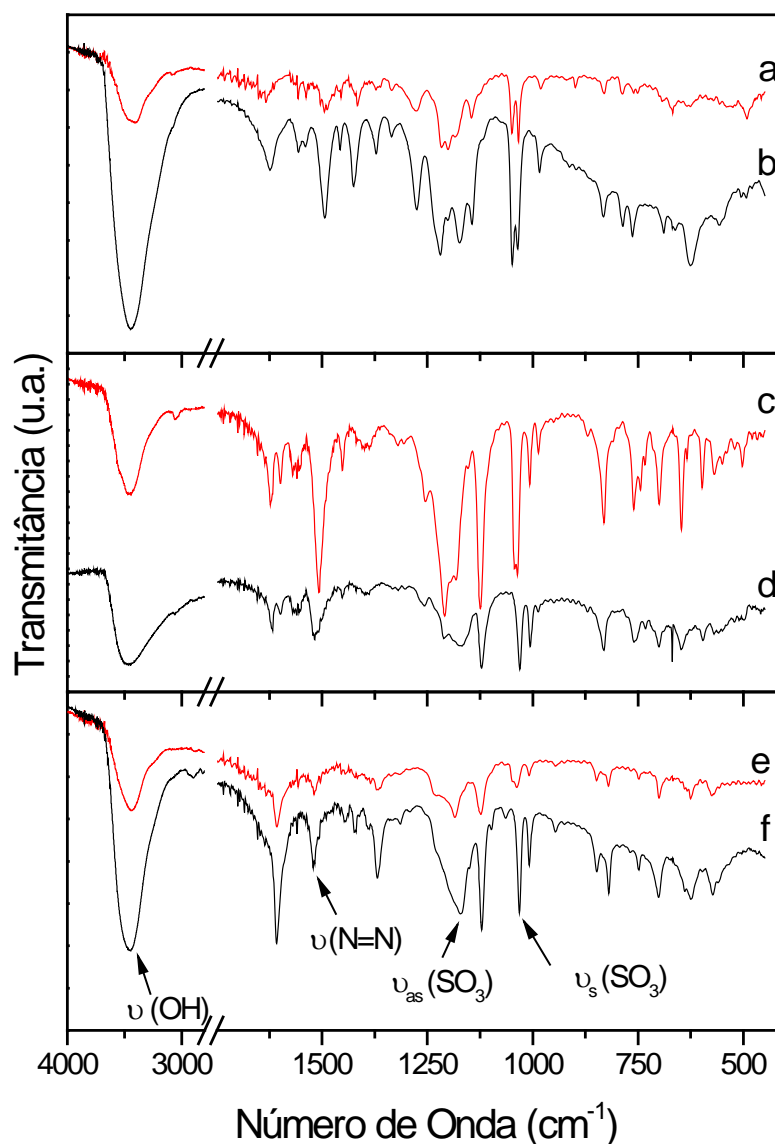


Figura 37: Espectros de infravermelho para AG (a), Zn<sub>2</sub>Al/AG (b), AlI (c), Zn<sub>2</sub>Al/AlI (d) AM (e) e Zn<sub>2</sub>Al/AM (f).

**Tabela 22: Atribuição das bandas observadas nos espectros de infravermelho para os intercalados e seus respectivos corantes puros.**

| Zn <sub>2</sub> Al/AG | AG   | Bandas (cm <sup>-1</sup> ) |      | Zn <sub>2</sub> Al/AM | AM   | Atribuição                              |
|-----------------------|------|----------------------------|------|-----------------------|------|---|
|                       |      | Zn <sub>2</sub> Al/AlI     | AlI  |                       |      |   |
| 559                   |      |                            |      | 558                   |      | $\nu$ (M-O-H), $\nu$ (O-M-O),           |
| 624                   |      | 646                        | 647  | 577                   | 577  |   |
| 662                   | 667  | 700                        | 700  | 624                   | 624  | $\delta$ (C-H) dos anéis                |
| 689                   |      | 731                        | 731  | 641                   | 641  |   |
|                       |      |                            | 744  | 701                   | 702  |   |
| 763                   |      | 759                        | 759  | 748                   | 749  | $\delta$ (=C-H) dos anéis               |
| 786                   | 787  |                            |      |                       |      |   |
| 832                   | 831  | 831                        | 831  | 819                   | 819  |   |
| 897                   | 898  | 870                        | 870  | 847                   | 848  | $\nu$ (C-H) dos anéis                   |
| 984                   | 980  | 986                        | 987  | 946                   | 944  |   |
|                       |      | 1005                       | 1006 | 1008                  | 1007 |   |
| 1030                  | 1036 | 1030                       | 1036 | 1031                  | 1038 | $\nu$ (SO <sub>3</sub> ) simétrico      |
| 1048                  | 1049 |                            | 1043 | 1065                  | 1068 |   |
| 1144                  | 1143 |                            |      | 1098                  | 1101 | $\nu$ (=C-H) dos anéis                  |
| 1118                  | 1125 | 1123                       | 1121 | 1121                  | 1122 | $\nu$ (C-N)                             |
| 1173                  | 1183 | 1069                       | 1182 | 1169                  | 1184 | $\nu$ (SO <sub>3</sub> ) anti-simétrico |
| 1201                  | 1201 |                            |      |                       |      |   |
| 1219                  | 1216 | 1211                       | 1210 |                       |      |   |
| 1275                  | 1275 | 1258                       | 1254 | 1233                  | 1234 | $\nu$ (C-C), $\nu$ (C=C)<br>dos anéis   |
| 1335                  | 1333 |                            | 1304 | 1314                  | 1313 |   |
| 1371                  | 1367 |                            | 1321 | 1369                  | 1369 |   |
| 1424                  | 1416 |                            |      | 1447                  | 1447 |   |
| 1457                  | 1455 | 1452                       | 1452 |                       |      |   |
| 1493                  | 1492 | 1517                       | 1507 | 1520                  | 1518 | $\nu$ (N=N)                             |
| 1540                  | 1540 | 1387                       | 1387 | 1421                  |      | $\nu$ (C-C), $\nu$ (C=C)<br>dos anéis   |
| 1556                  | 1556 |                            |      | 1448                  |      |   |
| 1601                  |      | 1597                       | 1598 |                       |      | $\nu$ (C=O)                             |
| 1622                  | 1632 | 1617                       | 1622 | 1607                  | 1607 | $\delta$ (H-O-H)                        |
| 3042                  | 3042 | 3042                       | 3042 | 2921                  | 2921 | $\nu$ (C-H)                             |
| 3448                  | 3423 | 3466                       | 3461 | 3453                  | 3439 | $\nu$ (O-H)                             |

$\nu$  estiramento e  $\delta$  deformação angular.

### 5.2.1.3 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

A Figura 38 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos em suspensão de glicerina dos materiais intercalados HDL/alaranjados.

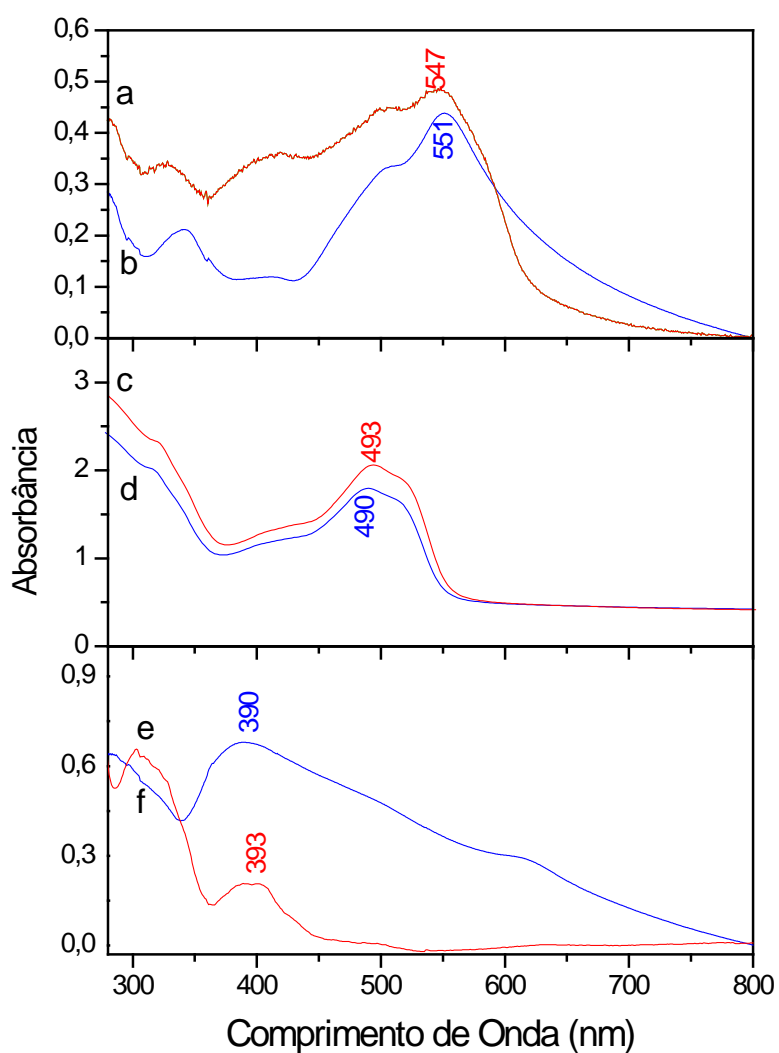


Figura 38: Espectros de UV-Vis em emulsão de glicerol para **AG** (a), **Zn<sub>2</sub>Al/AG** (b), **AlI** (c), **Zn<sub>2</sub>Al/AlI** (d), **AM** (e) e **Zn<sub>2</sub>Al/AM** (f).

Os espectros de UV-Vis para os materiais intercalados mostram que todos apresentam seus máximos de absorção na região do visível em comprimentos de

onda próximos (diferença de até 4 nm) dos observados para os corantes puro. Este comportamento diferiu do observado para os corantes azuis intercalados no HDL que apresentaram um deslocamento maior que 10 nm, o que indicaria a preferência por uma disposição dos corantes face-a-face, também quando intercalados no espaço interlamelar. Esse efeito não é observável no sistema HDL/alaranjado já que os valores máximos de comprimentos de onda diferem em no máximo 5 nm.

No espectro do  $Zn_2Al/AG$  (Figura 38b), observa-se o máximo de absorção no visível em 551 nm valor muito próximo do observado para o corante puro em 547. Para o  $Zn_2Al/AlI$  (Figura 38d) o máximo de absorção observado está localizado em 490 nm e em 493 nm observa-se esta banda de absorção para o alaranjado II puro. Em 390 nm é observado o máximo de absorção para o alaranjado de metila intercalado no HDL (Figura 38e) e em 393 nm no espectro do alaranjado de metila puro. Para os intercalados  $Zn_2Al/AG$  e  $Zn_2Al/AlI$  foram observados também ombros nos máximos de absorção em 505 ( $Zn_2Al/AG$ ) e 516 nm ( $Zn_2Al/AlI$ ), referentes às outras formas tautoméricas dos corantes.

#### 5.2.1.4 Análise térmica

O comportamento térmico dos materiais intercalados  $Zn_2Al$ /alaranjados e para os corantes puros são apresentados na Figura 39.



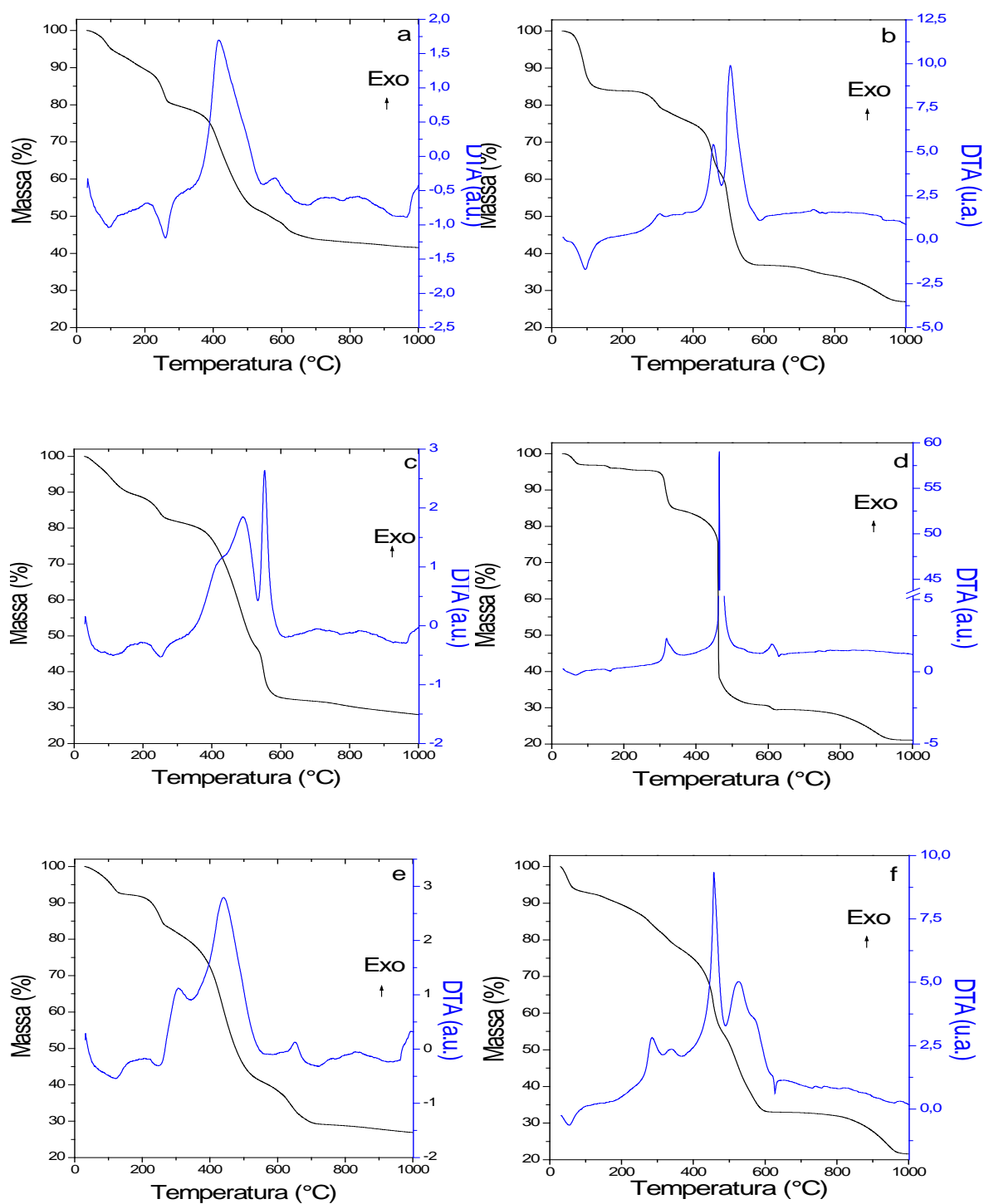


Figura 39: Análises de TGA/DTA para Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), AG (b), Zn<sub>2</sub>Al/AlI (c), AlI (d), Zn<sub>2</sub>Al/AM (e), AM (f).

Os resultados das análises termogravimétricas para os materiais intercalados mostram que estes apresentam um comportamento semelhante entre si, exibindo um perfil térmico que engloba a desidratação do composto através da

eliminação de moléculas de água adsorvidas e intercaladas no HDL, um evento endotérmico, seguido por um segundo pico endotérmico devido ao início do processo de desidroxilação da matriz e eliminação de água de cristalização, finalizando com eventos exotérmico relativo à combustão dos corantes orgânicos alojados nos espaços interlamelares dos HDLs.

Para o  $Zn_2Al/AG$ , pode-se observar um evento endotérmico em torno de  $93^\circ C$  relativo à eliminação das moléculas de água adsorvidas, representando 9,1% de perda de massa, e o início do processo de desidroxilação em  $258^\circ C$ . Um largo pico exotérmico centrado em  $414^\circ C$  e um pequeno em  $575^\circ C$  são referentes à oxidação das moléculas do corante (35,12% de perda de massa). O processo todo alcançou uma perda de massa de 58,25%.

O composto de intercalação  $Zn_2Al/AlI$  apresenta uma perda gradual de massa entre a temperatura ambiente e  $190^\circ C$  devido à eliminação de água, representando uma perda de massa de 10,9% de massa caracterizada por um evento endotérmico a  $93^\circ C$ . A  $252^\circ C$  é observado um segundo evento endotérmico devido à perda de moléculas de água intercaladas e de cristalização e ao início do processo de desidroxilação das lamelas. Outra etapa de decomposição é observada entre  $321$  e  $659^\circ C$ , com um ombro em  $414^\circ C$  e picos exotérmicos em  $489$  e  $556^\circ C$  devidos à queima da matéria orgânica presente, representando 38,37% em massa. Esses eventos juntos, desde a temperatura ambiente, representam uma perda de massa de 67,79%.

Para o  $Zn_2Al/AM$ , foi observado na curva de DTA um pico endotérmico centrado em  $116^\circ C$  devido à eliminação de moléculas de água e isto representa uma perda de massa de 7,5% na curva de TGA. Um pequeno pico endotérmico ocorre em  $245^\circ C$  devido ao processo de desidroxilação da matriz e em  $305$ ,  $438$  e  $650^\circ C$

são observados picos exotérmicos que correspondem a uma perda de massa de 54,5% devido à queima dos corantes intercalados. A perda de massa foi de 70,8% até 1000°C.

O resíduo no fim do processo térmico dos materiais intercalados é uma mistura de óxidos de zinco e alumínio presentes nos HDLs de partida. Subprodutos voláteis de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , relativos aos grupos azo e sulfonatos presentes nas amostras, além de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>[170]</sup>.

As curvas de TGA/DTA para os corantes puros mostram um evento endotérmico inicial próximo a 100°C. Todos os eventos posteriores registrados são de natureza exotérmica devido às várias etapas de decomposição das moléculas orgânicas. Os primeiros indícios de processos exotérmicos relativos à queima da matéria orgânica dos corantes aparecem em 303, 316 e 283°C, para os corantes AG, All e AM, respectivamente. Após a intercalação, os primeiros eventos relativos à queima da matéria orgânica nos intercalados aparecem em 414, 414 e 438 (AG, All e AM, respectivamente), o que representa um ganho na estabilidade térmica de mais de 100°C para os corantes alojados dentro dos HDLs.

### 5.2.2 Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA)

Os filmes de PVA, apresentados na Figura 40, mostraram uma boa homogeneidade quanto à dispersão do material na matriz polimérica.

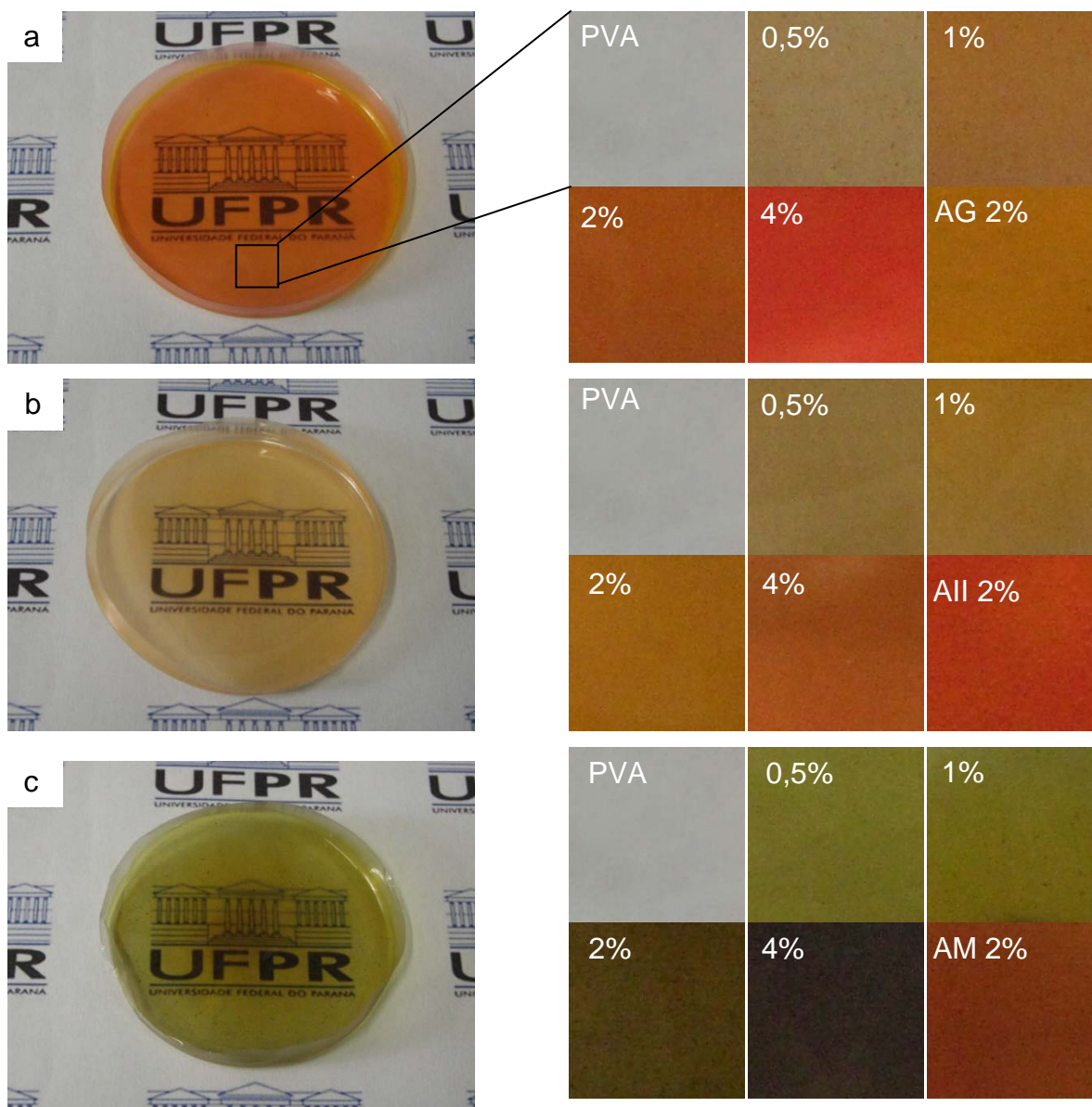


Figura 40: Filmes de PVA reforçados com os materiais intercalados, PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero. Ø = 6 cm.

Pode-se observar além do aumento na intensidade das cores conforme um teor maior é adicionado ao PVA, o fato de ocorrer uma mudança de tonalidade

(verde) para as amostras de AM, devido a sua larga faixa de absorção no visível, como observado nos espectros de UV.

### 5.2.2.1 Difratometria de raios X

A Figura 41 apresenta as análises de difração de raios X para os nanocompósitos obtidos com o PVA e os intercalados HDL/alaranjados.

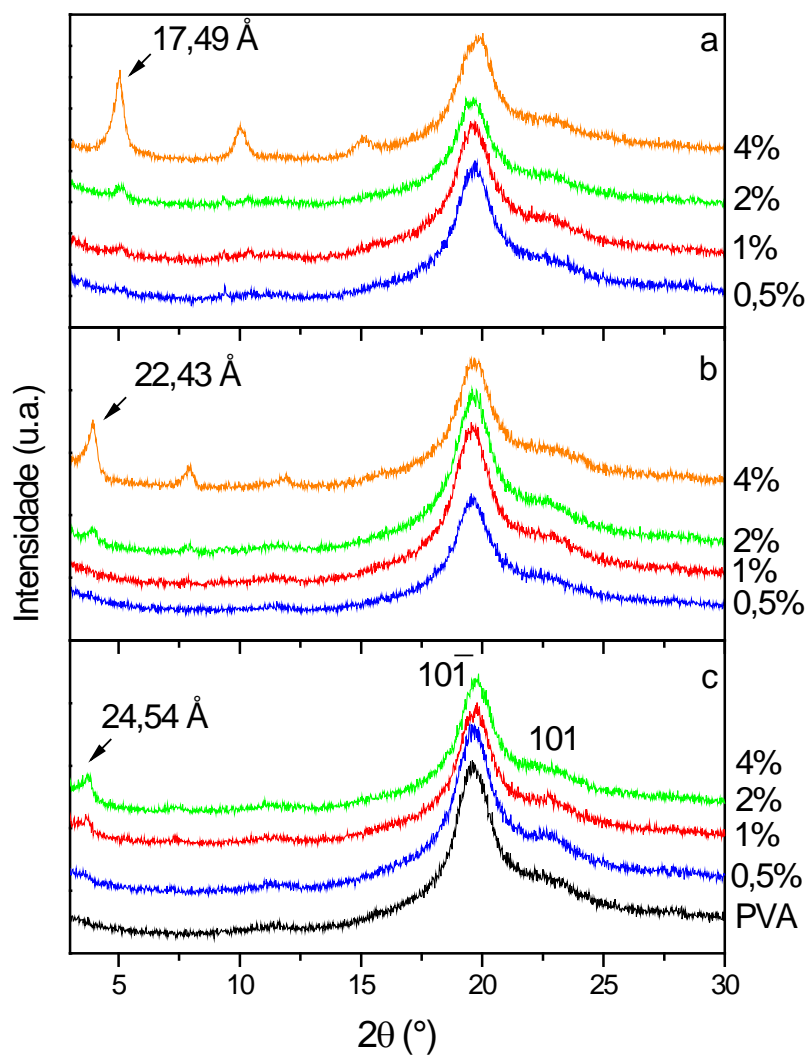


Figura 41: Difratomogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, para PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM (c)

Na Figura 41, podem ser observadas, para todos os nanocompósitos, as reflexões características da matriz de PVA através dos halos de difração em torno 20 e 22,5° ( $2\theta$ )<sup>[190]</sup>.

Assim como para os intercalados HDL/azuis, os difratogramas desta série de filmes mostram uma mesma tendência. Em baixas concentrações (0,5 e 1%), há indícios de fase cristalina referentes aos HDLs utilizados como carga, mas a 2% há um início de pico e a 4% já se observa uma fase bem definida, ou pelo menos um empilhamento coerente destes, no seio da matriz polimérica, com baixa intensidade de picos. Foram observadas distâncias basais de 17,49, 22,43 e 24,54 Å, para PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG, PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM, respectivamente, o que representa um ligeiro aumento na distância basal dos materiais intercalados respectivos de 0,525, 0,292 e 0,574 Å. Este aumento, ao contrário do observado para o nanocompósito de poliestireno, indica uma melhor interação entre o PVA e os compostos de intercalação, o que certamente contribui para a formação de um filme mais homogêneo.

#### 5.2.2.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os filmes são apresentados na Figura 42. O espectro obtido para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (Figura 42a) mostra que o perfil do composto de intercalação adicionado ao PVA apresenta um deslocamento de 48 nm para o azul em relação ao Zn<sub>2</sub>Al/AG (551 nm) e no polímero foram observadas as bandas em 503 e 482 nm, relativas aos tautômeros hidrazona e azo do corante. Essas bandas são observadas nas mesmas posições no espectro do corante puro adicionado ao PVA, o que indica a interação entre a matriz

polimérica e os corantes ligados às lamelas do HDL. Em 551 nm é observado um ombro no espectro dos filmes que contém uma maior adição de carga que indica que uma fração dos corantes não está interagindo com o PVA, continuando a absorver em maiores comprimentos de onda como no composto de intercalação de origem.

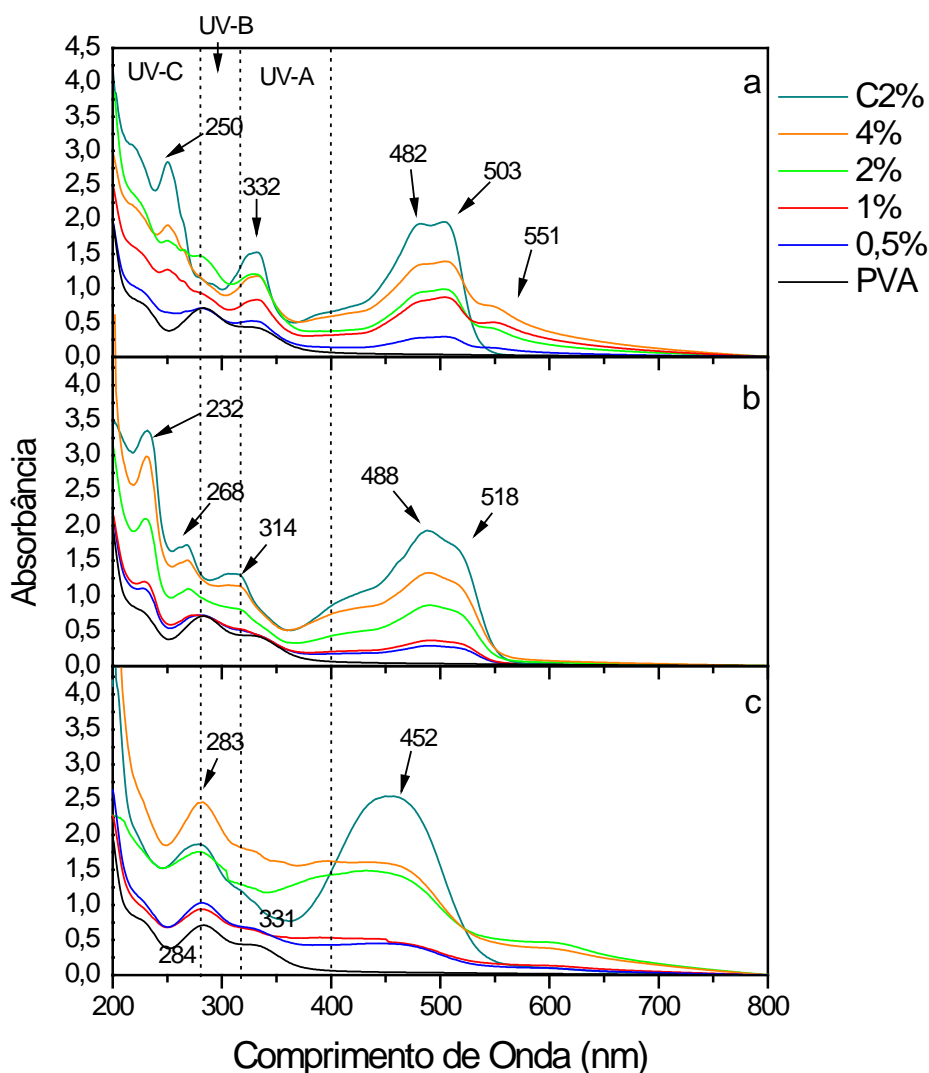


Figura 42: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos em diferentes concentrações de carga de reforço: PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM (c). A sigla C2% corresponde a um filme PVA:alaranjado 2% (2% em relação a CTA do HDL).

Os espectros apresentados na Figura 42b, relativos aos nanocompósitos derivados do Zn<sub>2</sub>Al/AlI, apresentam um máximo de absorção no visível em 488 nm, valor próximo ao observado para o composto de intercalação isolado da matriz de

PVA (490 nm). Apesar de não ter sido observado um deslocamento efetivo em relação ao material isolado, houve uma boa dispersão do  $Zn_2Al/AlI$  no material polimérico. Fato este também observado nos difratogramas de raios X e nas imagens dos filmes.

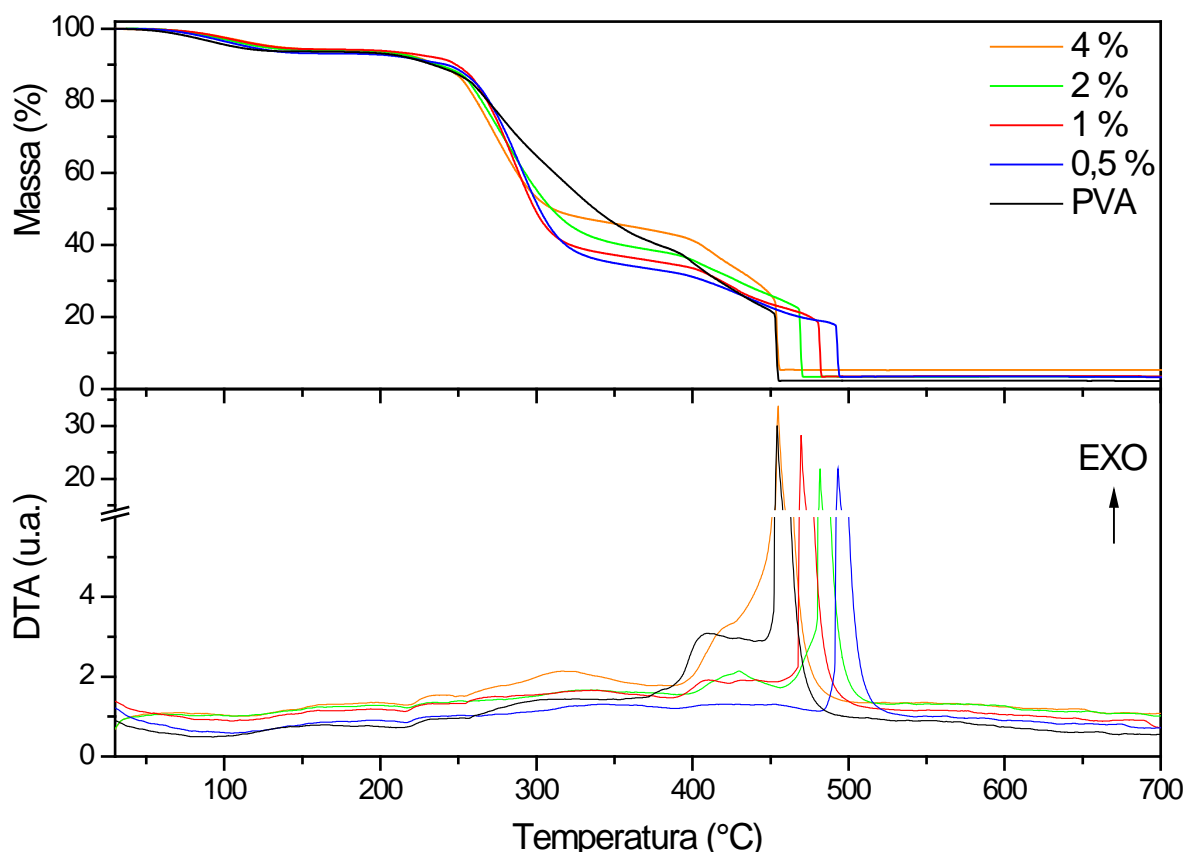
Para o PVA: $Zn_2Al/AM$  (Figura 42c), observa-se uma banda de absorção larga em 455 nm para o filme contendo o corante puro, o que é interessante, já que para o corante puro o máximo é observado em 393 nm enquanto que o  $Zn_2Al/AM$  é situado em 390 nm. Nos filmes de PVA: $Zn_2Al/AM$ , a banda de absorção é larga e não apresenta um máximo definido, pois pode haver uma mistura das bandas do corante puro e do composto de intercalação, indicando que as moléculas superficiais de alaranjado de metila interagem com o PVA enquanto as moléculas internas (às lamelas) não interagem.

Abaixo de 350 nm na região do ultravioleta, observam-se bandas em 250 e 332 nm para o  $Zn_2Al/AG$ , em 232, 268 e 314 nm para o  $Zn_2Al/AlI$ , e em 283 para o  $Zn_2Al/AM$ , que se sobrepõem em concentrações mais altas às bandas do PVA que se situam em 284 e 331 nm. Essas bandas se sobressaem e absorvem mais a radiação ultravioleta nas regiões do UV-A, B e C do que o filme de PVA puro <sup>[185]</sup>.

### 5.2.2.3 Análise térmica

O comportamento térmico dos filmes foi avaliado para os nanocompósitos derivados do  $Zn_2Al/AG$  (Figura 43).





**Figura 43:** Curvas de TGA/DTA para os nanocompósitos de PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG a diferentes concentrações de carga de reforço.

Observa-se que o comportamento térmico dos nanocompósitos é similar até 150°C onde ocorre a eliminação da umidade absorvida pelo filme, correspondendo a 7,1% em perda de massa. A partir de 210°C, o PVA inicia o processo de decomposição, entretanto esta temperatura varia até 218°C conforme a concentração da carga aumenta (observado através de um evento endotérmico no DTA). Comparando-se a temperatura onde ocorre 10% de perda de massa, há um aumento de 233°C do PVA puro, para 236°C para os filmes de concentração de 2 e 4% de carga e maiores valores são observados para os filmes com 0,5% (241°C) e 1% (248°C) o que representa um ganho de 15°C para o filme com 1% de carga. Após 233°C inicia-se o processo de decomposição do PVA por um processo de desidratação do polímero através da eliminação de seus grupos OH <sup>[191]</sup>. A temperatura deste processo tende a ficar mais baixa com a adição das cargas. Uma

perda de massa variável é observada em maiores temperaturas, em 298°C (52% de resíduo em massa para 4% de carga), 308°C (40% resíduo, 1% carga), 321°C (38% resíduo, 0,5% carga) e 323°C (45% resíduo, 2% massa) para as diversas concentrações de carga, enquanto que para o PVA este processo ocorre mais lentamente até 387°C (resíduo de 37,8% em massa).

A perda de massa do sistema permanece praticamente estável até um segundo processo de queima onde um processo exotérmico intenso é observado e a queima final do material ocorre quase que imediatamente. Observou-se uma maior temperatura final na decomposição para 0,5% de carga (494°C) enquanto que para o PVA puro, este processo ocorre em 453°C. Isto indica que, apesar de uma rápida perda de massa inicial para este nanocompósito, seu processo de decomposição se estende a uma temperatura 41°C mais elevada que para o PVA puro. Este fato pode ser explicado pela formação de uma estrutura carbonácea multi-camadas na superfície do material, isolando o interior do material e dificultando o escape de produtos voláteis gerados durante a decomposição, ou ainda pela geração de óxidos durante a decomposição das lamelas do HDL, retardando assim a degradação do polímero <sup>[156]</sup>.

#### 5.2.2.4 Ensaio mecânicos de tração

As curvas de tensão *versus* deformação para os nanocompósitos derivados dos materiais intercalados HDL/alaranjado com PVA são apresentados na Figura 44. Dentre as curvas foram escolhidas as mais representativas dentre o conjunto de corpos de prova analisados, considerando a curva com o comportamento médio em relação aos valores do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

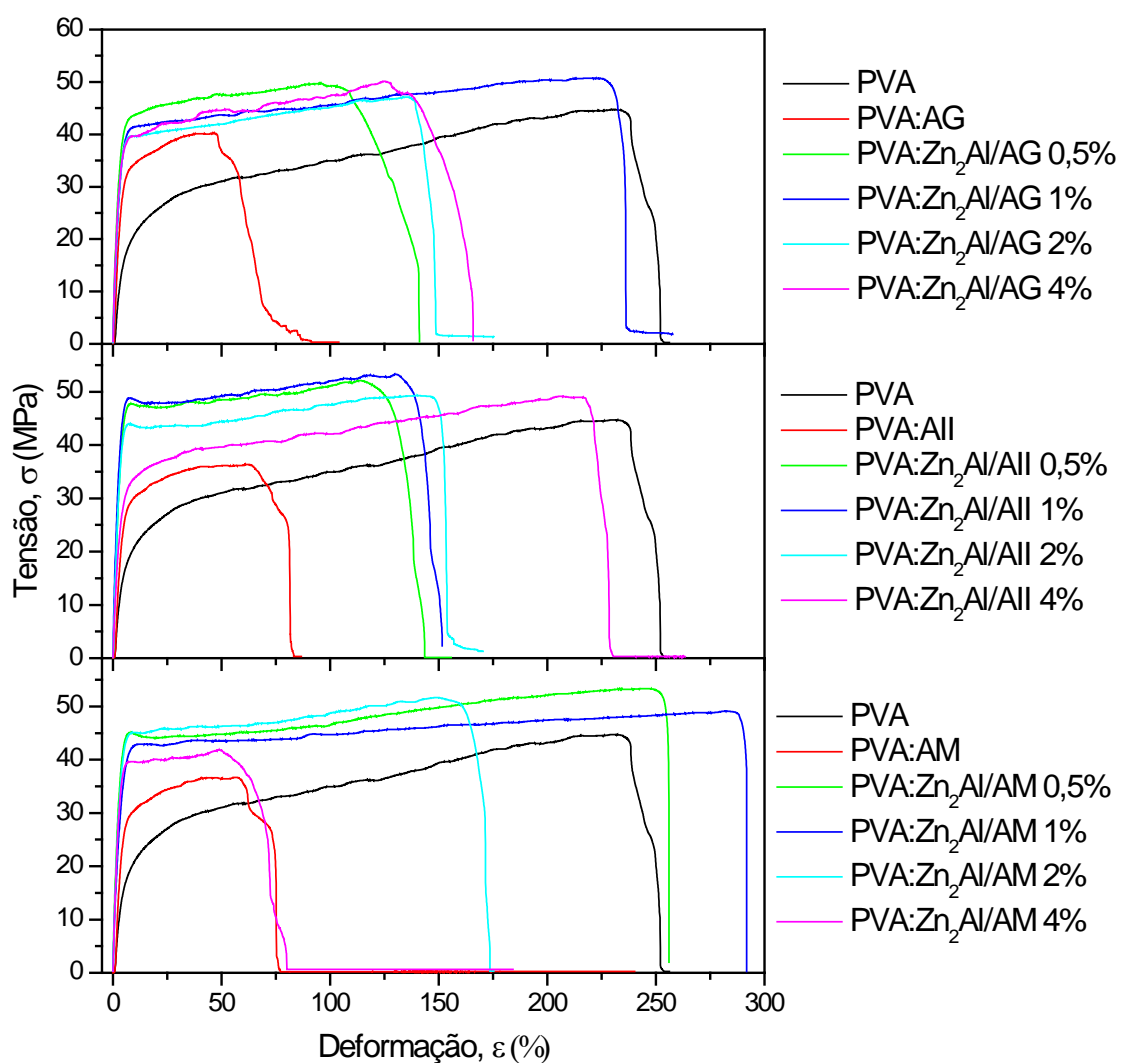
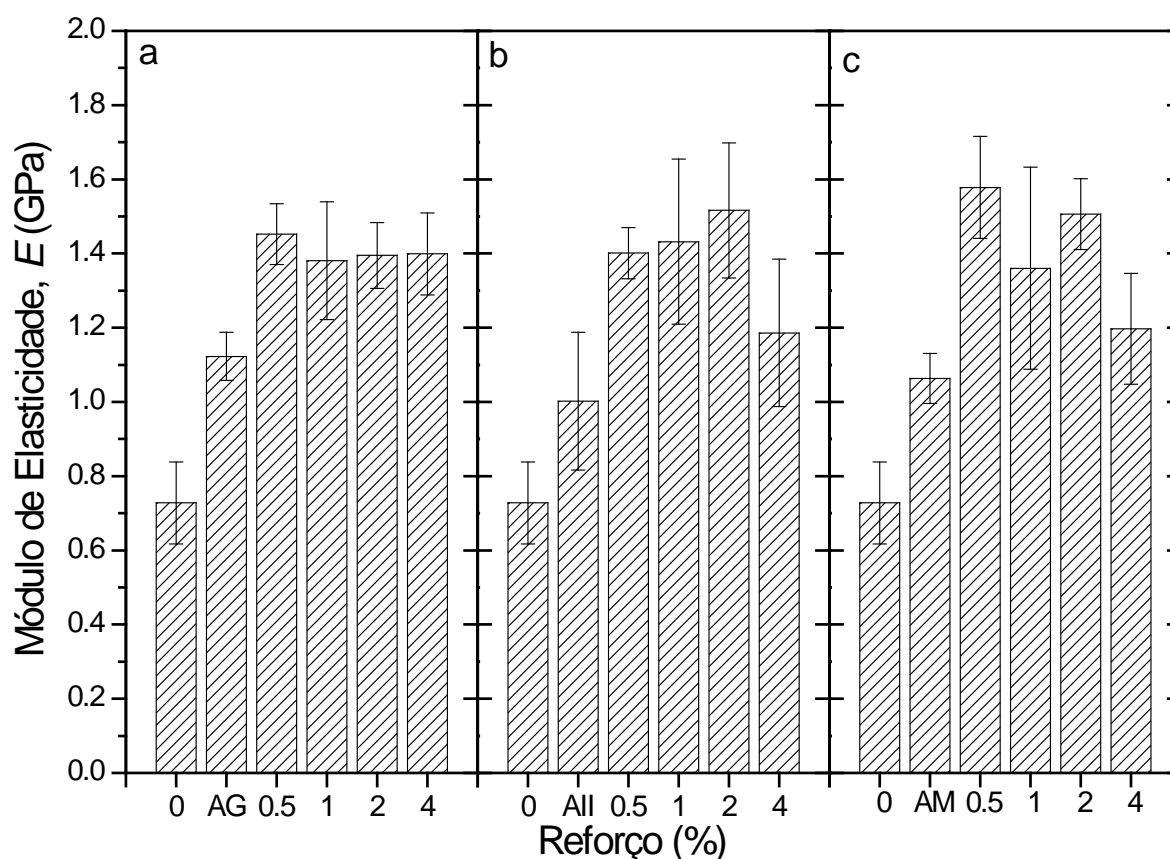


Figura 44: Curvas de tração para os nanocompósitos PVA:HDL/alaranjado.

Através das curvas de tensão *versus* deformação, é possível observar que com a adição dos materiais intercalados HDL/alaranjado houve um incremento no módulo de elasticidade e no limite de resistência a tração para quase todos os nanocompósitos.

A Figura 45 relaciona os módulos de elasticidade com o percentual de reforço adicionado. Os resultados obtidos apresentam um valor de  $0,73 \pm 0,11$  GPa para o módulo do PVA sem reforço.



**Figura 45: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde (a) indica os nanocompósitos PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/All (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM (c). As siglas AG, All e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do respectivo corante ao polímero.**

Assim como para os compostos de intercalação HDL/azul, com a adição de 2% de corante (2% em relação ao valor teórico de troca no HDL), o módulo de elasticidade aumentou para  $1,12 \pm 0,07$ ,  $1,00 \pm 0,18$  e  $1,06 \pm 0,07$  GPa para AG, All e AM, respectivamente, este aumento indica que está ocorrendo uma interação entre as cadeias do PVA com as moléculas do corante, sendo essas interações basicamente através de ligações hidrogênio <sup>[191]</sup>. A adição dos corantes puros promove um reforço de 53,4, 37,0 e 45,2% em relação ao módulo do PVA sem reforço, para as moléculas de AG, All e AM, respectivamente.

Quando os compostos de intercalação são adicionados ao polímero, o valor do módulo de elasticidade aumenta em torno de duas vezes. Para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG é

observado um aumento de 98,6% ( $1,45 \pm 0,08$  GPa) para 0,5% de carga, com uma ligeira redução deste valor para os outros percentuais de carga de reforço. Mesmo para uma adição de 4%, cerca de 90% de aumento do módulo é observado. É provável, como observado para os outros materiais, que para maiores valores de carga, o valor do módulo tende a diminuir.

Para os nanocompósitos derivados do PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI foi observado um comportamento similar ao visto para os derivados dos corantes azuis, com um aumento no módulo de elasticidade para as diferentes amostras seguida de um decréscimo deste módulo quando se insere 4% de reforço. Obteve-se os seguintes valores  $1,40 \pm 0,07$ ,  $1,43 \pm 0,22$ ,  $1,51 \pm 0,18$  e  $1,18 \pm 0,19$ , para 0,5, 1, 2 e 4% respectivamente. Sendo observado um melhor aumento no reforço do filme de 106% para a adição de 2% da carga no PVA.

Para o PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM, foi observado 116,4% de aumento para a adição de 0,5% ( $1,58 \pm 0,14$  GPa), seguido por  $1,36 \pm 0,27$  (1%),  $1,51 \pm 0,09$  (2%) e  $1,19 \pm 0,15$  (4%), o que segue a tendência dos valores dos módulos de elasticidade diminuir para elevados teores de carga.

A Figura 46 apresenta os valores obtidos para o limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos de PVA contendo os compostos de intercalação HDL/alaranjados.

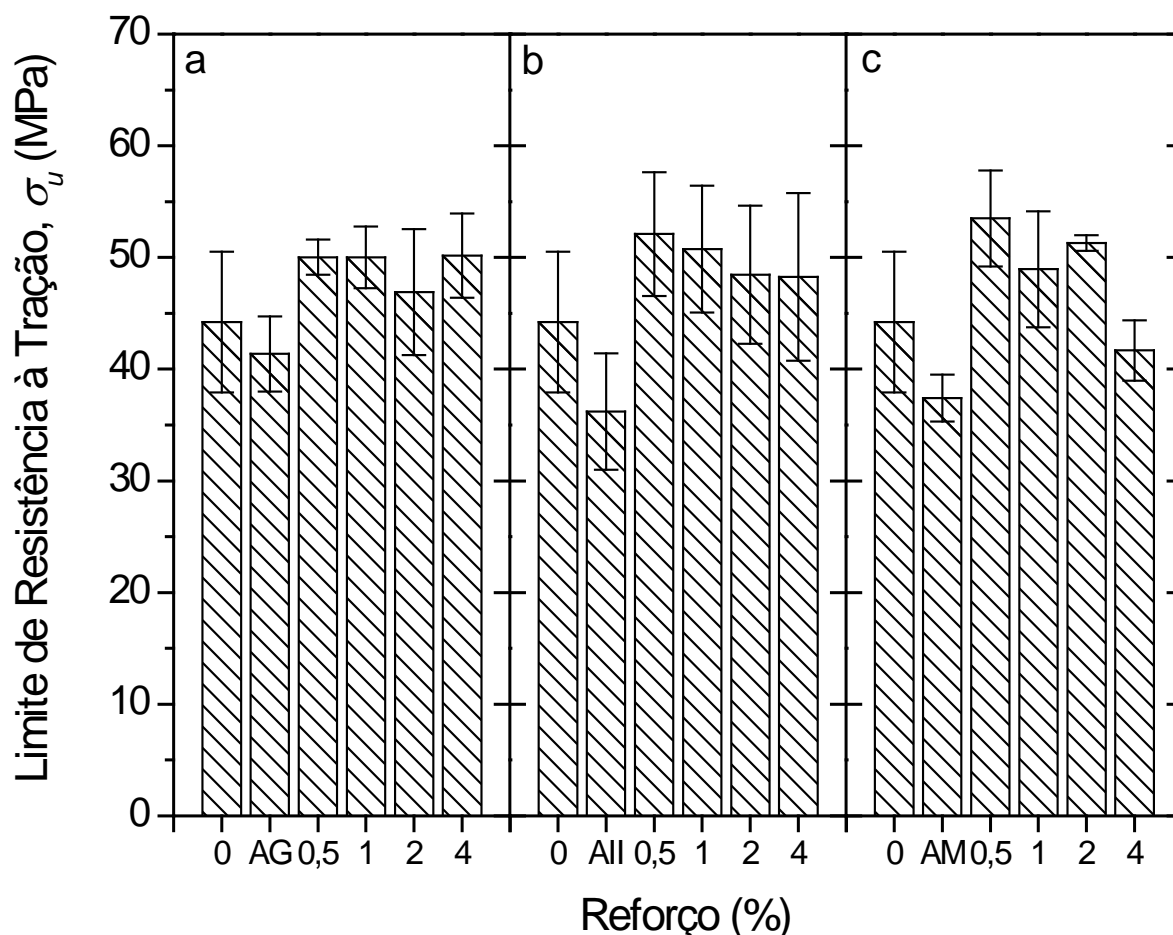


Figura 46: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios de tração para os nanocompósitos PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AG (a), PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AlI (b) e PVA:Zn<sub>2</sub>Al/AM (c). As siglas AG, AlI e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Vê-se que, em relação ao PVA puro, os valores de  $\sigma_u$  são inferiores para os corantes puros, mas esse perfil muda para a adição dos corantes intercalados no HDL, onde se observa um aumento no limite de resistência à tração entre 6 e 21%. O  $\sigma_u$  médio do PVA está na ordem de 44,22 MPa, e o maior aumento nessa propriedade foi observado para a adição de 0,5% de Zn<sub>2</sub>Al/AM alcançando um  $\sigma_u$  médio de 53,49 MPa. De modo geral, observa-se um patamar entre 0,5% e 2% de adição de carga, mas é esperado que com maiores teores de reforço ocorra uma tendência à redução neste valor, uma vez que se tornará propício a ocorrência de aglomerados maiores do pigmento no filme, gerando assim pontos de falhas propícios para o rompimento do filme em  $\sigma_u$  inferior.

A Tabela 23 apresenta os valores compilados do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

**Tabela 23: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro.**

| Carga (%) | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AG |       | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AlI |        | PVA:Zn <sub>2</sub> Al/AM |        |
|-----------|---------------------------|-------|----------------------------|--------|---------------------------|--------|
|           | $E$ (GPa)                 | %     | $E$ (GPa)                  | %      | $E$ (GPa)                 | %      |
| 0         | 0,73±0,11                 | ---   | 0,73±0,11                  | ---    | 0,73±0,11                 | ---    |
| C*        | 1,12±0,07                 | 53,4  | 1,00±0,18                  | 37,0   | 1,06±0,07                 | 45,2   |
| 0,5       | 1,45±0,08                 | 98,6  | 1,40±0,07                  | 91,8   | 1,58±0,14                 | 116,4  |
| 1         | 1,38±0,16                 | 89,0  | 1,43±0,22                  | 95,9   | 1,36±0,27                 | 86,3   |
| 2         | 1,39±0,08                 | 90,4  | 1,51±0,18                  | 106,8  | 1,51±0,09                 | 106,8  |
| 4         | 1,40±0,11                 | 91,8  | 1,18±0,19                  | 61,6   | 1,19±0,15                 | 63,0   |
|           | $\sigma_u$ (MPa)          | %     | $\sigma_u$ (MPa)           | %      | $\sigma_u$ (MPa)          | %      |
| 0         | 44,22±6,29                | ---   | 44,22±6,29                 | ---    | 44,22±6,29                | ---    |
| C*        | 41,37±3,37                | - 6,4 | 36,19±5,20                 | - 18,2 | 37,41±2,10                | - 15,4 |
| 0,5       | 50,02±1,58                | 13,1  | 52,09±5,53                 | 17,8   | 53,49±4,29                | 21,0   |
| 1         | 49,98±2,76                | 13,0  | 50,75±5,66                 | 14,8   | 48,94±5,20                | 10,7   |
| 2         | 46,89±5,64                | 6,0   | 48,44±6,17                 | 9,5    | 51,28±0,70                | 16,0   |
| 4         | 50,15±3,77                | 13,4  | 48,27±7,50                 | 9,2    | 41,67±2,70                | - 5,8  |

(\*) "C" indica a adição de 2% do corante correspondente ao PVA.

### 5.2.3 Conclusões Parciais

Nesta etapa do trabalho, foram produzidos e caracterizados compostos a partir da intercalação dos corantes alaranjados em uma fase HDL Zn<sub>2</sub>Al. A técnica de difração de raios X mostrou que as distâncias basais obtidas para as fases HDL/alaranjados são compatíveis com os valores calculados para o tamanho das moléculas corantes. As técnicas de infravermelho e ultravioleta-visível confirmaram o observado nas difrações de raios X através do deslocamento de certos modos vibracionais e de absorção no visível, respectivamente. A partir das análises

térmicas foi verificado também o aumento na estabilidade térmica dos corantes após o processo intercalativo.

Os filmes de PVA produzidos com os HDL/alaranjados se mostraram bem homogêneos, com uma boa dispersão da carga na matriz polimérica, fato este verificado nos ensaios de tração onde foi observado o aumento na rigidez dos filmes. A espectroscopia no ultravioleta-visível mostrou que os filmes de PVA ganharam a propriedade de cor ao absorver em comprimentos de onda na região do visível e também foi verificado o aumento da absorção na região do UV (A, B e C). As propriedades térmicas dos filmes de PVA indicam que a decomposição do filme é dependente da carga, onde é possível verificar uma melhora na resistência térmica durante o processo de decomposição.

Assim, os HDLs intercalados com os corantes alaranjados também são uma boa opção na obtenção de sistemas multifuncionais, uma vez que agregaram ao PVA as propriedades de cor, mantendo a transparência, melhora nas propriedades mecânicas, aumento da absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta, e aumento da estabilidade térmica do material.

### 5.3 HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES AZUIS.

#### 5.3.1 Caracterização dos compostos de intercalação

##### 5.3.1.1 Difractometria de raios X

A Figura 47 apresenta os difratogramas de raios X para o  $\text{Zn-OH-NO}_3$  e para os materiais resultantes das reações com os corantes azuis.



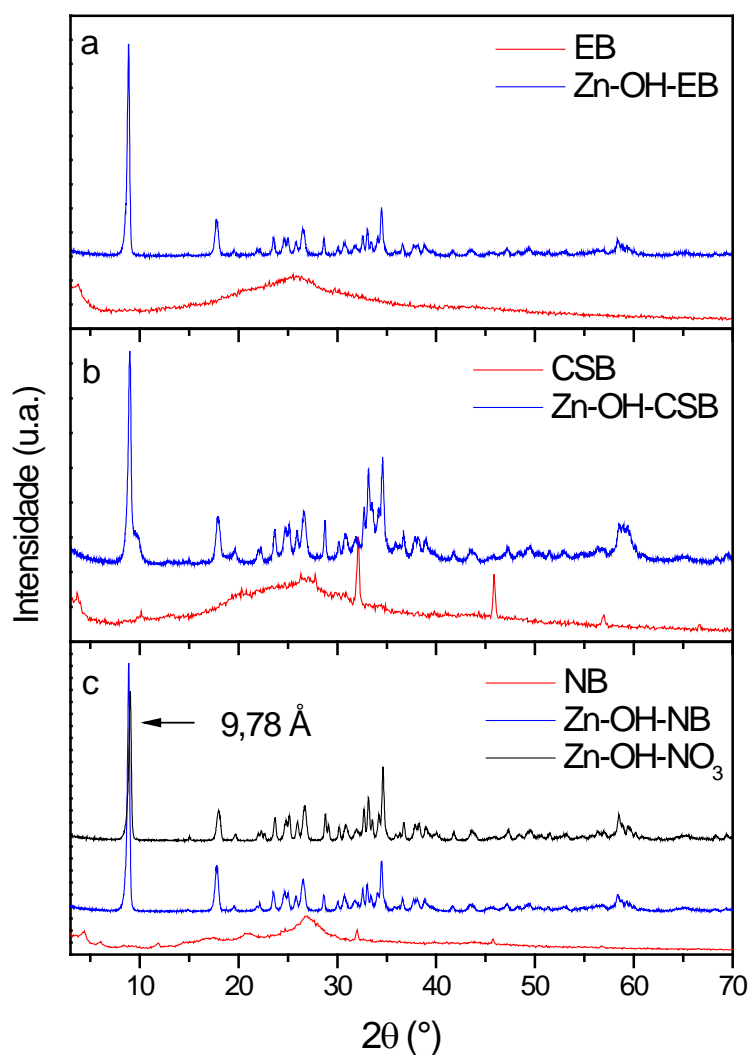


Figura 47: Difratogramas de raios X para os derivados do hidroxinitrato de zinco com EB (a), CSB (b), NB (c) e Zn-OH-NO<sub>3</sub> (c).

O difratograma de raios-X do hidroxinitrato de zinco (Figura 47c) mostra que a matriz lamelar tem uma boa cristalinidade e apresenta um espaçamento basal de 9,78 Å, conforme observado em outros trabalhos da literatura <sup>[193,194]</sup>.

Através dos difratogramas de raios X mostrados na Figura 47, podemos notar que não ocorreu o processo de intercalação das moléculas corantes azul de Evans, azul do céu de Chicago e o azul do Niágara com o Zn-OH-NO<sub>3</sub> uma vez que não foi observado um deslocamento do pico basal do hidroxissal para valores de  $2\theta$  menores que 8,87°. Estas moléculas de corantes possuem quatro grupos

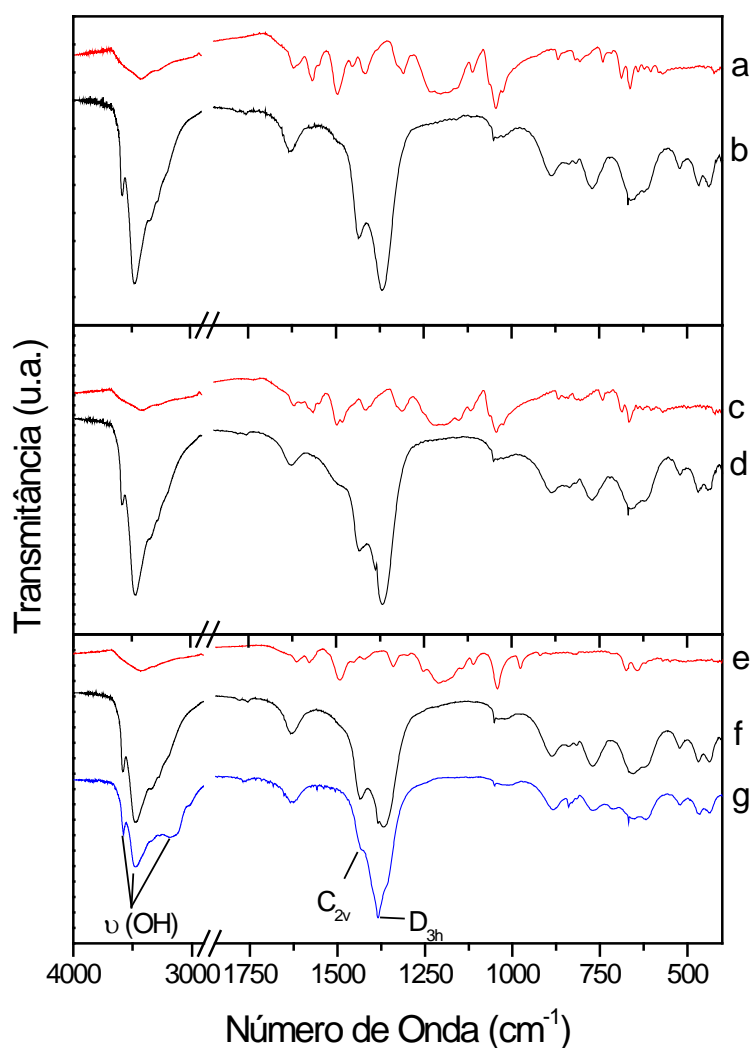
sulfonatos que lhe conferem quatro cargas negativas. Que, juntamente com as grandes dimensões dos corantes e o posicionamento dessas cargas negativas em relação às lamelas, provavelmente dificultou a entrada dos corantes azuis no espaço interlamelar do hidroxinitrato de zinco.

A rota de síntese escolhida pode ter dificultado também o sucesso da reação, uma vez que se partiu do hidroxissal previamente sintetizado, ao contrário da síntese dos HDLs em que as lamelas foram sintetizadas na presença das moléculas orgânicas através do método de co-precipitação. Este método não foi utilizado para a síntese do hidroxissal, já que a estrutura das lamelas do hidroxinitrato de zinco é produzida preferencialmente quando os ânions nitrato estão presentes no meio reacional.

Apesar de não ter se processado a reação de intercalação, estes corantes permaneceram adsorvidos e estáveis na superfície das lamelas do hidroxinitrato de zinco, uma vez que mesmo após vários processos de lavagem, o material ainda possuía cor azul. Não se observam nos difratogramas de raios X picos referentes aos corantes nos padrões de difração dos materiais após as reações, indicando que os materiais estão livres de contaminantes relativos ao corante puro.

### 5.3.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho para todos os materiais, antes e após as reações de troca com os corantes (Figura 48 *b*, *d* e *f*), apresentam os picos característicos da matriz de hidroxissal e são sobreponíveis ao espectro do Zn-OH-NO<sub>3</sub> (Figura 48g).



**Figura 48:** Espectros de infravermelho para EB (a), Zn-OH-EB (b), CSB (c), Zn-OH-CSB (d), NB (e), Zn-OH-NB (f) e Zn-OH-NO<sub>3</sub> (g).

O fato dos espectros de infravermelho dos materiais, após a reação, serem semelhantes ao espectro da matriz e não apresentarem picos relativos aos modos vibracionais dos corantes é um forte indicativo de que a concentração dos corantes na amostra é muito pequena, uma vez que é constatado que os materiais após o processo de lavagem ainda apresentam as cores características dos corantes de partida.

Ao se analisar o espectro do Zn-OH-NO<sub>3</sub>, observa-se em 3577, 3478 e 3184 cm<sup>-1</sup> modos vibracionais de estiramento referentes aos grupos O-H presentes

nas moléculas de água, nas hidroxilas da estrutura do hidroxissal, e também nas moléculas de água que hidratam o material. Em  $1628\text{ cm}^{-1}$  apresenta-se um pico relativo à deformação angular das moléculas de água do material (H-O-H). Abaixo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma complexa série de picos relativos aos modos vibracionais das lamelas do hidroxinitrato de zinco.

Em  $1383\text{ cm}^{-1}$ , observa-se um pico intenso relativo aos ânions nitrato presentes no espaço interlamelar do hidroxinitrato e em  $1432\text{ cm}^{-1}$  existe um ombro relativo aos ânions nitrato ligado à lamela da matriz. No primeiro caso, os nitratos livres apresentam uma simetria  $D_{3h}$ , e quando ligados à lamela, estes sofrem um decréscimo no seu grau de simetria, passando a apresentar uma simetria  $C_{2v}$  (como remarcados na Figura 48) <sup>[122,195]</sup>.

Para os materiais resultantes das reações, um fator interessante é que apesar de a reação de troca não ter ocorrido, os picos relativos aos nitratos intercalados passaram a apresentar um pico distinto relativo aos nitratos na simetria  $C_{2v}$  em torno de  $1433\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que durante a síntese os nitratos se ligam preferencialmente às lamelas do hidroxissal em vez de optarem pelo processo de intercalação.

### 5.3.1.3 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros apresentados na Figura 49 foram coletados em uma suspensão dos sólidos em glicerol. As bandas observadas nos espectros indicam que o material absorve na região do visível indicando que este mantém a cor azul após a reação.

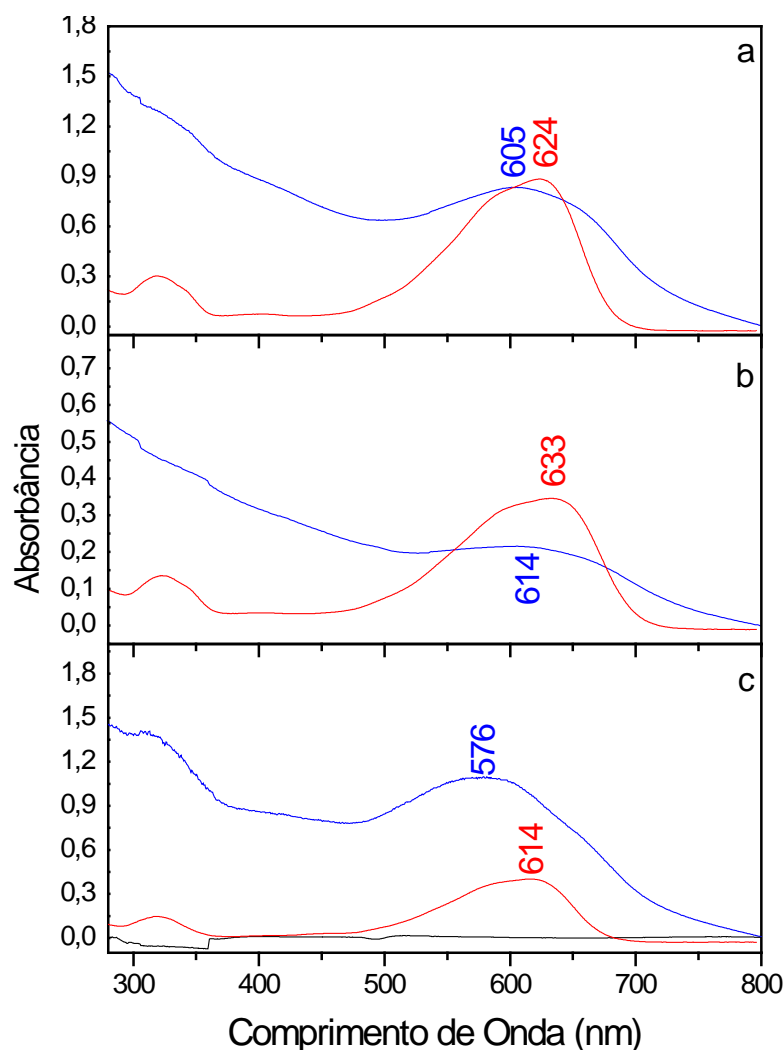


Figura 49: Espectros de UV-Vis em emulsão de glicerol para **EB (a)**, **Zn-OH-EB (a)**, **CSB (b)**, **Zn-OH-CSB (b)**, **NB (c)**, **Zn-OH-NB (c)** e **Zn-OH-NO<sub>3</sub> (c)**.

Em todos os casos é observado um deslocamento da banda de absorção do corante para o azul. As bandas de absorção são observadas em 624, 633 e 614 nm para EB, CSB e NB, respectivamente, e se deslocam para 605, 614 e 576 nm em seus compostos após a reação com o hidroxissal. Uma vez que o deslocamento hipsocrômico é de mais de 10 nm entre os máximos de absorção dos corantes antes e após as reações, sugere-se que exista uma interação entre as moléculas corantes adsorvidas e a superfície do hidroxissal. Essas transições são de natureza  $\pi - \pi^*$ , relacionadas à transição eletrônica do grupo azo presente nos corantes <sup>[184]</sup>.

### 5.3.1.4 Análise térmica

As curvas de TGA/DTA do hidroxinitrato de zinco e dos materiais resultantes da reação entre o hidroxinitrato de zinco e os corantes azuis são apresentadas na Figura 50. Os resultados para o  $\text{Zn-OH-NO}_3$  e para os materiais resultantes da reação entre essa matriz e os corantes azuis mostram um comportamento bem similar. Na curva do  $\text{Zn-OH-NO}_3$ , dois picos endotérmicos são observados em 109 e 183°C, que pode ser atribuído à perda de moléculas de água adsorvidas e estruturais, respectivamente, que representam uma perda de 14,7% até 240°C. O  $\text{Zn-OH-NO}_3$  apresenta um evento exotérmico em 294°C, que pode ser atribuído ao processo de desidroxilação e à conseqüente decomposição dos íons nitratos presentes na estrutura, o que representa uma perda de massa parcial de 32,2%.

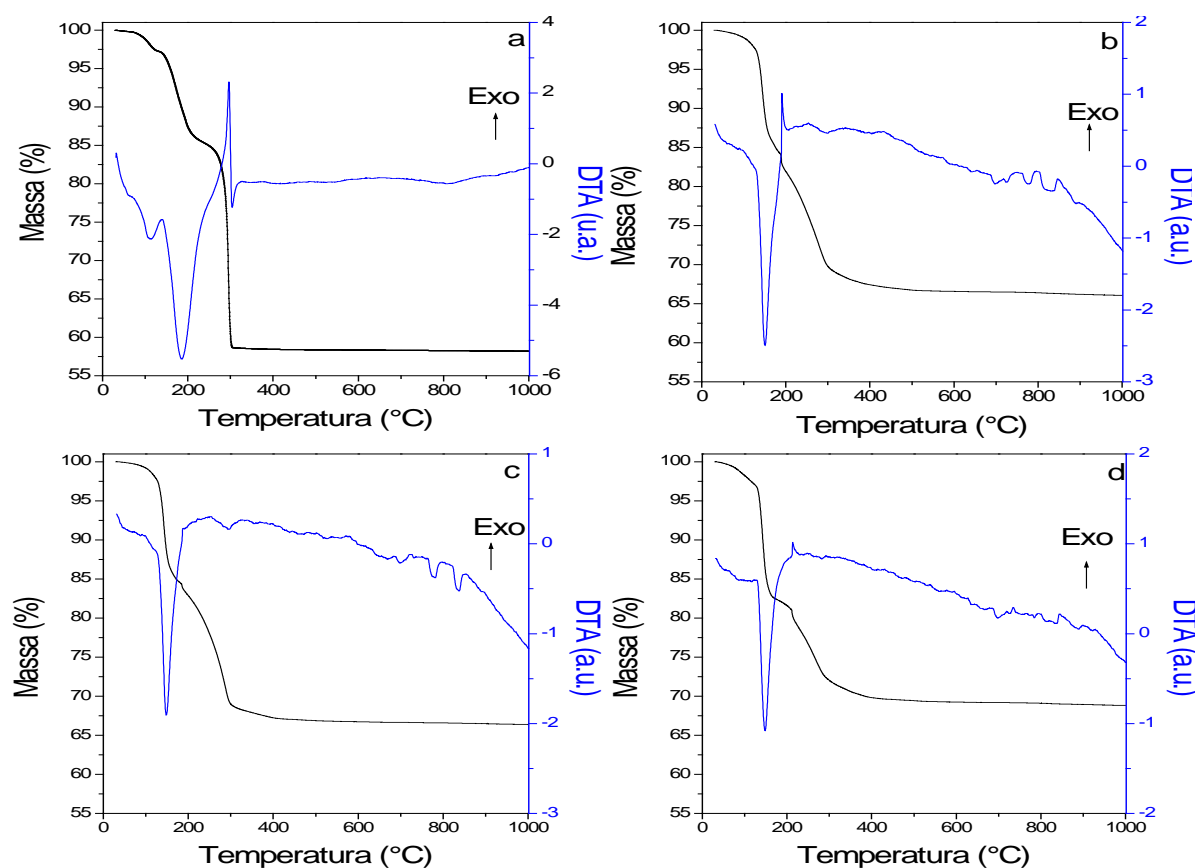


Figura 50: Curvas de TGA/DTA para  $\text{Zn-OH-NO}_3$  (a),  $\text{Zn-OH-EB}$  (b),  $\text{Zn-OH-CSB}$  (c) e  $\text{Zn-OH-NB}$  (c).

Para os derivados dos corantes não foi observado praticamente nenhum indício de umidade na amostra com valores em torno de 2% de água de hidratação, e todas possuem um expressivo evento endotérmico em 148°C relativo ao processo de perda de moléculas de água estrutural da matriz do hidroxinitrato.

Para o EB, são observados eventos exotérmicos em 189 e 251°C referentes ao processo de desidroxilação e à queima do corante e decomposição do nitrato presente no hidroxissal. Esses eventos para o CSB apareceram em 180 e 249°C e para o NB em 212 e 269 °C. A perda de massa total das evoluções térmicas são 33,90, 33,51 e 31,12% para os derivados do EB, CSB e NB, respectivamente.

A partir das curvas de TGA-DTA foi possível estimar o teor mássico de água de hidratação presente no HSL e a composição sugerida é dada a seguir:  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 5,62H_2O$ . A estequiometria para o Zn-OH-NO<sub>3</sub> mostrou um desvio de 1,5% em relação à estequiometria teórica, isto se dá devido ao excesso de água de hidratação no material sólido

A quantidade de corante adsorvido no HSL não foi calculada através das curvas de TGA uma vez que a massa de resíduo observada para os materiais HSL/azuis é superior que a do próprio HSL puro, este efeito sugere que após a queima do material temos resíduos de sódio junto ao resíduo de óxido de zinco da matriz. O sódio proveniente dos corantes pode ter permanecido no sistema uma vez que os corantes azuis possuem quatro grupos sulfonatos na forma de sal de sódio. Estes podem estar interagindo com a superfície do hidroxinitrato por apenas um ou dois grupos sulfonatos, mantendo os restantes na forma sódica, mas ainda assim gera uma interação de adsorção estável na superfície da matriz inorgânica.

### 5.3.2 Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA)

Os filmes de PVA produzidos são mostrados na Figura 51, e apresentaram uma boa homogeneidade quanto à dispersão do material na matriz polimérica.

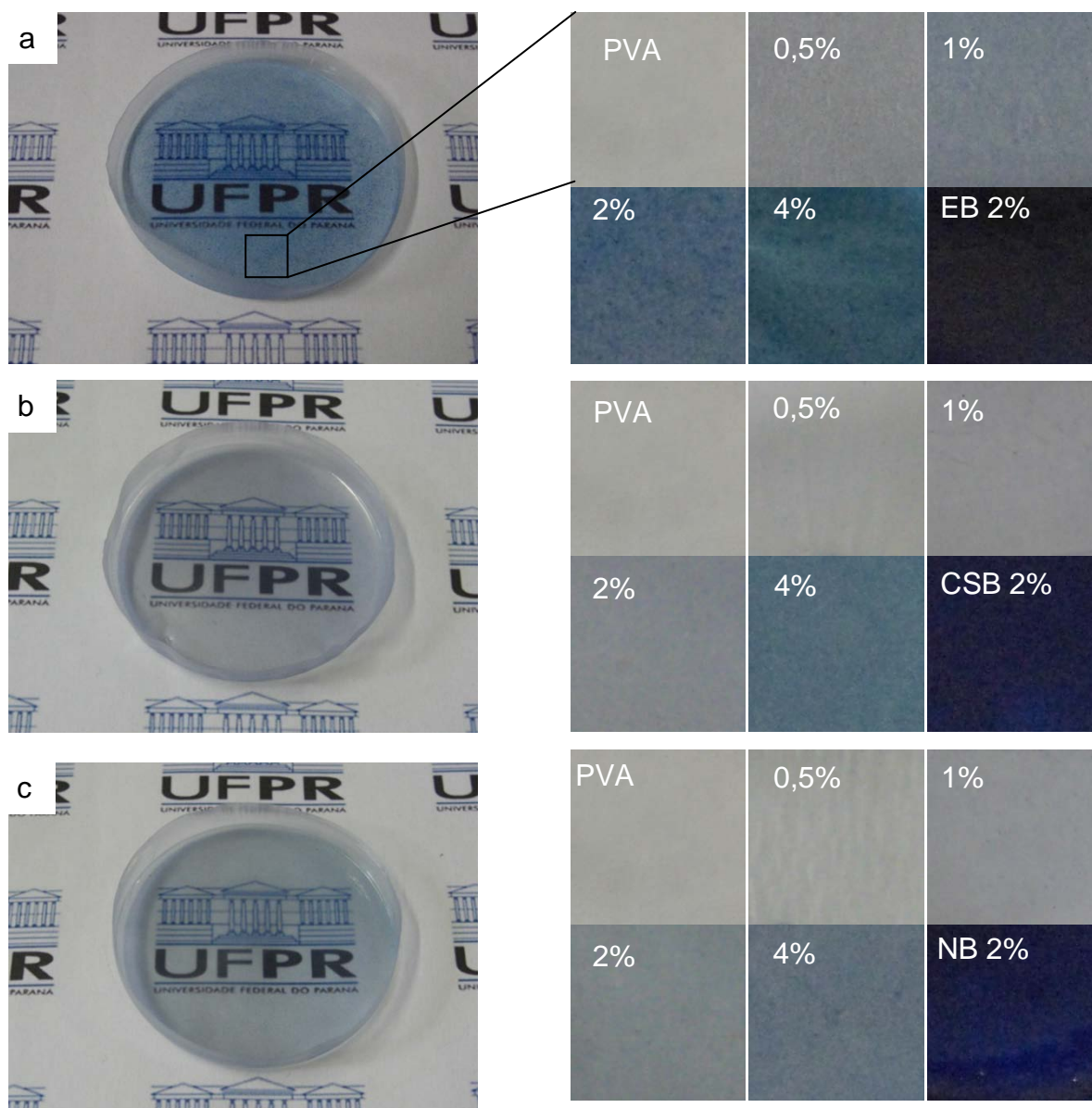


Figura 51: Filmes de PVA reforçados com os materiais híbridos, PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero.  $\varnothing = 6$  cm.



## 5.3.2.1 Difractometria de raios X

A Figura 52 apresenta os difratogramas de raios X para os nanocompósitos PVA:HSL/azuis.

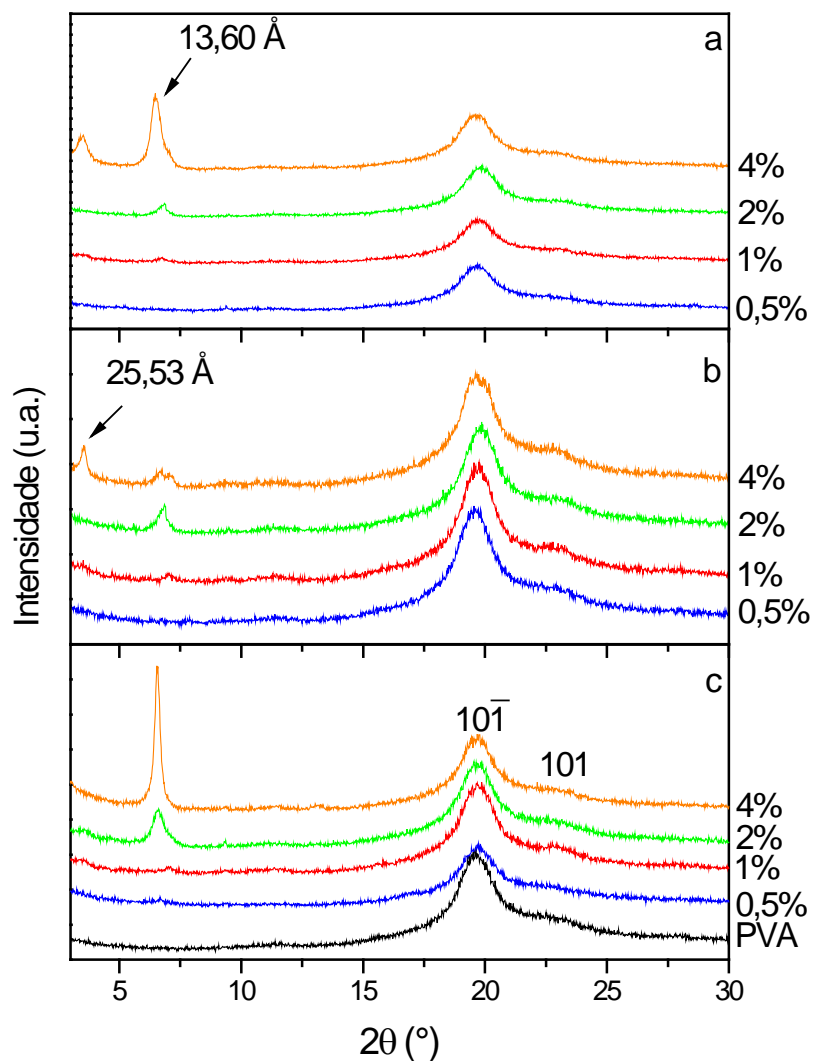


Figura 52: Difractogramas de raios X para os nanocompósitos a diferentes concentrações, onde PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c).

Mesmo após a confecção dos filmes, o PVA mantém certa organização estrutural que pode ser observada para todos os nanocompósitos através dos picos de difração em torno  $20$  e  $22,5^\circ$   $2\theta$  referentes às reflexões  $10\bar{1}$  e  $101$  do PVA <sup>[190]</sup>.

Para todos os conjuntos de filmes, observa-se que a partir da adição de 2% de carga no polímero, surge uma fase cristalina cujo pico de difração está localizado em  $6,64^\circ 2\theta$  o que corresponde a uma distância basal de  $13,60 \text{ \AA}$ , provavelmente devido à interação do PVA com as lamelas do hidroxissal, com a possível permeação deste no espaço interlamelar do hidroxissal. Em 4% de adição de carga nos difratogramas dos derivados do EB e CSB foi observado o surgimento de uma segunda fase em valores ainda mais baixos de  $2\theta$  correspondendo a uma distância basal de  $25,53 \text{ \AA}$ . Apesar de supostamente serem fases onde ocorreu a intercalação do PVA na estrutura do hidroxinitrato não são fases caracterizadas estruturalmente, e também não foram encontrados relatos parecidos na literatura.

### 5.3.2.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Como não foi obtido êxito na intercalação do corante na matriz de hidróxinitrato de zinco com corantes azuis, a Figura 53 apresenta uma baixa absorção na região do visível para a adição deste material no PVA. Ainda assim, como visto nas fotos da Figura 51, os filmes apresentam uma fraca, mas visível propriedade de cor, mais acentuada a 4% de adição de carga no material. Apesar das bandas na região do visível serem largas e mal definidas, observa-se um aumento na absorção do nanocompósito gerado entre o PVA e os HSL/azuis na região do ultravioleta.

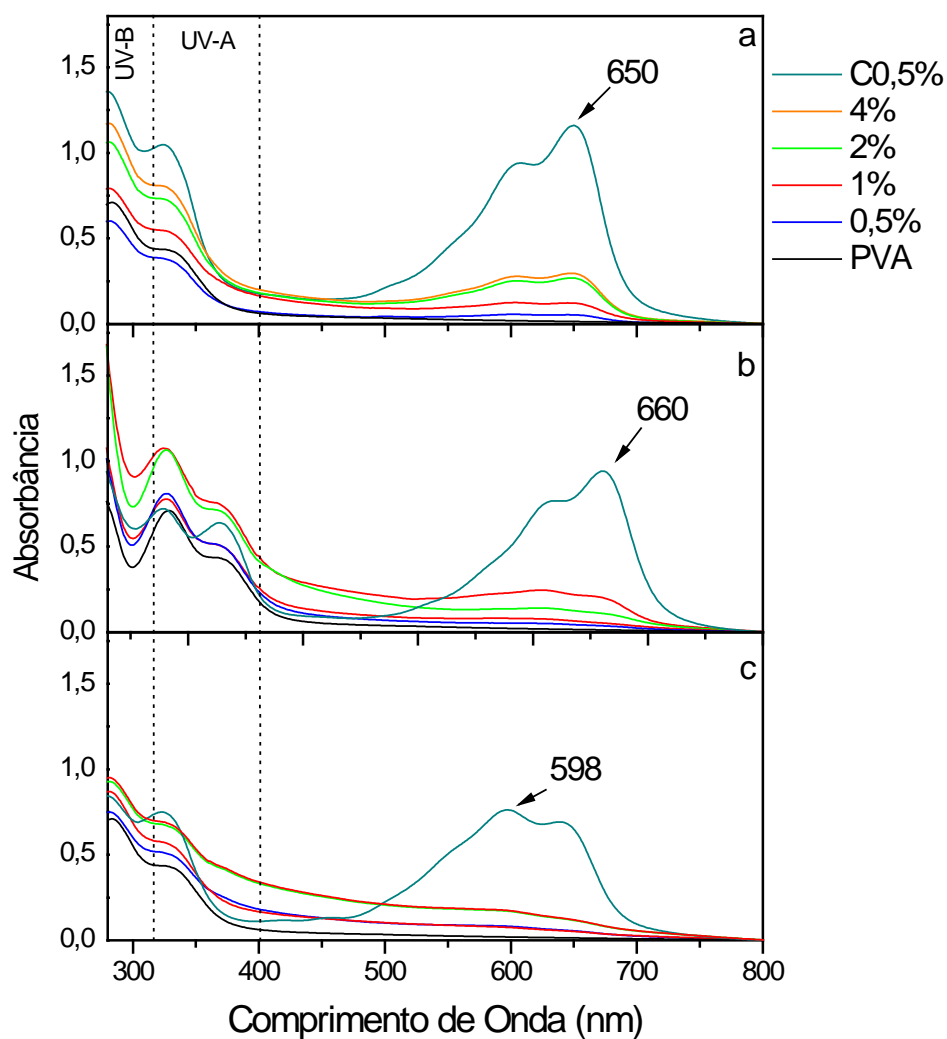


Figura 53: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos a diferentes concentrações de carga de reforço: PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). C0,5% indica a adição de 0,5% de corante ao PVA.

### 5.3.2.3 Ensaio Mecânico de tração

Os nanocompósitos obtidos foram submetidos a ensaios de tração, onde foram obtidas as curvas de tensão *versus* deformação para os nanocompósitos derivados dos materiais HSL/azul com o PVA. As curvas obtidas são apresentadas Figura 54, onde cada uma das curvas foi escolhida dentro o conjunto de corpos de prova analisados como sendo a curva mais representativa para o comportamento

médio em relação aos valores do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

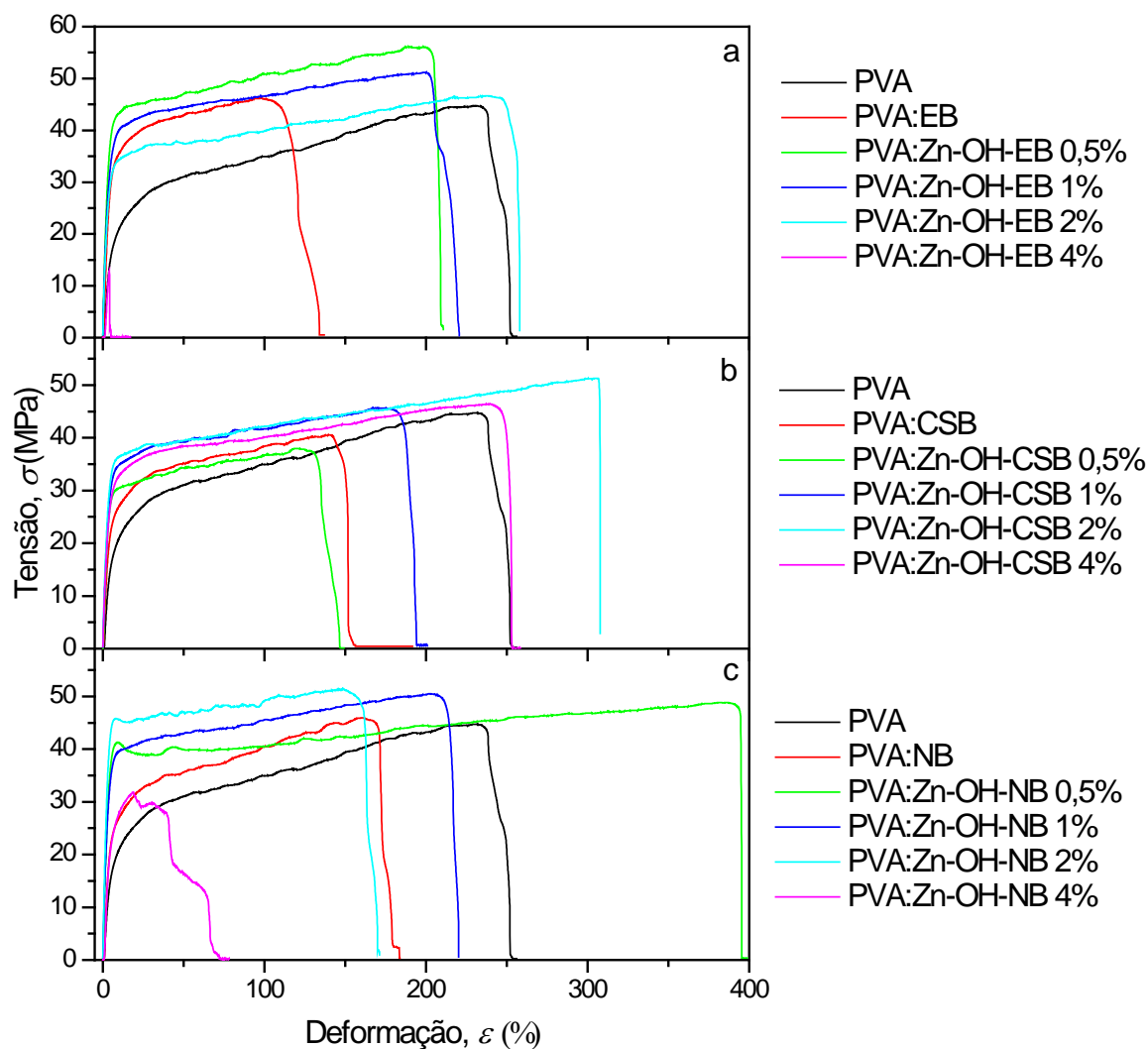
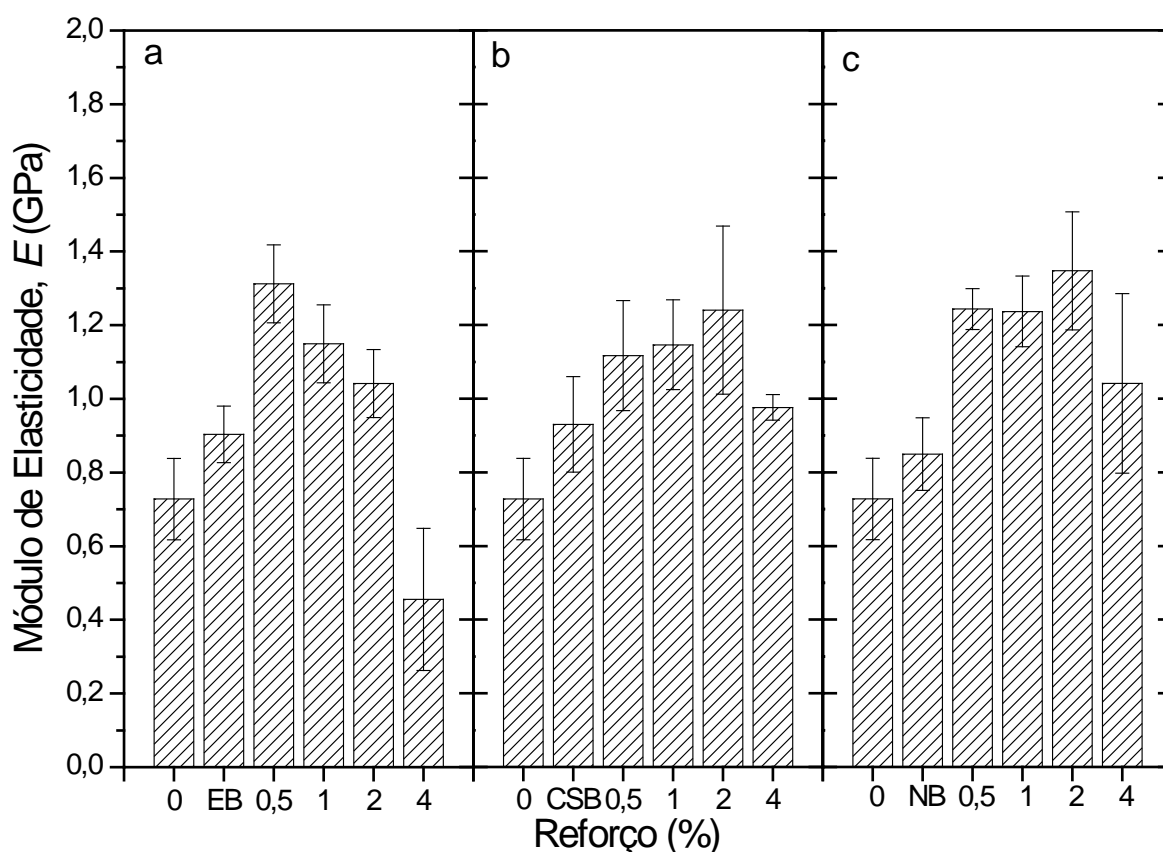


Figura 54: Curvas obtidas no ensaio de tração para os nanocompósitos PVA:HSL/azul.

A Figura 55 apresenta os gráficos relacionando módulo de elasticidade em relação ao percentual de reforço adicionado. Os resultados para os nanocompósitos mostram uma melhora no módulo de elasticidade dos filmes produzidos em relação ao PVA puro.



**Figura 55: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Para os nanocompósitos, PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.**

Foi verificado aumento no módulo de elasticidade do sistema, sendo que para as amostras acrescidas de 0,5% de Zn-OH-EB foi verificado um aumento de 79,5%, o que resultou em um aumento de  $0,73 \pm 0,11$  GPa (PVA puro) para  $1,31 \pm 0,11$  GPa. Para maiores teores, foi observado um decréscimo no valor do módulo de elasticidade.

Para os nanocompósitos derivados do Zn-OH-CSB, foram observados valores crescentes do módulo atingindo 1,24 GPa, correspondente à adição de 2% de carga. Mas com 4% o reforço não foi tão pronunciado, sendo apenas 32,9% de aumento no módulo em relação ao PVA puro.

Para o Zn-OH-NB praticamente é visto um platô entre 0,5 e 2%, onde o aumento mais pronunciado é visto para 2% de carga com um aumento de 83,6 % na

rigidez do filme polimérico. Os aumentos observados são resultado da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas corantes adsorvidas no hidroxissal e as cadeias do PVA.

A Figura 56 apresenta os limites de resistência a tração obtidos para os filmes PVA:HSL/azuis para diferentes teores de carga adicionados.

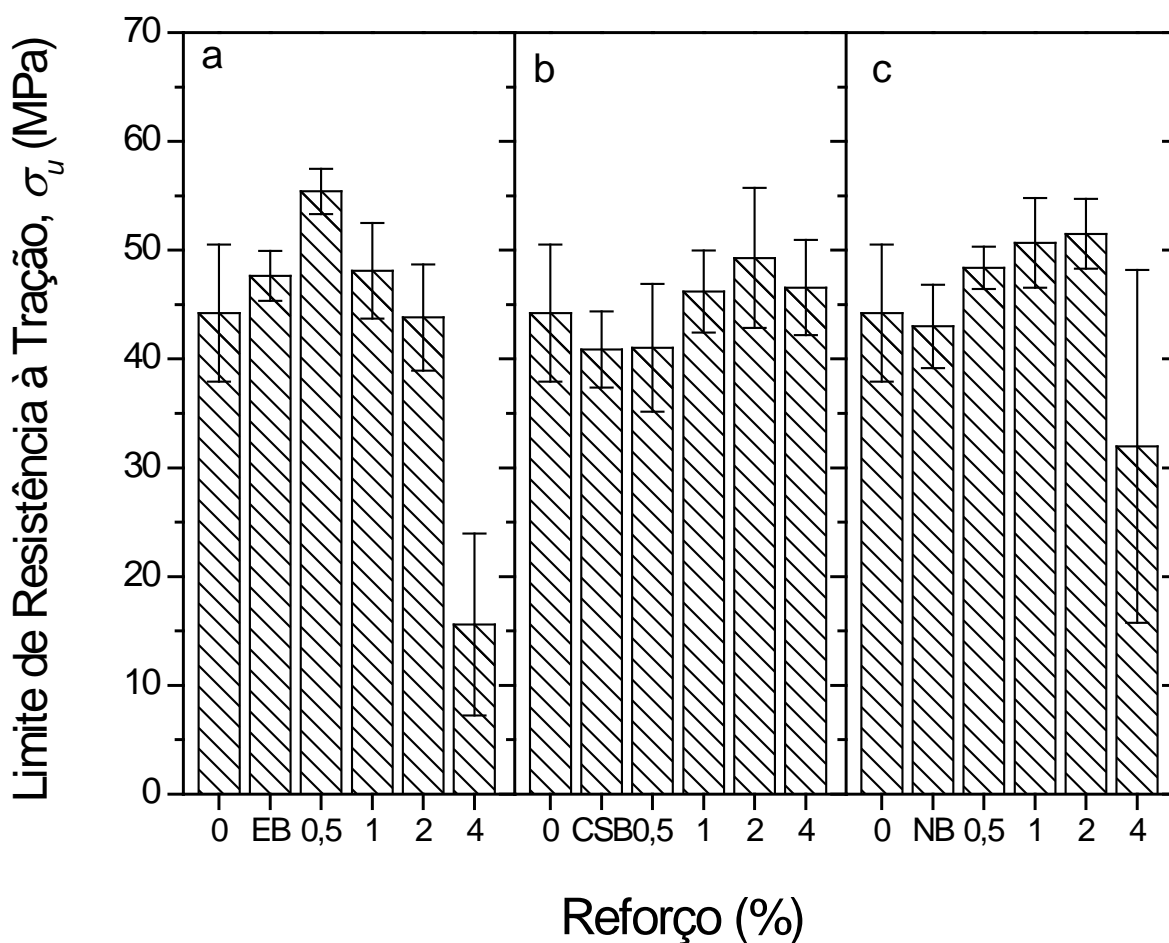


Figura 56: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios de tração. Para os nanocompósitos PVA:Zn-OH-EB (a), PVA:Zn-OH-CSB (b) e PVA:Zn-OH-NB (c). As siglas EB, CSB e NB nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Foi observado comportamento similar ao do módulo de elasticidade, ou seja, para o PVA:Zn-OH-EB o máximo de resistência à tração foi observado com 0,5% de carga e para o PVA:Zn-OH-CSB e o PVA:Zn-OH-NB o máximo ocorreu em 2% de carga, resultando em valores da ordem de  $55,40 \pm 2,07$ ,  $49,28 \pm 6,45$  e

51,50±3,20 GPa para os derivados do EB, CSB e NB, respectivamente, com um aumento percentual de 25,3%, 11,4% e 16,5%.

A Tabela 24 apresenta os valores compilados dos gráficos comparativos do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração.

**Tabela 24: Módulos de elasticidade ( $E$ ) e os limites de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de aumento obtido em relação ao PVA puro.**

| Carga (%) | PVA:Zn-OH-EB     |       | PVA:Zn-OH-CSB    |      | PVA:Zn-OH-NB     |       |
|-----------|------------------|-------|------------------|------|------------------|-------|
|           | $E$ (GPa)        | %     | $E$ (GPa)        | %    | $E$ (GPa)        | %     |
| 0         | 0,73±0,11        | ---   | 0,73±0,11        | ---  | 0,73±0,11        | ---   |
| C*        | 0,90±0,07        | 23,3  | 0,93±0,13        | 27,4 | 0,85±0,09        | 16,4  |
| 0,5       | 1,31±0,11        | 79,5  | 1,12±0,15        | 53,4 | 1,24±0,05        | 69,9  |
| 1         | 1,15±0,11        | 57,5  | 1,15±0,12        | 57,5 | 1,24±0,09        | 69,9  |
| 2         | 1,04±0,09        | 42,5  | 1,24±0,23        | 69,9 | 1,34±0,16        | 83,6  |
| 4         | 0,45±0,19        | -38,4 | 0,97±0,03        | 32,9 | 1,04±0,24        | 42,5  |
|           | $\sigma_u$ (MPa) | %     | $\sigma_u$ (MPa) | %    | $\sigma_u$ (MPa) | %     |
| 0         | 44,22±6,29       | ---   | 44,22±6,29       | ---  | 44,22±6,29       | ---   |
| C*        | 47,63±2,29       | 7,7   | 40,85±3,50       | -7,6 | 42,99±3,81       | -2,8  |
| 0,5       | 55,40±2,07       | 25,3  | 41,02±5,88       | -7,2 | 48,37±1,93       | 9,4   |
| 1         | 48,08±4,39       | 8,7   | 46,19±3,78       | 4,5  | 50,67±4,13       | 14,6  |
| 2         | 43,81±4,87       | -0,9  | 49,28±6,45       | 11,4 | 51,50±3,20       | 16,5  |
| 4         | 15,58±8,35       | -64,8 | 46,56±4,37       | 5,3  | 31,96±1,62       | -27,7 |

(\*) "C" indica a adição de 2% do corante correspondente ao PVA.

### 5.3.3 Conclusões parciais

Nesta parte do trabalho foi observado que as moléculas corantes azuis estudadas nesta tese não são passíveis de serem intercaladas no hidroxinitrato de zinco, este impedimento provavelmente vem de encontro a grande estrutura das moléculas e também as suas quatro cargas negativas, o que dificulta o posicionamento de tais moléculas no espaço interlamelar do hidroxissal. Um baixo teor de corante no hidroxissal foi observada na espectroscopia de infravermelho onde os espectros dos materiais após a reação permanecem sem alteração em

relação ao espectro do hidroxinitrato puro, e também nas análises térmicas foi estimado o baixo teor de matéria orgânica.

Apesar do insucesso no processo de intercalação, as moléculas corantes serviram como um compatibilizante entre as lamelas do hidroxissal e as cadeias do PVA, uma vez que não foi obtido êxito no preparo de filmes de PVA adicionados somente de hidroxinitrato de zinco em ensaios preliminares. Entretanto, esses materiais quando adicionados ao PVA fizeram com que ocorresse o aumento no módulo de elasticidade e nos limites de resistência à tração em alguns casos.

#### 5.4 HIDROXINITRATO DE ZINCO INTERCALADO COM ÂNIONS CORANTES ALARANJADOS

##### 5.4.1 Caracterização dos compostos de intercalação

###### 5.4.1.1 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X para os híbridos obtidos após a reação entre o hidroxinitrato de zinco e os corantes alaranjados são apresentados na Figura 57.

O difratograma de raios X do hidroxinitrato de zinco (Figura 57C) mostra que a matriz lamelar tem uma boa cristalinidade e possui um espaçamento basal de 9,78 Å, conforme observado em outros trabalhos na literatura <sup>[193,194]</sup>. Após a reação de troca iônica com o ânion derivado do corante alaranjado G (Figura 57A), a matriz (Zn-OH-NO<sub>3</sub>) sofreu uma expansão de seu espaçamento basal de 9,78 Å para 17,81 Å. Esta expansão é caracterizada pelo pico de reflexão em 5,01° 2θ, indicando que a molécula de corante se alojou no espaço interlamelar da matriz de hidroxinitrato de



zinco. O Zn-OH-AG formado possui uma alta cristalinidade e não possui contaminações cristalinas quando comparado com o difratograma do corante puro.

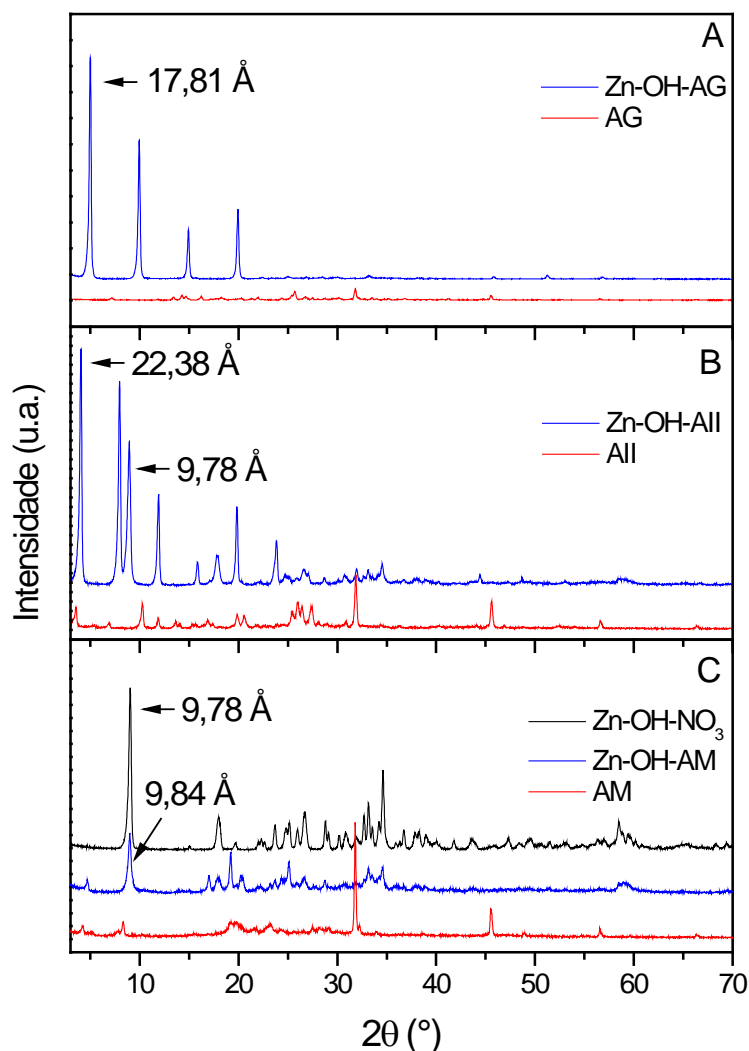


Figura 57: Difratogramas de raios X para os compostos de intercalação e seus respectivos corantes, onde (A) Zn-OH-AG, AG, (B) Zn-OH-AII, AII e (C) Zn-OH-AM, AM. O difratograma de raios X para o Zn-OH-NO<sub>3</sub> é mostrado no quadro (C).

Já o padrão de difração da fase Zn-OH-AII (Figura 57B), resultante da reação de troca iônica entre o corante alaranjado II e o Zn-OH-NO<sub>3</sub>, apresenta uma intercalação incompleta uma vez que o difratograma do híbrido Zn-OH-AII possui um pico em  $4,02^\circ 2\theta$ , que corresponde a uma fase com distância basal de  $22,38 \text{ \AA}$ . Em  $9,04^\circ 2\theta$  observa-se o pico da distância basal da matriz Zn-OH-NO<sub>3</sub> que é o mesmo observado no difratograma (Figura 57C), com uma distância basal de  $9,78 \text{ \AA}$ .

Quando foi comprovado que a reação não havia se processado por completo em 5 dias, esta foi prolongada por mais 5 dias (difratograma não apresentado), porém ainda não apresentou diferença significativa, e a reação não avançou mais de 56,9% em seu índice aparente de intercalação (li) (Eq.12). O experimento sugere que há uma forte interação entre o alaranjado II e as lamelas do hidroxinitrato já nas bordas dos cristais, impedindo assim uma migração eficiente das outras moléculas ainda livres no meio reacional para o interior do espaço interlamelar da matriz.

O híbrido resultante da troca iônica do Zn-OH-NO<sub>3</sub> com o AM (Figura 57C) aparentemente não denota intercalação, mas o material formado apresenta alguns picos que não correspondem nem ao corante puro nem à matriz lamelar. Após a reação, pode-se observar que o pico basal do material está situado em 8,98° 2θ correspondendo a uma distância basal de 9,84 Å enquanto que para o Zn-OH-NO<sub>3</sub> o pico basal é situado em 9,04° 2θ que corresponde à distância basal de 9,78 Å. Apesar da pequena diferença da distância interlamelar, ela é compatível com o que foi reportado por Laguna e colaboradores <sup>[192]</sup> para a intercalação do alaranjado de metila em uma fase HDL Mg/Al, onde a molécula de alaranjado de metila intercalou paralela entre as lamelas da matriz inorgânica. Um pequeno pico correspondente a uma distância basal de 18,80 Å aparece em 4,69° 2θ o que poderia indicar um princípio de intercalação do alaranjado de metila em outra conformação que não seja posicionada paralela às lamelas do Zn-OH-NO<sub>3</sub>.

Na Figura 58 é apresentada uma representação esquemática para as moléculas dos corantes alaranjados intercalados no espaço interlamelar do hidroxissal. As estruturas dos corantes foram otimizadas através do método semi-empírico com parametrização PM3 <sup>[14]</sup>. O tamanho calculado das moléculas é compatível com as proposições da Figura 58, onde foram encontrados 7,79 e

12,59 Å para as moléculas de AG e All perpendicular às lamelas e 2,49 Å para as moléculas de AM paralelas às lamelas, valor este que é compatível com o tamanho do ânion nitrato calculado pelo mesmo método (2,20 Å).

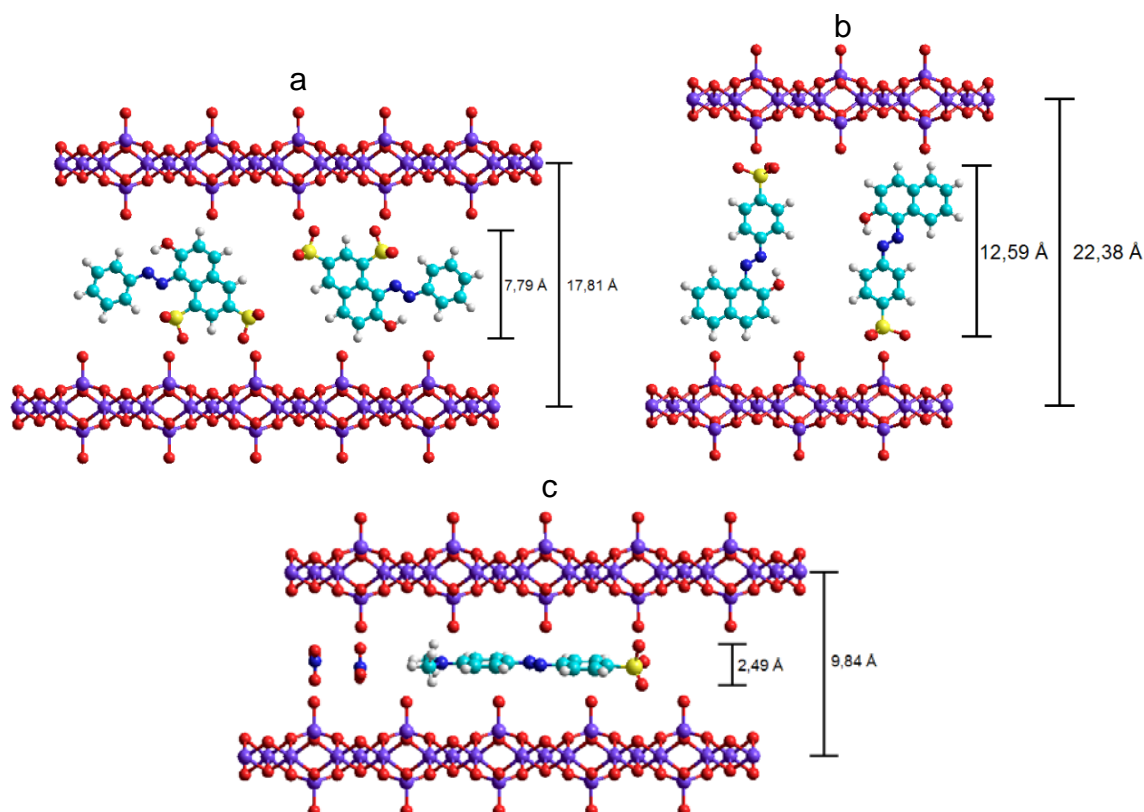


Figura 58: Esquema da intercalação das moléculas corantes alaranjadas, para Zn-OH-AG (a), Zn-OH-All (b) e Zn-OH-AM (c) <sup>[12-14]</sup>.

#### 5.4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 59 apresenta os espectros de infravermelho para os compostos de intercalação derivados dos corantes alaranjados com o hidroxinitrato de zinco e para os corantes puros.

O espectro de FTIR do hidroxinitrato de zinco (Figura 59g) apresenta em 1383 cm<sup>-1</sup> uma banda característica de íons nitrato que estão alojados no espaço

interlamelar do hidroxinitrato de zinco. Abaixo de  $1010\text{ cm}^{-1}$  há várias vibrações referentes à rede da matriz e em  $3577\text{ cm}^{-1}$  um pico referente às vibrações de estiramento das hidroxilas da matriz. A banda em  $3474\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $1630\text{ cm}^{-1}$  são referentes às vibrações de estiramento e deformação angular do agrupamento O-H de moléculas de água presente no material, respectivamente <sup>[195]</sup>.

Quando se observa o espectro do material Zn-OH-AG (Figura 59b), observa-se uma grande contribuição dos picos do alaranjado G. A característica mais marcante no material híbrido é o desaparecimento da banda de  $\text{NO}_3^-$  em  $1383\text{ cm}^{-1}$  sugerindo que a troca iônica dos íons nitrato pelo corante alaranjado G foi completa ou próxima dos 100%. Outro indício da interação do corante com o Zn-OH- $\text{NO}_3$  é o pico de estiramento da hidroxila da matriz em  $3577\text{ cm}^{-1}$  e que não existe mais no espectro do Zn-OH-AG indicando que o corante interage com as hidroxilas da superfície da lamela da matriz modificando o modo vibracional dessas hidroxilas. No espectro do Zn-OH-AG ocorrem picos em  $1031$  e  $1178\text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações simétricas e anti-simétricas do grupo sulfonato ( $-\text{SO}_3$ ) do alaranjado G, enquanto no corante puro (Figura 59a) estas vibrações aparecem em  $1033$  e  $1201\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento para baixas frequências após a intercalação pode ser explicado pelo enfraquecimento da ligação S=O devido à existência de uma interação eletrostática dos grupos sulfonatos do corante com as lamelas da matriz <sup>[105,192]</sup>.

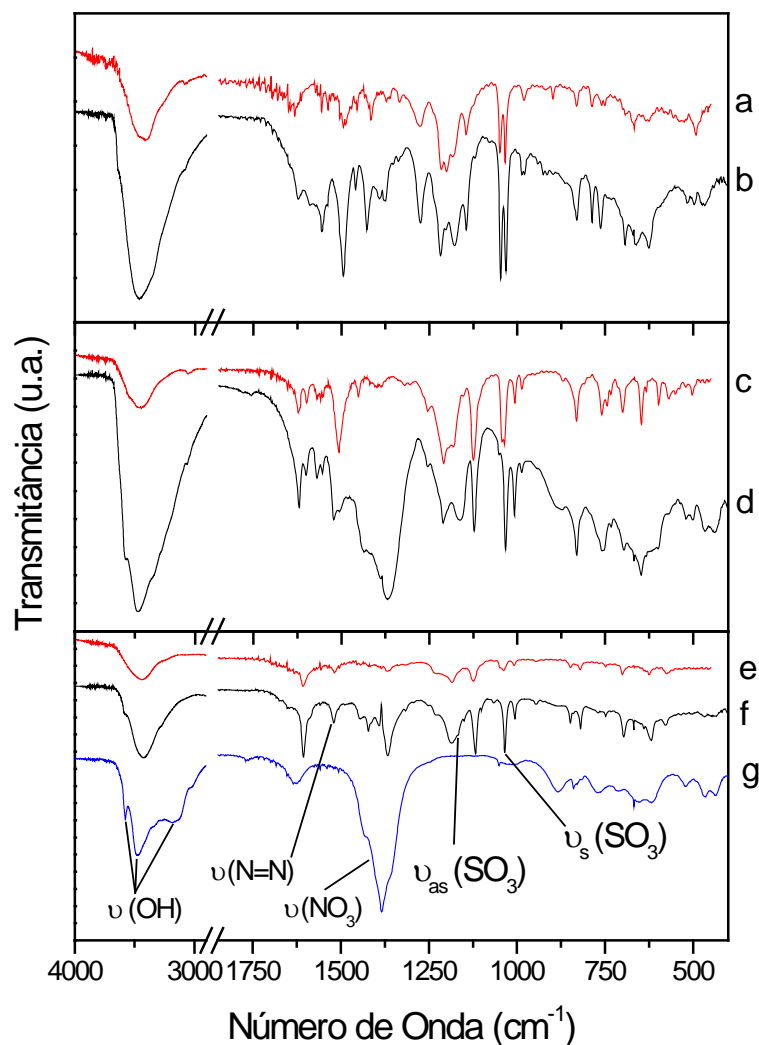


Figura 59: Espectros de infravermelho para os compostos de intercalação derivados do HSL e os corantes alaranjados estudados: AG (a), Zn-OH-AG (b), AII (c), Zn-OH-AII (d), AM (e), Zn-OH-AM (f) e Zn-OH-NO<sub>3</sub> (g).

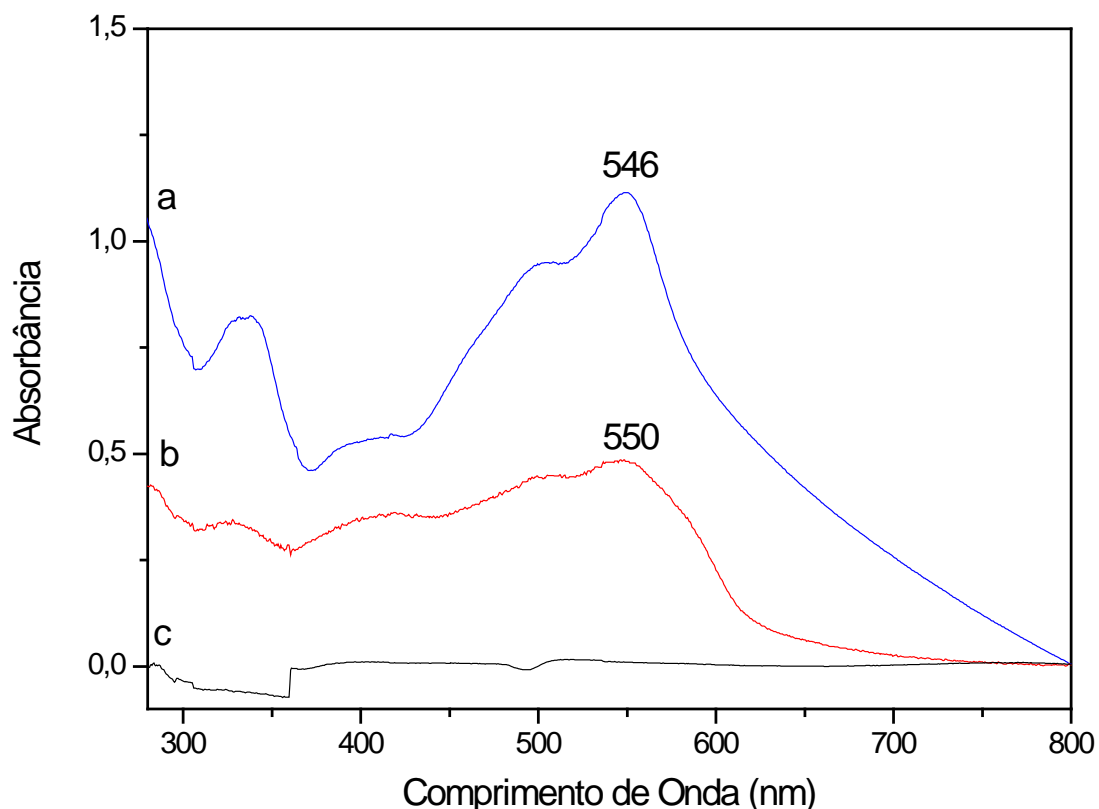
No espectro de infravermelho do Zn-OH-AII (Figura 59d), a característica mais marcante é a presença de uma banda intensa relativa ao estiramento dos ânions nitrato em  $1369\text{ cm}^{-1}$ , o que é esperado uma vez que a difratometria de raios X mostrou que a reação não havia se processado completamente e o material ainda apresentava regiões na sua estrutura cristalina em que o espaçamento basal correspondia ao espaçamento do hidroxissal intercalado com os ânions nitrato. Os picos de vibração simétrica e assimétrica para o alaranjado II são observados em

1036 e 1181  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, e após a intercalação as vibrações assumiram os valores de 1032 e 1162  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica uma interação entre as moléculas de All e as hidroxilas da lamela do hidroxissal. Entretanto, as ligações N-N e C-S situadas em 1506 e 1123  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, não sofreram alteração em seus modos vibracionais. A inserção da molécula de alaranjado II e a sua interação através de ligações hidrogênio com as hidroxilas da superfície das lamelas do hidroxissal é visível também na redução da intensidade e definição do pico em 3574  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento das hidroxilas livres, pois após a interação com o alaranjado II não possuem mais o mesmo grau de liberdade vibracional <sup>[165,192]</sup>.

No Zn-OH-AM, a interação entre o corante e as lamelas é visto pelo deslocamento do pico de vibração assimétrica e simétrica para as ligações do grupo sulfonato ( $\text{SO}_3$ ), que para o corante puro aparecem em 1185 e 1038  $\text{cm}^{-1}$  e para o material híbrido em 1168 e 1035  $\text{cm}^{-1}$ . O mesmo efeito na redução da intensidade do pico de hidroxila livre em 3574  $\text{cm}^{-1}$  é observado, indicando que ao menos parte dessas hidroxilas está tendo seu modo vibracional afetado pela presença do alaranjado de metila. Os modos vibracionais para o grupo azo é observado em 1519  $\text{cm}^{-1}$  sem deslocamento no corante puro e em 1118  $\text{cm}^{-1}$  a mesma situação é observada para o estiramento C-S <sup>[196]</sup>. Outra indicação de intercalação do alaranjado de metila é a diminuição na intensidade do pico do estiramento dos ânions nitrato em 1367  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que parte destes foram trocados pelo corante.

### 5.4.1.3 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

A Figura 60 apresenta os espectros do composto de intercalação obtido da intercalação do corante AG no Zn-OH-NO<sub>3</sub>.



**Figura 60:** Espectros de UV-Vis em emulsão de glicerol para Zn-OH-AG (a), AG (b) e Zn-OH-NO<sub>3</sub> (c).

Na Figura 60, observa-se que o perfil do espectro do composto de intercalação gerado a partir da reação entre o Zn-OH-NO<sub>3</sub> e o AG (Figura 60a) é muito parecido com o do corante alaranjado G puro (Figura 60b). Como o espectro do corante puro não está bem resolvido, com uma larga banda na região de 550 nm, não foi possível inferir se ocorre um deslocamento hipsocrômico considerável no composto intercalado, que apresentou seu máximo de absorção em 546,5 nm. Este

comportamento foi diferente do observado para os compostos de intercalação entre os HDL's com corantes azuis da Figura 18, onde o deslocamento observado era de mais de 10 nm, o que poderia indicar uma preferência das moléculas corantes por uma agregação face-a-face no espaço interlamelar. O espectro do hidroxinitrato puro (Figura 60c) não apresenta absorção na região do UV-vis, o que comprova que o material Zn-OH-AG é diferente do material de partida, mostrando assim a interação entre o corante e o hidroxinitrato de zinco. O ombro observado na região de 505 nm na banda de absorção máxima dos materiais analisados é referente ao outro tautômero do corante.

#### 5.4.1.4 Análise térmica

A Figura 61 apresenta as curvas de TG/DTA para o hidroxinitrato puro (a), e para a fase Zn-OH-AG (b), Zn-OH-AII (c) e Zn-OH-AM (d). O hidroxinitrato de zinco possui um pico endotérmico em 109°C relativo à perda de água adsorvida e estrutural e outro em torno de 183°C relativo à desidroxilação da matriz do hidroxissal (cerca de 12% de perda de massa). Em 294°C observamos um pico fino exotérmico atribuído à decomposição dos ânions nitrato presente na estrutura o que corresponde a uma perda de massa da ordem de 26,5%. Nas curvas de TGA/DTA do material híbrido Zn-OH-AG (Figura 61b) observa-se um pico exotérmico largo centrado em 425°C relativo à queima da matéria orgânica intercalada no material (cerca de 36% de perda de massa). A curva de DTA não é muito bem resolvida mas até 200°C observa-se a perda de água de hidratação e estrutural e também o início do processo de desidroxilação da matriz, sendo que ao término do processo de queima do material foi registrada uma perda de massa de 49,35% em massa.



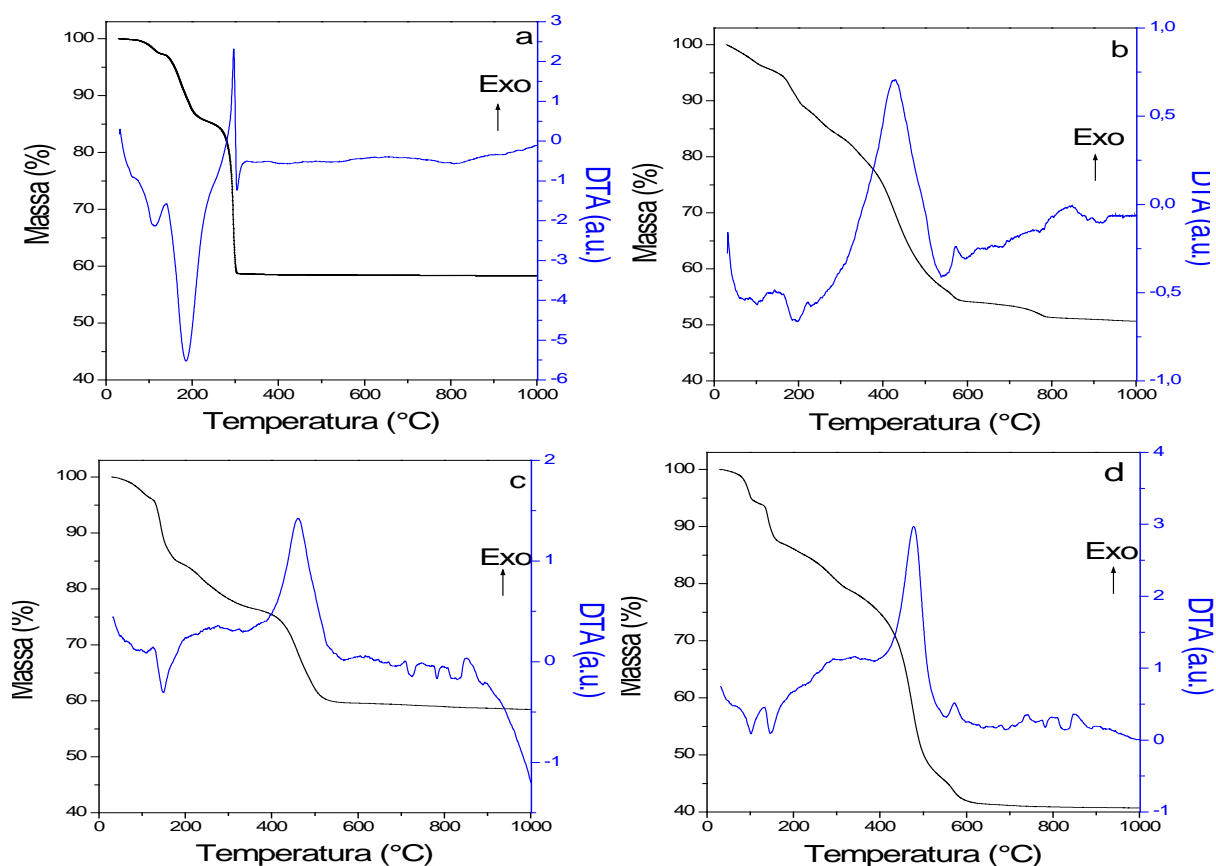


Figura 61: Curvas de TGA/DTA para Zn-OH-NO<sub>3</sub> (a), Zn-OH-AG (b), Zn-OH-AlI (c) e Zn-OH-AM (d).

Para o material resultante da reação entre o Zn-OH-NO<sub>3</sub> e o AlI observa-se a eliminação de 4,55% de água presente no material. Um pico endotérmico bem definido é observado em 148°C devido à eliminação das moléculas de água estrutural e em 460 um largo pico exotérmico que é relativo à combustão do corante presente no material. A perda de massa total desse sistema foi de 41,55%.

Para o resultado da reação entre o Zn-OH-NO<sub>3</sub> e o AM (Figura 61d), observa-se dois picos endotérmicos, o primeiro em 93°C relativo a uma perda de água (4,55%) e o segundo centrado em 148°C relativo à eliminação de água estrutural da matriz. Em 476°C existe um largo pico exotérmico relativo à queima da matéria orgânica do material. Ao término dos processos térmicos, foi observada uma perda de massa de 59,08%.

A partir das curvas de TG/DTA, foi possível obter uma estimativa aproximada da quantidade de corante intercalado e também do nível de hidratação do hidroxinitrato puro e após a intercalação com o corante, obtendo-se assim as seguintes estequiometrias:  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 5,62H_2O$  para o hidroxinitrato de zinco puro e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{0,75}(AG)_{0,625} \cdot 2,24H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,7}(All)_{0,3} \cdot 2,20H_2O$  para o hidroxissal após as intercalações. A estequiometria do Zn-OH-NO<sub>3</sub> puro mostra-se condizente, apesar do excesso de água presente no material, enquanto o material híbrido Zn-OH-AG apresenta cerca de 63% de corante entre os ânions presentes no espaço interlamelar do composto final e o Zn-OH-All apresenta cerca de 15% de corante intercalado na matriz do hidroxissal.

Para o derivado do Zn-OH-AM foi observado pela difratometria de raios X que não haveria ocorrido a intercalação do corante na matriz do Zn-OH-NO<sub>3</sub>. Se este fato fosse verdadeiro, seria esperado um perfil de decomposição mais próximo ao da matriz com uma perda de massa em torno de 40% e não 59,08% como observado. Isto indica que o material possui mais corante do que aquele que está simplesmente adsorvido na superfície do hidroxissal, o que era inesperado uma vez que o material foi lavado até a transparência da solução de lavagem, portanto não deveria apresentar uma grande quantidade de corante livre junto ao hidroxissal. Mas ao se analisar o espectro de infravermelho para este híbrido observa-se a considerável redução de intensidade no pico relativo aos modos vibracionais dos ânions nitrato intercalados e também o desaparecimento dos modos vibracionais livres dos estiramentos O-H o que indica a diminuição dos nitratos e da interação das hidroxilas interlamelares com outro hospede além do nitrato. Assim, a estequiometria proposta  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{0,55}(AM)_{1,45} \cdot 5,25H_2O$  torna-se condizente com o observado nas análises térmicas, de espectroscopia no infravermelho e também com o

difratograma de raios X, de acordo com o observado no trabalho de Laguna e colaboradores para o HDL [179].

#### 5.4.2 Nanocompósitos derivados de Poli(álcool vinílico) (PVA)

Os filmes de PVA estudados nesta parte do trabalho, apresentados na Figura 62, apresentaram uma boa homogeneidade quanto à dispersão do material na matriz polimérica.

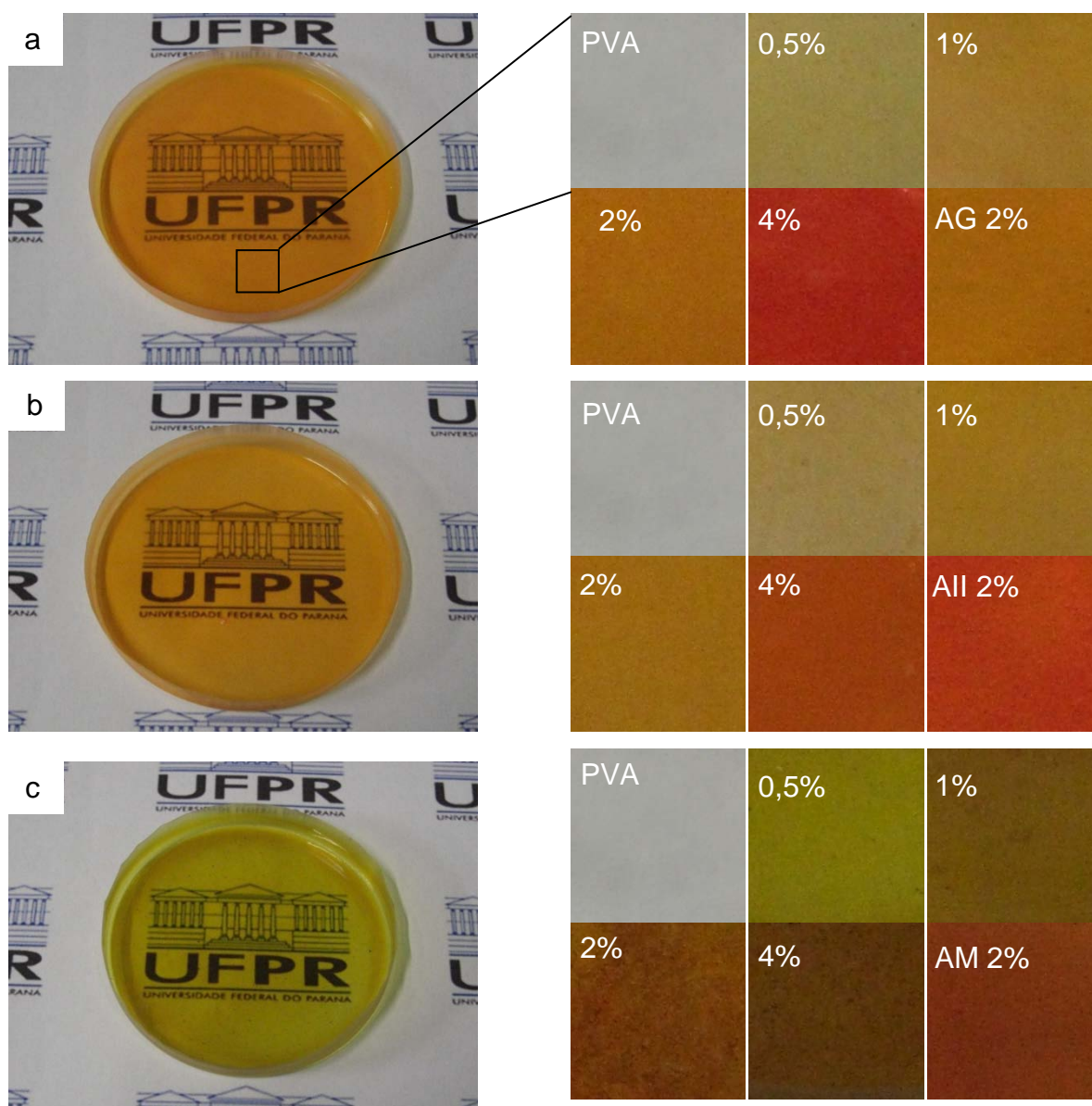


Figura 62: Filmes de PVA reforçados com os materiais híbridos, PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c) e um aumento da área selecionada para as diferentes concentrações de carga no polímero.  $\varnothing = 6$  cm.

#### 5.4.2.1 Difractometria de raios X

Os filmes foram analisados com a técnica de difração de raios X para observar a eventual formação ou verificação de formas cristalinas. Os difratogramas de raios X para os nanocompósitos PVA:HSL/alaranjado em concentrações variadas são apresentados na Figura 63.

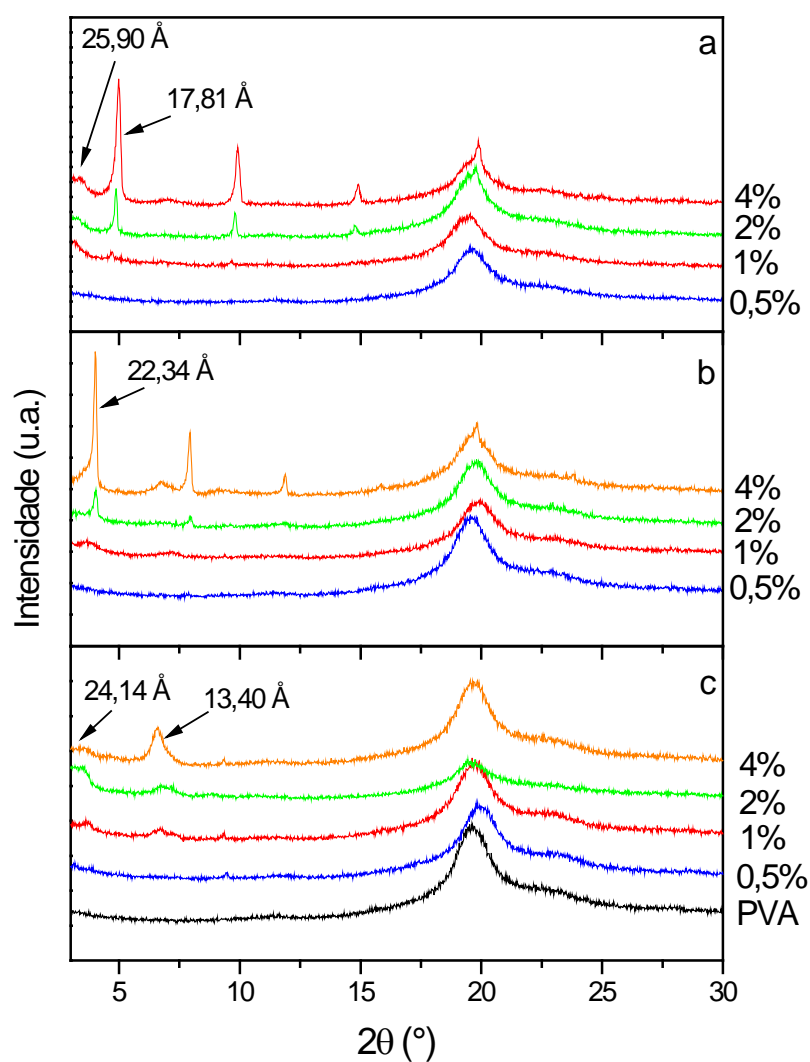


Figura 63: Difratomogramas de raios X para os nanocompósitos em diferentes concentrações, onde PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c).

Nos difratogramas é possível observar além dos largos picos de difração do PVA em torno de  $20^\circ 2\theta$ , o aparecimento de uma considerável fase cristalina a partir da adição de 2% de carga de reforço.

Observa-se também para nanocompósitos derivados do Zn-OH-AG (Figura 63a) uma fase de alta cristalinidade com um espaçamento basal de 17,81 Å, compatível com o corante alaranjado G intercalado no hidroxissal. Para o nanocompósito de 4% de carga é possível observar que o filme é um pouco opaco em relação aos demais filmes produzidos, indicando assim a formação de pequenos aglomerados do Zn-OH-AG no meio polimérico. Uma fase com uma distância basal de 25,90 Å foi observada, o que pode indicar uma expansão provocada pela interação entre as cadeias poliméricas e o Zn-OH-AG.

Na Figura 63b para os nanocompósitos derivados do Zn-OH-AII, é observada picos referentes as difrações basais da fase Zn-OH-AII caracterizada pela distância basal de 22,38 Å. Desta forma, seria esperado um pico basal referente à fase Zn-OH-NO<sub>3</sub> em torno de  $9^\circ 2\theta$  uma vez que não ocorreu uma completa reação de troca iônica entre a matriz e o corante, mesmo porque havia uma considerável quantidade desta fase no composto final. Mas, ao contrário do esperado, não foram observados picos referentes a esta fase, nem nos difratogramas com maior concentração de carga. Por outro lado na região de  $6,6^\circ 2\theta$  é observado o início de uma nova fase, que provavelmente contém o polímero intercalado com uma distância basal de 13,40 Å.

Para os difratogramas apresentados na Figura 63c, referentes à fase Zn-OH-AM com 4% de carga, observa-se o mesmo pico com uma distância basal de 13,40 Å observado para o caso do Zn-OH-AII, e em menor grau de intensidade nos difratogramas com 1 e 2% de carga são observados indícios de uma fase que

compreende uma distância basal de 24,14 Å, compatível com a intercalação de moléculas de alaranjado de metila na posição perpendicular às lamelas do hidroxissal.

#### 5.4.2.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os filmes são apresentados na Figura 64. O espectro obtido para o PVA:Zn-OH-AG (Figura 64a) mostra que o perfil do espectro para o composto de intercalação adicionado no PVA apresenta um deslocamento de 48 nm para o azul em relação ao Zn-OH-AG (551 nm). Quando inseridos no polímero foram observadas as bandas em 503 e 481 nm, relativas aos tautômeros hidrazona e azo do corante, respectivamente. Essas bandas são observadas nas mesmas posições no espectro do corante puro adicionado ao PVA, o que indica a interação entre a matriz polimérica e os corantes ligados às lamelas do HSL.

Para os espectros apresentados na Figura 64b, relativos aos nanocompósitos derivados do Zn-OH-All, há um máximo de absorção no visível em 488 nm, valor próximo ao observado para o híbrido isolado da matriz de PVA (490 nm). Apesar de não ter sido observado um deslocamento efetivo em relação ao material isolado, houve uma boa dispersão do Zn-OH-All no material polimérico. Fato este observado nos difratogramas de raios X e por imagem visual dos filmes.

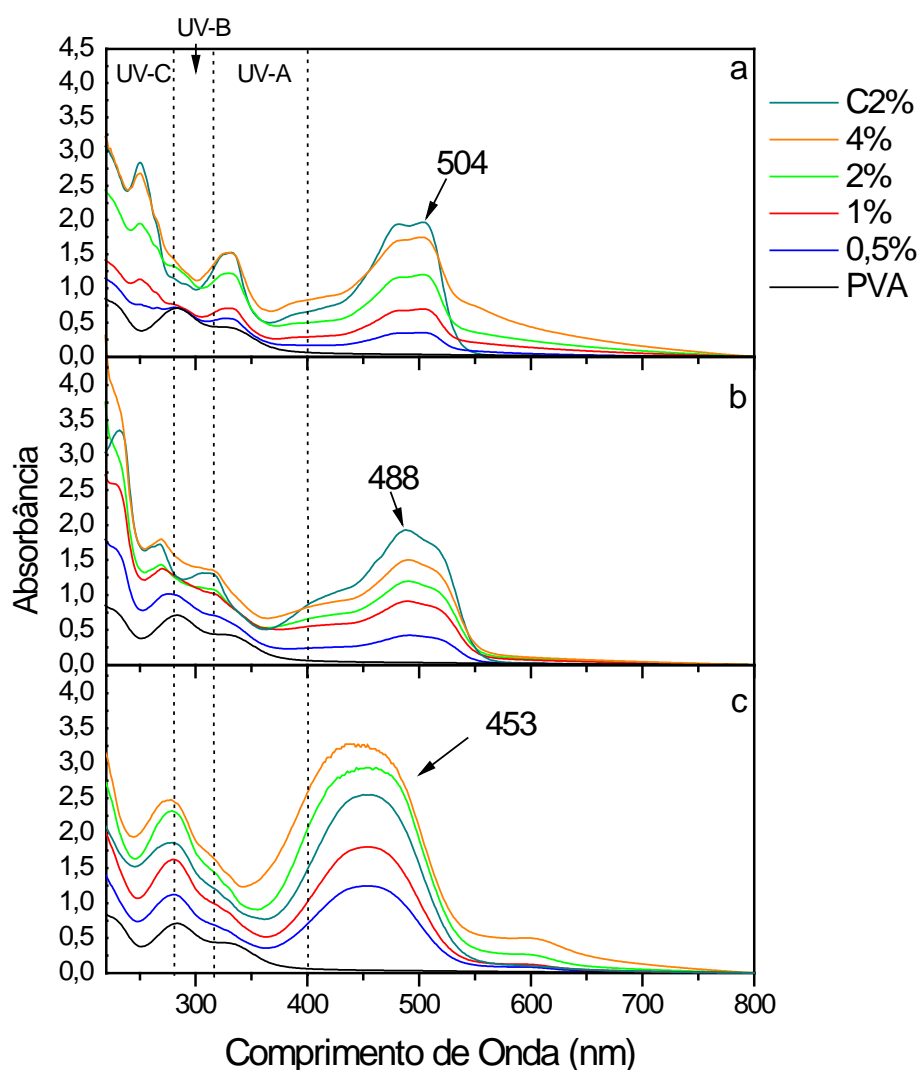


Figura 64: Espectros de UV-Vis para os nanocompósitos com diferentes teores de carga de reforço: PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-AII (b) e PVA:Zn-OH-AM (c). C2% indica a adição de 2% de corante ao PVA.

Para o PVA:Zn-OH-AM observa-se em 453 nm uma banda de absorção larga relativa corante no filme e também um ombro é observado na região de 600 nm responsável pela coloração esverdeada dos filmes contendo o alaranjado de metila. Diferentemente do nanocompósitos PVA:Zn-OH-AM que apresentaram uma banda larga na região do visível, para o PVA:Zn-OH-AM é observado que as bandas do corante na região do visível são similares ao do corante puro. Este fato pode indicar que as moléculas de AM que estavam previamente intercaladas no

hidroxissal tenham sido trocadas pelo polímero, surgindo então o pico em  $6,6^\circ 2\theta$  nos difratogramas de raios X analisados na seção 5.4.2.1.

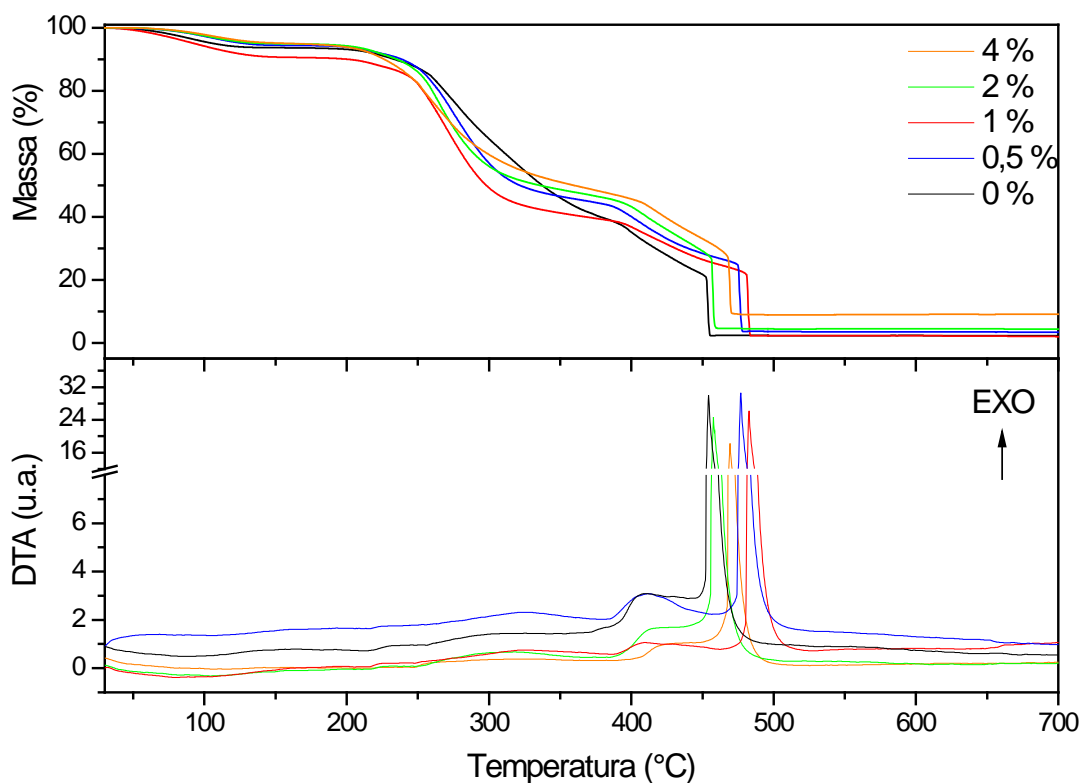
Na região do ultravioleta, observam-se bandas em 251 e 330 nm para o Zn-OH-AG, em 232, 268 nm para o Zn-OH-AII, e em 278 nm para o Zn-OH-AM, estas com maior intensidade sobrepõem em concentrações mais altas as bandas do PVA que se situam em 284 e 331 nm. Assim, esses filmes absorvem mais a radiação nas regiões do UV-A, B e C do que o filme de PVA sem receber a adição dos compostos de intercalação orgânico-inorgânicos.

#### 5.4.2.3 Análise térmica

O comportamento térmico dos filmes foi avaliado para os nanocompósitos derivados do hidroxissal intercalado com o alaranjado G (Zn-OH-AG).

Como observado na Figura 65, todos os filmes passam por um processo de secagem até cerca de  $130^\circ\text{C}$  com a saída de moléculas de água presentes no filme polimérico. A partir de  $223^\circ\text{C}$  nas curvas de TGA observa-se o início do processo de desidratação do polímero, com eliminação das hidroxilas da sua estrutura, sendo este efeito mais pronunciado em temperaturas mais baixas para filmes adicionados de carga do que no filme de PVA puro. Para o PVA, este processo ocorre mais lentamente até  $385^\circ\text{C}$  (resíduo de 38,3% em massa), enquanto que para os materiais acrescidos de carga observa-se uma quantidade variável de massa residual após esse processo.





**Figura 65: Curvas de TG/DTA para os nanocompósitos de PVA:Zn-OH-AG em diferentes concentrações de carga de reforço.**

Entre 390 e 451°C, ocorre uma perda constante de massa relativo à queima das cadeias carbônicas do PVA seguida pela decomposição final quase que imediata caracterizada pelos intensos picos exotérmicos situados entre 454 e 483°C. Para menores concentrações de carga foi observado que o término do processo térmico ocorre em temperaturas mais elevadas para a decomposição do nanocompósito. Para 1% de carga, o processo final ocorreu em 483°C sendo que para o PVA puro este processo ocorre em 453°C. Ou seja, apesar de uma rápida perda de massa inicial, este nanocompósito terminou seu processo de decomposição em uma temperatura 30°C mais elevada que para o PVA puro. Este fato, assim como no caso do PVA:Zn-OH-AG, pode ser justificado pela formação de uma estrutura carbonácea multi-camadas na superfície do material, isolando o

interior do material e dificultando o escape de produtos voláteis gerados durante a sua decomposição e também a decomposição das lamelas do HDL gerando óxidos e retardando assim a degradação do polímero <sup>[158]</sup>.

#### 5.4.2.4 Ensaio mecânico de tração

As curvas tensão *versus* deformação para os nanocompósitos derivados do HSL/alaranjado com PVA são apresentados na Figura 66. Cada uma das curvas apresentadas é a mais representativa da série de corpos de prova ensaiados.

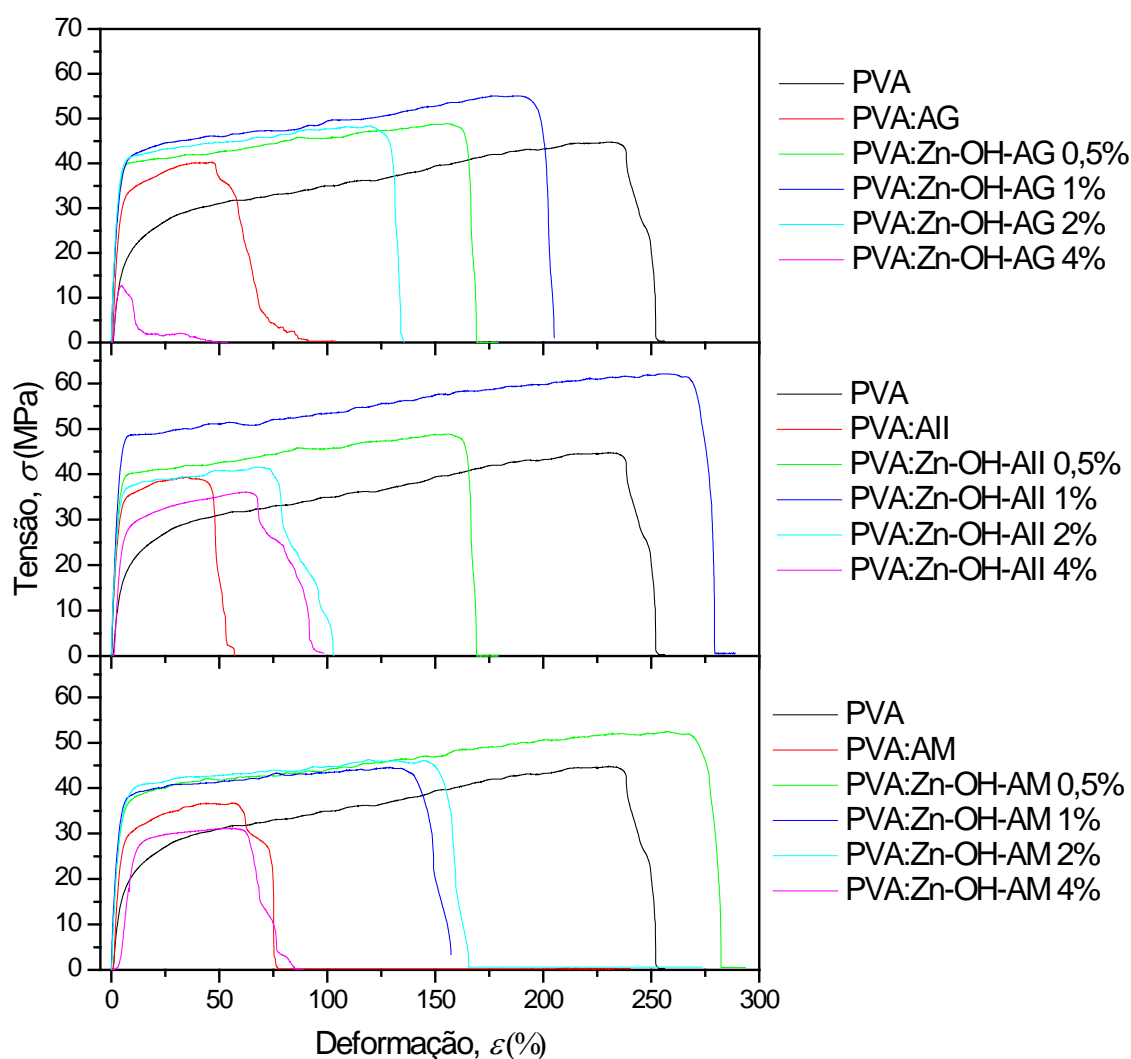


Figura 66: Curvas obtidas no ensaio de tração para os nanocompósitos PVA:HSL/alaranjado.

É possível observar que com a adição dos pigmentos HSL/alaranjado, de um modo geral foi verificado um aumento no módulo de elasticidade ( $E$ ) e no limite de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) dos filmes. Para todas as amostras foram observados os resultados mais baixos com a adição de 4% de carga ou com a adição do corante puro no polímero.

A Figura 67 apresenta uma compilação dos módulos de elasticidade em relação ao percentual de reforço adicionado. Quando o PVA é adicionado aos compostos de intercalação Zn-OH-AG, o valor do módulo de elasticidade aumenta em média em torno de 90% para adição das cargas de 0,5, 1 e 2%, porém aumentando essa carga para 4% chegando a ficar abaixo do módulo do PVA sem receber nenhuma adição.

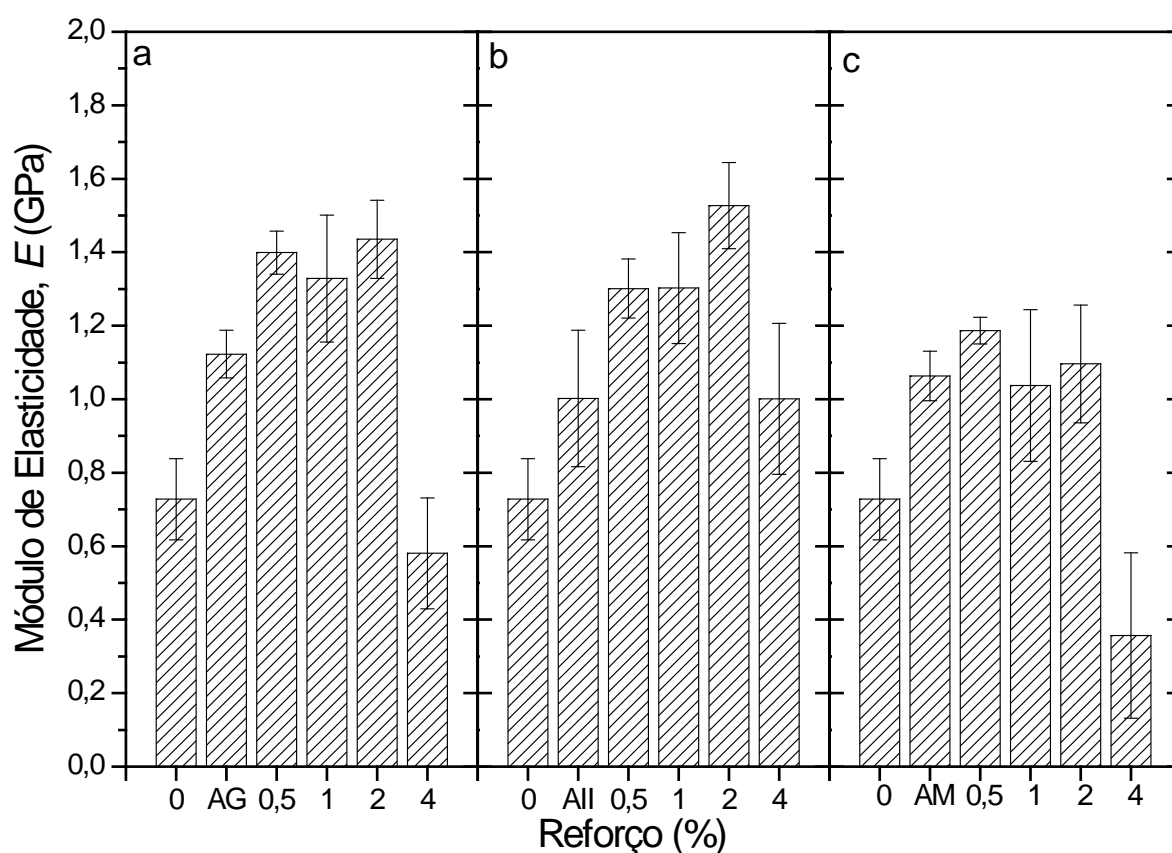


Figura 67: Módulos de elasticidade obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde (a) indica os nanocompósitos PVA:Zn-OH-AG (a), PVA: Zn-OH-All (b) e PVA: Zn-OH-AM (c). As siglas AG, All e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Para os nanocompósitos derivados do PVA:Zn-OH-AII, foi observado um acréscimo nos valores do módulo até o máximo de  $1,52 \pm 0,12$  GPa correspondente a um aumento de 108% em relação ao valor do PVA sem reforço.

Os módulos de elasticidade observados para o PVA:Zn-OH-AM apresentaram a menor eficiência em melhorar a rigidez dos filmes em relação aos outros corantes alaranjados do sistema HSL/alaranjado, sendo que o melhor resultado obtido em relação ao PVA foi de 63% de aumento para a adição de 0,5% de carga.

A Figura 68 apresenta os valores obtidos para o limite de resistência a tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos derivados dos HSL/alaranjado com PVA. Os resultados para os para os nanocompósitos PVA:HSL/alaranjado mostram que os valores de  $\sigma_u$  são inferiores ao do PVA puro quando se observa os valores obtidos para os corantes puros e cargas a 4%. O  $\sigma_u$  médio do PVA está na ordem de 44,22 MPa, e o maior aumento nessa propriedade, de 25,5%, foi observado para a adição de 1% de Zn-OH-AG.

Para o Zn-OH-AII, a adição de 1% resultou em um aumento de 21,3% no valor de  $\sigma_u$ , valor este próximo ao obtido para a adição de 0,5% de Zn-OH-AM (20,7% de aumento em  $\sigma_u$ ) ao PVA.

Os valores do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração para cada série estudada do sistema HSL/alaranjado estão listados na Tabela 25.

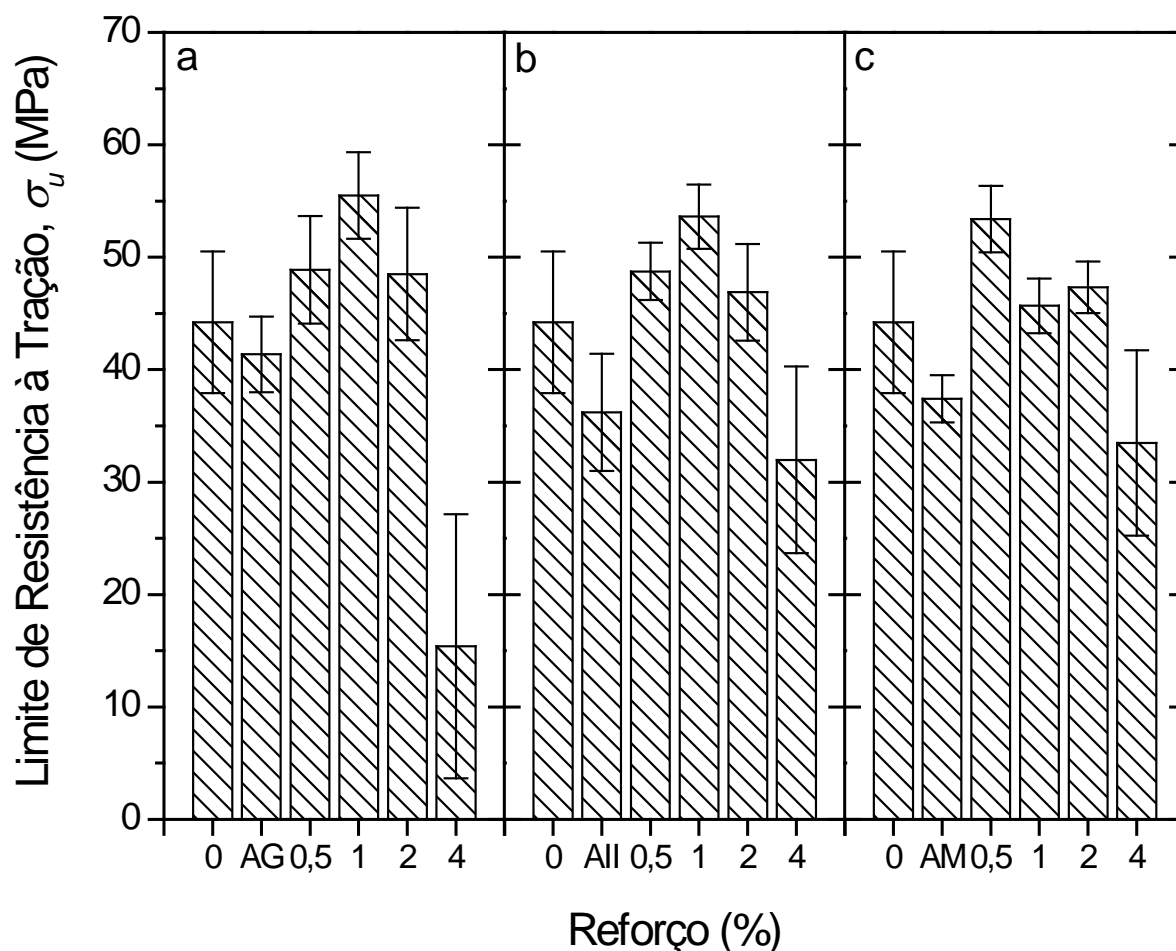


Figura 68: Limites de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) obtidos através dos ensaios mecânicos de tração. Onde estão indicados os nanocompósitos PVA:Zn-OH-AG (a), PVA:Zn-OH-All (b) e PVA:Zn-OH-AM (c). As siglas AG, All e AM nos gráficos indicam a adição de 2% do corante ao polímero.

Tabela 25: Módulo de elasticidade ( $E$ ) e limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) para os nanocompósitos. A coluna % indica o percentual de reforço obtido em relação ao PVA puro.

| Carga (%) | PVA:Zn-OH-AG     |       | PVA:Zn-OH-All    |       | PVA:Zn-OH-AM     |       |
|-----------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
|           | $E$ (GPa)        | %     | $E$ (GPa)        | %     | $E$ (GPa)        | %     |
| 0         | 0,73±0,11        | ---   | 0,73±0,11        | ---   | 0,73±0,11        | ---   |
| C         | 1,12±0,07        | 53,4  | 1,00±0,18        | 37,0  | 1,06±0,07        | 45,2  |
| 0,5       | 1,39±0,06        | 90,4  | 1,30±0,08        | 78,1  | 1,19±0,04        | 63,0  |
| 1         | 1,33±0,17        | 82,2  | 1,30±0,15        | 78,1  | 1,04±0,21        | 42,5  |
| 2         | 1,44±0,11        | 97,3  | 1,52±0,12        | 108,2 | 1,09±0,016       | 49,3  |
| 4         | 0,58±0,15        | -20,5 | 1,00±0,21        | 37,0  | 0,36±0,22        | -50,7 |
|           | $\sigma_u$ (MPa) | %     | $\sigma_u$ (MPa) | %     | $\sigma_u$ (MPa) | %     |
| 0         | 44,22±6,29       | ---   | 44,22±6,29       | ---   | 44,22±6,29       | ---   |
| C         | 41,37±3,37       | -6,4  | 36,19±5,20       | -18,2 | 34,13±2,10       | -22,8 |
| 0,5       | 48,87±4,78       | 10,5  | 48,74±2,55       | 10,2  | 53,39±2,94       | 20,7  |
| 1         | 55,48±3,86       | 25,5  | 53,62±2,85       | 21,3  | 45,67±2,44       | 3,3   |
| 2         | 48,51±5,88       | 9,7   | 46,88±4,30       | 6,0   | 47,33±2,28       | 7,0   |
| 4         | 15,39±11,73      | -65,2 | 31,98±8,30       | -27,7 | 33,48±8,23       | -24,3 |

(\*) "C" indica a adição de 2% de corante ao PVA.

### 5.4.3 Conclusões Parciais

Das reações executadas nesta parte do trabalho, obteve-se sucesso na intercalação do corante alaranjado G via reação de troca iônica com o hidroxinitrato de zinco, substituindo assim os íons nitrato da região interlamelar pelo alaranjado G. Este é um material novo e inédito, uma vez que ainda não existia artigo científico descrevendo a intercalação de um hidroxissal lamelar com um ânion corante.

A reação com o alaranjado II mostrou que a reação entre o hidroxinitrato de zinco e o corante ocorreu apenas parcialmente, como comprovado a partir das técnicas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e na análise térmica.

De modo similar ao alaranjado II, acredita-se que o alaranjado de metila possa ter sido intercalado no hidroxissal, substituindo parte dos nitratos intercalados, mas este último estaria intercalado em paralelo às lamelas do hidroxissal.

A adição destes materiais ao PVA mostrou-se interessante para ser utilizado como carga em polímero, uma vez que conferiu a ele a propriedade de cor mantendo a transparência, aumentando a absorção nas regiões do UV-A, B e C, e melhorando as propriedades mecânicas dos filmes e a resistência térmica do sistema PVA:HSL/alaranjado, tornando estes nanocompósitos novos materiais multifuncionais.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho executado nesta tese teve por objetivo a obtenção de novos compostos de intercalação envolvendo hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares intercalados com moléculas corantes orgânicas variadas, com a finalidade de se obter pigmentos coloridos. Uma vez obtidos os compostos de intercalação entre as matrizes inorgânicas e os corantes orgânicos, estes foram empregados na obtenção de nanocompósitos poliméricos, no intuito de se obter materiais multifuncionais.

Na primeira parte deste trabalho, os experimentos executados com as moléculas corantes azuis mostraram bons resultados na obtenção dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com os corantes azuis estudados neste trabalho. Foi possível através das análises fazer uma identificação detalhada da estrutura dos HDLs intercalados e também obter uma resposta estrutural dos mesmos através de um tratamento computacional dos difratogramas de raios X.

O estudo de adsorção proporcionou um melhor entendimento da interação entre os corantes e a superfície do HDL e também aceder às propriedades termodinâmicas do sistema estudado.

O estudo de carga de reforço das fases HDL/azul no poliestireno mostrou que além de se obter um novo material com a propriedade de cor, foi obtido também um aumento na propriedade reológica do poliestireno tornando-o assim um material multifuncional, aliando a propriedade de cor com a propriedade de ser um filme de poliestireno mais resistente.

Esses compostos de intercalação azuis também mostraram que são uma boa opção para serem utilizados como cargas de reforço em PVA, uma vez que os

filmes obtidos apresentaram um aumento de até duas vezes nos valores do módulo de elasticidade e um aumento de até 18%, para os limites de resistência a tração.

Na segunda parte deste trabalho, foram investigadas as reações de intercalação de moléculas corantes de cor laranja nos hidróxidos duplos lamelares. Os compostos de intercalação obtidos de forma similar aos HDL/azuis registraram uma melhora nas propriedades mecânicas do PVA quando adicionados a este em concentrações variadas.

Na terceira parte do trabalho, variou-se o hospedeiro das moléculas corantes azuis, utilizando-se hidroxissais lamelares. Apesar destas moléculas não terem sido intercaladas no hidroxissal, estes materiais foram adicionados ao PVA e gerados filmes com propriedades mecânicas diferenciadas.

Na quarta parte do trabalho, para os corantes alaranjados e com menos carga negativa, foi observada a intercalação do alaranjado G no hidroxinitrato de zinco. Também foi observada uma intercalação parcial do alaranjado II e uma possível intercalação do alaranjado de metila paralelo às lamelas da matriz. Esses materiais ao serem usados como cargas no PVA apresentaram propriedades interessantes.

Vale lembrar que, mesmo já havendo vários exemplos de intercalação de moléculas corantes em HDLs, ainda não existem na literatura atual estudos que mostrem a intercalação de um corante em um hidroxissal lamelar.

Apesar de serem sistemas distintos, estes, de forma geral mostraram-se eficazes e interessantes para serem utilizados no reforço de materiais poliméricos. Mesmo no caso do HSL/azul, onde não ocorreram as reações de intercalação, foi observada a importância das moléculas corantes orgânicas no meio, mesmo que



somente adsorvidas na superfície do HSL, estas facilitaram a interação entre o composto lamelar e a matriz polimérica, compatibilizando as fases.

Os filmes coloridos obtidos podem ser considerados materiais multifuncionais, pois tiveram suas propriedades mecânicas potencializadas, apresentaram a propriedade de cor, manutenção da transparência do filme, absorção da radiação ultravioleta nas regiões A, B e C e aumento na estabilidade térmica, além de outras potenciais funções não investigadas neste trabalho.

Assim, o trabalho desta tese gerou materiais inéditos e multifuncionais que poderão ser potencialmente utilizados em várias áreas da ciência e tecnologia.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros ainda poderão ser desenvolvidos, tais como o estudo da influência da razão  $M^{2+}/M^{3+}$  dos HDLs na obtenção destes compostos de intercalação.

Experimentar outras rotas de síntese para obter os hidroxissais intercalados com as moléculas corantes ou mesmo estudar outras matrizes de hidroxissais lamelares na obtenção de tais compostos de intercalação.

Estudos de fluorescência dos sólidos e filmes gerados.

Estudar a possibilidade de obtenção de materiais multifuncionais em outras matrizes poliméricas.

**REFERÊNCIAS**

- 1 – NICOUD, J.-F. *Science* 263, 636, **1994**.
- 2 – SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. *Journal of Materials Chemistry* 15, 3559, **2005**.
- 3 – SANCHEZ, C.; ARRIBART, H.; GUILLE, M.M.G. *Nature Materials* 4, 277, **2005**.
- 4 – GOMEZ-ROMERO, P. *Advanced Materials* 13, 163, **2001**.
- 5 – MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROZES, L.; SANCHEZ, C. *Journal of Materials Chemistry* 15, 37871, **2005**.
- 6 – ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P; *Materials Science and Engineering R-Reports* 28, 1, **2000**.
- 7 – POLETTE, L.; UGARTE, N.; CHIANELLI, R. *Scientific American Discovering Archaeology*, 8, 46, **2000**.
- 8 – GETTENS, R.J. *Am. Antiquity* 27, 557, **1962**.
- 9 – VAN OLPHEN, H. *Science* 154, 645, **1966**.
- 10 – YACAMAN, M.J.; RENDON, L.; ARENAS, J.; SERRA PUCHE, M.C. *Science* 273, 223, **1996**.
- 11 – SÁNCHEZ DEL RÍO, M.; MARTINETTO, P.; REYES-VALERIO, C.; DOORYHÉE, E.; SUÁREZ, M.;. *Archeometry* 48 (1), 115, 2006.
- 12 – MERCURY 1.4.2. (Build 2). Disponível em <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/> Copyright CCDC **2001-2007**.
- 13 – <http://cod.ibt.lt/> CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE. Acessada de março de 2005 até fevereiro 2009.

14 - HYPERCHEM™, Release 7.5 for Windows, Molecular Modeling System, Hypercube, Inc., **2002**.

15 – <http://www.azulmaya.com>, Acessada entre março de 2005 até fevereiro 2009.

16 – HUBBARD, B.; KUANG, W.; MOSER, A.; FACEY, G.A.; DETELLIER, C. *Clays and Clay Minerals* 51, 318, **2003**.

17 – FOIS, E.; GAMBA, A.; TILOCCA, A. *Microporous and Mesoporous Materterials* 57, 263, **2003**.

18 – POLETTE L.A.; MEITZNER, G.; YACAMAN, M.J.; CHIANELLI, R.R. *Microchemical Journal* 71, 167, **2002**.

19 – SANCHEZ DEL RIO, M.; SODO, A.; EECKHOUT, S.G.; NEISIUS, T.; MARTINETTO, P.; DOORYHÉE, E.; REYES-VALERIO, C. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* 238, 50, **2005**.

20 – IHLEIN, G.; SCHÜTH, F.; KRAU, O.; VIETZE, U.; LAERI, F. *Advanced Materials* 10, 1117, **1998**.

21 – GANSCHOW, M.; WARK, M.; WÖHRLE, D.; SCHILZ-EKLOFF, G. *Angewandte Chemie* 112, 167, **2000**.

22 – BALAZS, A.C.; EMRICK, T.; Russell, T. *Science* 1107, 314, **2006**.

23 – DARDER, M.; RUIZ, A.I.; ARANDA, P.; VAN DAMME, H.; RUIZ-HITZKY, E. *Current Nanoscience* 2, 231, **2006**.

24 – WANG, W.-J.; CHIN, W.-K.; WANG, W.-J. *Journal of Polymer Science B* 40, 1690, **2002**.

25 – LEROUX, F. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 303, 3, **2006**.

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

27 – KAMIGAITO, O.; KAWASUMI, M.; HOHZAKI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A. *US Patent* 4810743, **1993**.

28 – YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. *Journal of Polymer Science. A* 31, 2493, **1993**.

29 – RAY, S.S.; OKAMOTO, M. *Progress in Polymer Science* 28, 1539, **2003**.

30 – UTRACKI, L.A.; SEPEHR, M.; BOCCALERI, E. *Polymers for Advanced Technologies* 18, 1, **2007**.

31 – GIANNELIS, E.P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. *Advanced Polymer Science* 38, 107, **1999**.

32 – KHAN, A.I.; O'HARE, D.; *Journal of Materials Chemistry* 12, 3191, **2002**.

33 – LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. *Journal of Materials Chemistry* 15, 3628, **2005**.

34 – COSTA, F.R.; SAPHIANNIKOVA, M.; WAGENKNECHT, HEINRICH, G. *Advanced Polymer Science* 210, 101, **2008**.

35 – MATIC, P. *Proceedings of SPIE, Active Materials: Behavior and Mechanics*, 5053, 61, **2003**.

36 – NEMAT-NASSER, S.; NEMAT-NASSER, S.; PLAISTED, T.; STARR, A.; AMIRKHIZI, A.V. *BIOMIMETICS: Biologically Inspired Technologies* ed. by Y. Bar-Cohen, CRC Press, 309, **2005**.

37 – MOMODA, L. A. *TENTH ANNUAL SYMPOSIUM ON FRONTIERS OF ENGINEERING* 47, **2004**.

38 – THOMAS, J. P.; QIDWAI, M. A.; MATIC, P.; EVERRETT R. K. *American Society for Composites (ASC) 16th Technical Conference Proceedings*, M. W. Hyer and A. C. Loos, Eds., Virginia Tech, Blacksburg, VA, September 9-12, **2001**.

39 – USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. *Journal of Materials Research* 8, 1174, **1993**.

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

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

42 – ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. *Chemistry of Materials* 13, 4649, **2001**.

43 – QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M.; *Nano Letters* 1, 61, **2001**.

44 – MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B.; RABELO, D.; LIMA, E. C. D. *Chemistry of Materials* 15, 3, **2003**.

45 – DU, H.; CAO, Y.; BAI, Y.; ZHANG, P.; QIAN, X.; WANG, D.; LI, T.; TANG, X.; *Journal of Physical Chemistry. B* 102, 232, **1998**.

46 – LAGALY, G. *Applied Clay Science* 15, 1, **1999**.

47 – VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P. *Macromolecules* 30, 7990, **1997**.

48 – CARRADO, K.A.; XU, L.Q. *Chemistry of Materials* 10, 1440, **1998**.

49 – CHENG, Q.; WANG, S.; RIALS, T.G. *Composites: Part A* 40, 218, **2009**.

50 – ELIZONDO, N.J.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C. *Carbohydrate Polymers* 75, 592, **2009**.

51 – GUIMARÃES, J.L.; MARANGONI, R.; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F. *Journal of Colloid and Interface Science* 227(2), 445, **2000**.

52 – WYPYCH, F.; BUBNIAK, G.A.; HALMA, M.; NAKAGAKI, S. *Journal of Colloid and Interface Science* 264(1), 203, **2003**.

53 – O'HARE, D. *Inorganic Materials* ed by Duncan W. Bruce and Dermot O'Hare, John Willey & Sons Ltd. 165, **1992**

54 – PERGER, S.B.C.; CORNA, A.; FORNES, V. *Química Nova*, 22(5), 693, **1999**.

55 – MULLER-WARMUTH, W.; SCHOLLHORN, R. *Progress in intercalation research* Kluver Academic Pub, **1994**.

56 – BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, **1980**.

57 – NAKAMURA, K.; HIRANO, S.; SOMIYA, S. *Journal of the American Chemical Society* 58, 349, **1975**.

58 – PAULING, L. *Journal of the American Chemical Society* 51, 1010, **1929**.

59 – KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. *Manual of Mineralogy* John Wiley & Sons, **1999**.

60 – INOUE, M.; KONDO, Y.; INUI, T. *Inorganic Chemistry* 27, 215, **1988**.

61 – INOUE, M.; TANINO, H.; KONDO, Y.; INUI, T.; *Clays and Clay Mineralogy* 39, 151, **1991**.

62 – MARANGONI, R.; WYPYCH, F.; SCHREINER, W.H., *Journal of Colloid and Interface Science* 253(1), 180-184, **2002**.

63 – ISUPOV, V. P.; *Journal of Structural Chemistry* 40, 672, **1999**.

64 – MAEDA, K.; KIZOZUMI, Y.; MIZUKAMI, F.; *Angewandte Chemie International*. 33, 2335, **1994**.

65 – WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G.G.C. *Química Nova* 28(1), 24, **2005**.

66 – REICHLE, W.T. *Solid State Ionics* 22(10), 135, **1986**.

67 – DE ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J.P. *Expanded clays and other microporous solids* Ed. by Ocelli, M.L.; Robson, H.E., VanSostrand Reinhold, cap. 2, **1992**.

68 – CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. *Catalysis today* 11, 173, **1991**.

69 – CREPALDI, E. L.; BARROS VALIN, J.; *Química Nova* 21(3), 300, **1998**.

70 – DE ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J.P. *Layered Double hydroxides: Present and future* Ed by Vicente Rives, Nova Science Publishers, cap 1, **2006**.

71 – EVANS, D.G.; SLADE, R.C.T. *Layered Double Hydroxides: Structure and bonding* Ed by Duan, X.; Evans, D.G., Springer-Verlag, **2006**.

72 – MIYATA, S.; KUMURA, T.; HATTORI, H.; TANABE, K. *Nippon kugaku zasshi* 92, 514, **1971**.

73 – SARMA, M.; BEAL, A. R.; NULSEN, S.; FRIEND, R. H. *Phys. Chem.* 15, 4367, **1982**.

74 – ALBERTAZZI, S.; BASILE, F.; VACARI, A. *Clay Surfaces – Fundamentals and Applications*, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, cap. 17, **2004**.

75 – SCHÖLLHORN, R. *Progress in intercalation research* Ed. By Müller-Warmuth, W.; Schöllhorn, Kluver Academic Publishers, 1, **1994**.

76 – EL MALKI, K.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. *Nanostructured materials* 2(2), 169, **1993**.

77 – FORANO, C. *Clay Surfaces – Fundamentals and Applications*, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, cap.14, **2004**.

78 – BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. *Materials Letters* 38, 391, **1999**.

79 – UENO, S.; YAMAGUCHI, K.; YOSHIDA, K.; EBITANI, K.; KANEDA, K. *Chemical Communications* 295, **1998**.

80 – MORPOURGO, S.; LAJACONO, M.; PORTA, P. *Journal of Solid State Chemistry* 122, 324, **1996**.



81 – RUBY, C.; ABDELMOULA, M.; AISSA, R.; MEDJAHDI, G.; BRUNELLI, M.; FRANÇOIS, M. *Journal of Solid State Chemistry* 181(9), 2285, **2008**.

82 – GÉHIN, A.; RUBY, C.; ABDELMOULA, M.; BENALI, O.; GHANBAJA, J.; REFAIT, P.; GÉNIN, J.M. *Solid State Sciences* 4, 61, **2002**.

83 – GÉNIN, J.M.R.; RUBY, C. *Solid State Sciences* 10(3), 244, **2008**.

84 – MAZEINA, L.; NAVROTSKY, A.; DYAR, D. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(4), 1143, **2008**.

85 – BRATERMAN, P.S.; XU, Z.P.; YARBERRY, F. *Handbook of Layered Materials* Ed by Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K., CRC Press, cap8, 373, **2004**.

86 – ZAMMARANO, M.; BELLAYER, S.; GILMAN, J. W.; FRANCESCHI, M.; BEYER, F. L.; HARRIS, R. H.; MERIANI, S. *Polymer* 47, 652, **2006**.

87 – KOOLI, F.; CHISEM, I.C.; VUCELIC, M.; JONES, W. *Chemistry of Materials* 8, 1969, **1996**.

88 – BOHEM. H.P.; STEINLE. J.; VIEWEGER. C; *Angewandte Chemie-International Edition in English* 16, 265, **1977**.

89 – RUBINSHTEIN. A.M.; IOST, F.; SLINKIN, A.A. *Zrv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 4, 592, **1964**.

90 – LOPEZ, T.; BOSCH, P.; RAMOS, E.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; ACOSTA, D.; FIGUERAS, F. *Langmuir*, 12, 189, **1996**.

91 – KUNG, H.H.; KO, E.I. *The chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 64(2), 203, **1996**.

92 – MIYATA, S. *Clays and Clay Minerals* 31, 305, **1983**.

93 – PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J.P. *Journal of Solid State Chemistry* 153, 301, **2000**.

94 – BISH, D.L. *Bulletin de Mineralogie*, 103, 170, **1980**.

95 – OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B.L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S.;  
*Materials Letters*. 45, 307, **2000**.

96 – CRESPO, I.; BARRIGA, C.; RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. *Solid State Ionics* v,  
101-103, p. 729, **1997**.

97 – NIJS, H.; DE BOCK, M.; VANSANT, E.F. *Microporous and Mesoporous  
Materials* 30, 243, **1999**.

98 – BOCLAIR, J. W.; BRATERMAN, P.S.; BRISTER, B.D.; WANG, Z.; YARBERRY,  
F. *Journal of Colloid and Interface Science* 161, 249, **2001**.

99 – KANEZAKI, E. *Solid State Ionics*. 106, 279, **1998**.

100 – KOOLI, F.; DEPEGE, C.; ENNAQADI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. *Clays and  
Clay Minerals*, 45, 92, **1997**.

101 – ZHANG, F.; XIANG, X.; LI, F. *Catalysis Surveys from Asia* 12, 253, **2008**.

102 – INACIO, J. ; TAVIOT-GUEHO, C. ; FORANO, C. ; BESSE, J.P. *Applied Clay  
Science* 18, 255, **2001**.

103 – SEIDA, Y. ; NAKANO, T. ; NAKAMURA, Y. *Waters Research* 35, 2341, **2001**.

104 – ULIBARRI, .M.A. ; PAVLOVIC, I. ; BARRIGA, C. ; HERMOSIN, M.C. ;  
CORNEJO, J. *Applied Clay Science* 18, 17, **2001**.

105 – GÉRAUD, E.; BOUHENT, M.; DERRICHE, Z.; LEROUX, F.; PRÉVOT, V.;  
FORANO, C. *Journal of physics and chemistry of solids*. 68, 818, **2007**.

106 – BALSLEY, S. D. ; BRADY, P. V. ; KRUMHANSI, J. L. ; ANDERSON, H. L. *J.  
Soil Contamination* 7, 125, **1998**.

107 – CHATELET, L. ; BOTTERO, J.Y. ; YVON, J. ; BOUCHELAGHEM, A. *Colloids  
and Surfaces A* 111, 167, **1996**.

- 108 – VAN DER VEN, L. ; VAN GEMERT, M.L.M. ; BATENBURG, L.F. ; KERN, J.J.; GIELGENS, L.H. ; KOSTER, T.P.M. ; FISCHER, H. R. *Applied Clay Science* 18, 25, **2000**.
- 109 – LEROUX, F.; BESSE, J.P. *Chemical Materials*. 13, 3507, **2001**.
- 110 – SORRENTINO, A. ; GORRASI, G. ; TORTORA, M. ; VITTORIA, V. ; CONSTANTINO, U. ; MARMOTTINI, F. ; PADELLA, F. *Polymer* 46, 1601, **2005**.
- 111 – CHOY, J.H. ; KAWAK, S.Y. ; JEONG, Y. J. ; PARK, J.S. *Angewandte Chemie International* 39, 4042, **2000**.
- 112 – REN, L. ; HE, J. ; ZHANG, S. ; EVANS, D.G. ; DUAN, X. *Journal of Molecular Catalysis B* 18, 3, **2002**.
- 113 – RUIZ-HITZKY, E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 161, 433, **1988**.
- 114 – HSUEH, H.B.; CHEN, C.Y. *Polymer* 44, 1151, **2003**.
- 115 – CHEN, W.; QU, B. *Chemical Materials* 16, 368, **2004**.
- 116 – QIU, L. ; CHEN, W. ; QU, B. *Polymer Degradation and Stability* 87, 433, **2005**.
- 117 – WILSON, O.C. ; OLORUNYOEMI, T. ; JAWORSKI, A. ; BORUM, L. ; YOUNG, D. ; SIRIWAT, A. ; DICKENS, E. ; ORIAKHI, C. ; LERNER, M. *Applied clay Science* 15, 265, **1999**.
- 118 – LI, B.G; HU, Y.; LIU J, ET AL. *Colloid and Polymer Science* 281(10), 998, **2003**.
- 119 – CHEN, W.; QU, B.J., *Chemical Materials* 15 (16), 3208, **2003**.
- 120 – BUBNIAK, G.A, SCHREINER, W.H., MATTOSO, N. AND WYPYCH, F., *Langmuir* 18, 5967, **2002**.
- 121 – TAVIOT-GHEHO, C.; ILLAIK, A.; VILLERMOZ, C.; COMMEREUC, S.; VERNEY, V.; LEROUX, F. *Journal of physic and chemistry of solids* 68, 1140, **2007**.

- 122 – NEWMAN, S.P.; JONES, W. *Journal of Solid State Chemistry* 148, 26, **1999**.
- 123 – STÄHLIN, W.; OSWALD, H.R. *Acta Crystallographica B* 26, 860, **1970**.
- 124 – STÄHLIN, W.; OSWALD, H.R. *Journal of Solid State Chemistry* 3, 252, **1971**.
- 125 – PETROV, K.; LYUBCHOVA, A.; MARKOV, L. *Polyhedron* 8, 1061, **1989**.
- 126 – MARKOV, L.; PETROV, K.; PETROV, V. *Thermochimica Acta* 106, 283, **1986**.
- 127 – LOUER, D. ; RIUS, J. ; BERNARD-TOCHERULLE, P. ; LOUER, M. *Powder diffraction* 16, 86, **2001**.
- 128 – XUE, M. ; CHITRAKAR, R. ; SAKANE, K. ; OOI, K. ; KOBAYASHI, S. ; OHNISHI, M. ; DOI, A. *Journal of solid state chemistry* 177, 1624, **2004**.
- 129 – STÄHLIN, W.; OSWALD, H.R. *Journal of Solid State Chemistry* 3, 256, **1971**.
- 130 – GHOSE, S. *Acta Crystallographica*. 17, 1051, **1964**.
- 131 – MARANGONI, R. ; BUBNIAK, G.A. ; CANTÃO, M.P. ; ABBATE, M. ; SCHREINER, W.H. ; WYPYCH, F. *Journal of colloids and interface science* 240, 245, **2001**.
- 132 – MASCIOCCHI, N.; CORRADI, E.; SIRONI, A.; MORETTI, G.; MINELLI G.; PORTA, P. *Journa of Solid State Chemistry*. 131, 252, **1997**.
- 133 – NISHIZAWA, H.; YUASA, K. *Journal of Solid State Chemistry* 141, 229, **1998**.
- 134 – LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. *Acta crystallographica B* 29, 1696, **1973**.
- 135 – PARK, S-H.; KIN, H.J.; *Journal of American Chemical Society* 126, 14368, **2004**.

136 – CHOY, J.H.; KWON, Y.M.; HAN, K.S.; SONG, S.W.; CHANG, S.H. *Materials Letters* 34, 356, **1998**.

137 – HILL, R.J.; *Acta Crystallographica B* 36, 1304, **1980**.

138 – TREIMAN, A.H.; PEACOR, D.R. *American Mineralogist* 67, 1029, **1982**.

139 – ROJAS, R.M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. *Chemistry of materials*, 11, 3263, **1999**.

140 – DRITS, V.A.; BOOKIN, A.S. *Layered Double hydroxides: Present and future* Ed by Vicente Rives, Nova Science Publishers, cap 2, **2006**.

141 – ROUBA, S.; RABU, P.; DRILLON, M. *Journal of Solid State Chemistry* 118, 28, **1995**.

142 – TAGAYA, H.; SASAKI, N.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, H. *Molecular Crystals and liquid crystals* 341, 413, **2000**.

143 – HENRIST, C. ; TRAINA, K. ; HUBERT, C. ; TOUSSAINT, G. ; RULMONT, A. ; CLOOTS, R. *Journal of crystal growth* 254, 176, **2003**.

144 – RAJAMATHI, M.; KAMATH, P.V. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 901, **2001**.

145 – POUL, L.. JOUINI, N. ; FIÉVET, F. *Chemical Materials* 12, 3123, **2000**.

146 – AUDEBRAND, N. ; AUFFREDIC, J.P. ; LOUER, D. *Chemistry of Materials* 10, 2450, **1998**.

147 – CORDEIRO, C.S. ; ARIZAGA, G.G.C. ; RAMOS, L.P. ; WYPYCH, F. *Catalisys Communication* 9, 2140, **2008**.

148 – HORNICK, C.; RABU, P.; DRILLON, M. *Polyhedron* 19, 259, **2000**.

149 – HALL, A.J. *Dyes and their Application to Textile Fabrics*, Isaac Pitman & Sons, LTD, **1923**.

150 – HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications* Wiley-VCH, cap1, **2003**.

151 – [http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_classificacao.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp) Associação Brasileira da indústria Química, acessado 25/08/2008.

152 – ZHU, M.X.; LI, Y. P.; XIE, M. ; XIN, H. Z.; *Journal of hazardous materials B* 120, 163, **2005**.

153 – LIU, L.; PU, M.; YANG, L.; LI, D.; EVANS, D. G.; HE, J. *Materials chemistry and physics* 106, 422, **2007**.

154 – KIM, S-H. *Functional Dyes*, Elsevier, **2006**.

155 – HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, cap 6, **2003**.

156 – LI, B.; HU, Y.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; FAN, W. *Materials research bulletin*, 38, 1567, **2003**.

157 – DE ROY, A. *Molecular Crystals & Liquid Crystals* 311, 173, **1998**.

158 – HUSSEIN, M. Z.; YAHAYA, A. H. ; PING, L. M. *Dyes and Pigments* 63, 135, **2004**.

159 – RODRIGEZ-CARVAJAL, J. *Fulproof computer program* <http://www-llb.cea.fr/>.

160 – RODRIGEZ-CARVAJAL, *Commission on Powder Diffraction Newsletter IUCr* 26, 12, **2001**.

161 – BAUER, J.; BEHRENS, P.; SPECKBACHER, M.; LANGHALS, H. *Advanced Functional Materials* 13, 241, **2003**.

162 – ITOH, T.; SHICHI, T.; YUI, T.; TAKAHASHI, H.; INUI, Y.; TAKAGI, K. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 3199, **2004**.

163 – LIU, Y.J.; SCHINDLER, J.L.; DEGROOT, D.C.; KANNEWURF, C.R.; HIRPO, W. KANATZIDIS, M.G. *Chemical Materials* 8, 252, **1996**.

164 – CS Chem3D ultra program – Cambridge Soft corporation, CS Chem 3D Ultra 5.0: Ultimate Modeling, Visualization and Analysis, Cambridge, **1998**.

165 – GUO, S.; LI, D.; ZHANG, W.; PU, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. *Journal of solid state chemistry* 177, 4597-4604, **2004**.

166 – KUKS, W.K.; HUH, Y.D. *Journal of Materials Chemistry* 7, 1933, **1997**.

167 – BUJDAK, J.; IYI, N.; FUGITA, T. *Clays Miner.* 37, 121, **2002**.

168 – SASAI, R.; FUJITA, T.; IYI, N.; ITOH, H.; TAKAGI, K. *Langmuir* 18, 6578, **2002**.

169 – HUSSEIN, M.Z. ; ZAINAL, Z. ; YAHAYA, A.H. ; AZIZ, A.A. *Materials Science & Engineering B* 88, 98, **2002**.

170 – CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. *Journal of colloids and interface science* 248, 429, **2002**.

171 – HU, Q.; XU, Z.; QIAO, S.; HAGHSERESHT, F.; WILSON, M.; LU, G.Q. *Journal of colloids and interface science* 308, 191, **2007**.

172 – BOURAADA, M.; LAFJAH, M.;OUALI, M.S.; DE MENORVAL, L.C. *Journal of hazardous materials* 153, 911, **2008**.

173 – RENAULT, F.; MORIN-CRINI, N.; GIMBERT, F.; CRINI, G.; *Bioresource Technology* 99, 7573, **2008**.

174 – CULLITY, B. D., *Elements of X-ray diffraction*. 3<sup>a</sup> ed. Addison-Wesley Ed. Reading, 514, **1967**.

175– ROULIA, M.; VASSILIADIS, A.A. *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 732, **2008**.

176 – EL GAINI, L.; LADRAIMI, M.; SEBBAR, E.; MEGHEA, A.; BAKASSE, M. *Journal of Hazard Materials* 161, 627, **2009**.

177 – BASCIALLA, G.; REGAZZONI, A.E. *Colloids surface A* 328, 34, **2008**.

178 – AUXILIO, A.R.; ANDREWS, P.C.; JUNK, P.C.; SPICCIA, L.; NEUMANN, D.; RAVERTY, W.; VANDERHOEK, N. *Polyhedron* 26, 3479, **2007**.

179 – LEROUX, F. ; ILLAIK, A. ; VERNEY, V. *Journal of colloids and interface science* 332, 327, **2009**.

180 – GALGADI, G.; RAMESH, C.; LELE, A. *Macromolecules* 34, 852, **2001**.

181 – ZHAO, J.; MORGAN, A.B.; HARRIS, J.D. *Polymer* 46, 8641, **2005**.

182 – WAGENER, R.; REISINGER, T.J.G.; *Polymer* 44, 7513, **2003**.

183 – KRISHNAMOORTI, R.; GIANNELIS, E.P.; *Macromolecules* 30, 4097, **1997**.

184 – SILVERSTEIN, R.M. ; BASSLER, G.C. ; MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5 edição, editora LTC, 263, **1994**.

185 – VÁZQUEZ, M. ; HANSLMEIER, A. *Ultraviolet radiation in the solar system*, Springer, cap. 2, **2006**.

186 – GARCIA, A. ; SPIM, J.A. ; SANTOS, C.A. *Ensaio dos Materiais*, LTC, cap. 2, **2000**.

187 – CHEN, W. ; TAO, W. ; XUE, P. ; CHENG, X . *Applied Surface Science*, 252, 1404, **2005**.

188 – CHENG, Q. ; WANG, S. ; RIALS, T.G. *Composite : Part A* 40, 218, **2009**.

189 – JIA, X. ; LI, Y. ; CHENG, Q. ; ZHANG, S. ; ZHANG, B. *Macromolecular Nanotechnology*, 43, 1123, **2007**.



190 – COSTA-JÚNIOR, E. S. ; BARBOSA-STANCIOLI, E.F. ; MANSUR, A.A.P. ; VASCONCELOS, W.L. ; MANSUR, H.S. *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2008.11.015, **2008**.

191 – YANO, S. ; KURITA, K. ; IWATA, K. ; FURUKAWA, T. ; KODOMARI, M. *Polymer*, 44, 3515, **2003**.

192 – LAGUNA, H. ; LOERA, S. ; IBARRA, I.A. ; LIMA, E. ; VERA, M.A. ; LARA, V. *Microporous and Mesoporous Materials* 98, 234, **2007**.

193 – ARIZAGA, G.G.C. ; MANGRICH, A.S. ; WYPYCH, F. *Journal of Colloid and Interface Science* 320, 238, **2008**.

194 – Data collection of the JCPDS, PCPDFWIN version 2.2, **2001**. Card 24-1460.

195 – CHOUILLET, C. ; KRAFFT, J.M. ; LOUIS, C. ; LAURON-PERNOT, H. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 505, **2004**.

196 – BISWAS, N. ; UMAPATHY, S. *Journal of Physical Chemistry A* 104, 2734, **2000**.

## ANEXOS

### **Publicações:**

1 – MARANGONI, R.; TAVIOT-GUÉHO, C.; ILLAIK, A.; WYPYCH, F.; LEROUX, F. Organic inorganic dye filler for polymer: blue-coloured layered Double hydroxides into polystyrene, *Journal of colloids and interface science*, 326, 366-373, **2008**.

2 – MARANGONI, R.; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA), *Journal of colloids and interface science*, 330, 303-309, **2009**.

3 – MARANGONI, R.; BOUHENT, M.; TAVIOT-GUÉHO, C.; WYPYCH, F.; LEROUX, F. Zn<sub>2</sub>Al layered Double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization, *Journal of colloids and interface science*, 333, 120-127, **2009**.

***Participações em eventos científicos:***

1 – MARANGONI, R.; WYPYCH, F.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F. Apresentação oral no encontro do **Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (Grupo Francês de Estudo de Compostos de Inserção – GFECI)**, Saint-Dié-des-Vosges (França), de 26 a 29 de março de 2007. Livro de resumos, O-02.

2 – MARANGONI, R.; LEROUX, F.; WYPYCH. Novos Materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de Hidróxidos Duplos Lamelares intercalados com corantes. **XV Encontro de Química da Região Sul**, Ponta Grossa, de 15 a 17 de novembro de 2007, Livro de Resumos, QI-030.

3 - WYPYCH, F.; MARANGONI, R. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic orange dyes into Zn/Al LDH. **XIV BMIC – Brazilian meeting on Inorganic Chemistry**, Foz do Iguaçu, 31 de agosto a 4 de setembro de 2008, Abstracts, 300.



# Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene

Rafael Marangoni<sup>a</sup>, Christine Taviot-Guého<sup>b</sup>, Abdallah Illaïk<sup>b</sup>, Fernando Wypych<sup>a,\*</sup>, Fabrice Leroux<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Centro de Pesquisas em Química Aplicada, Universidade Federal do Paraná, UFPR, CP 19081, 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil

<sup>b</sup> Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 April 2008

Accepted 12 June 2008

Available online 19 June 2008

### Keywords:

Kayered double hydroxide

Blue-coloured dye

Polystyrene

Nanocomposite

## ABSTRACT

A series of blue dye molecules, Evans blue (**EB**), Chicago sky blue (**CB**), Niagara blue (**NB**) were incorporated by direct co-precipitation within the galleries of negatively charge layered double hydroxide (LDH). The materials of cation composition  $Zn/Al = 2$  lead to well-defined organic inorganic assemblies. The molecular arrangement of the interleaved dye molecule is proposed by 1D electronic density projection along the stacking direction for the hydrothermally treated samples with alternatively a highly inclined orientation of **EB** and **CB** and a parallel-bilayer arrangement for **NB**. Blue coloured LDH assemblies were subsequently dispersed into polystyrene (PS). It was found that the hybrid fillers do not interfere in the radical polymerization of styrene, giving rise to similar molecular weight and polydispersity than filler free PS, while higher glass transition temperatures were obtained for the nanocomposites. This was consistent with the rheological behaviour with the observation for LDH/NB filler based nanocomposite of shear thinning exponent different from zero, underlining frictional interaction between filler and PS chain. The absorption maximum slightly blue-shifted for the hybrid filler in comparison to the corresponding organic dye was found unmodified for the PS nanocomposite, thus giving rise to blue coloured plastic films, reminiscent somehow of the blue Maya effect.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Facing the ever-growing demand for materials combining several properties, research is now extensively devoted to the preparation of multifunctional assembly in which the different components may act in synergism [1]. In such approach polymer nanocomposites are of great interest [2], and some interesting multifunctionalities are reported such optical sensors using colour sensitive gelatine pH indicator [3], or non-linear optical polymer using a saponite chromophore hybrid material into polyurethane [4]. We surmise that hybrid inorganic organic I/O assembly constitutes a suitable approach for obtaining multifunctional materials which can be subsequently used as filler for polymers [5], and more specifically, we focus here on the dual mechanical and optical properties supplied by a filler into a polymer.

First concerning the intercalation of dye organic molecules into inorganic hosts, the interest stems from the peculiar molecular arrangement imposed by the host structure, giving rise to highly stable I/O assembly as beautifully illustrated by the outstanding longevity of Maya blue arising from a very stable organo-clay com-

plex formed of a superlattice of palygorskite crystals with indigo molecules [6–8].

Indeed, exceptional properties may be reached from the synergy of the two counterparts that neither the clay nor the organic dye alone exhibit as recently evidenced by synthetic hybrid materials for applications in laser action [9] or for the replacement of environmentally toxic metal based-pigments in the paint and pigment industry [10].

In second the host inorganic structure is of great importance for polymer nanocomposite. Since the first works of Toyota's R&D in the 90's [11–13], polymer nanocomposites have received a considerable interest. Mostly devoted to smectite, a clay mineral from the 1:2 group and in particular to montmorillonite and organo-modified derivatives [14–17], a special attention is now paid to LDH materials because of their tuneable charge density and large chemical versatility [18,19].

The LDH structure is referred to the natural hydroxide mineral, and described with the ideal formula,  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]_{intra-} [A_{x/m}^{n-} \cdot nH_2O]_{inter-}$ , where  $M^{II}$  and  $M^{III}$  are metal cations, A the anions and intra and inter denote the intralayer and interlayer domains, respectively. The structure consists of brucite-like layers built up from edge-sharing  $M(OH)_6$  octahedra. A partial  $M^{II}$  to  $M^{III}$  isomorphous substitution induces a positive charge for these layers, balanced with the presence of the interlayer anions. Owing to their

\* Corresponding authors. Fax: +55 413361 3186.

E-mail address: wypych@quimica.ufpr.br (F. Wypych).



# New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA)

Rafael Marangoni, Luiz Pereira Ramos, Fernando Wypych\*

CEPEAQ (Centro de Pesquisas em Química Aplicada), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19081, Centro Politécnico, Jardim das Américas, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 September 2008

Accepted 30 October 2008

### Keywords:

Layered zinc hydroxide nitrate

Anionic dyes

Intercalation

Poly(vinyl alcohol)

Polymer composites

Multifunctional materials

## ABSTRACT

Different anionic blue and orange dyes have been immobilized on a zinc hydroxide nitrate ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}-\text{OH}-\text{NO}_3$ ) by anion exchange with interlayer and/or outer surface nitrate ions of the layered matrix. Orange G (OG) was totally intercalated, orange II (OI) was partially intercalated, while Niagara blue 3B (NB) and Evans blue (EV) were only adsorbed at the outer surface. Several composite films of poly(vinyl alcohol) – PVA were prepared by casting through the dispersion of the hybrid material ( $\text{Zn}-\text{OH}-\text{OG}$ ) into a PVA aqueous solution and evaporation of water in a vacuum oven. The obtained composite films were transparent, colored, and capable of absorbing UV radiation. Improved mechanical properties were also obtained in relation to the nonfilled PVA films. These results demonstrate the onset of a new range of potential applications for layered hydroxide salts in the preparation of polymer composite multifunctional materials.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Scientific interest in layered compounds increased considerably after the discovery of polymeric nanocomposite materials containing cationic mineral clays [1–3]. Layered double hydroxides (LDHs) are based on the brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) structure, with part of the divalent metals isomorphically replaced by trivalent metals, inducing positive charges in the layers that are compensated for by interlayer hydrated anions. LDHs can be represented by the general formula  $\text{M}_{1-x}^{+2}\text{M}_x^{+3}(\text{OH})_2(\text{A}^{-n})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  and several different combinations of metals can be used in their structure [4,5]. Likewise, a large number of anionic species can be allocated between the LDH layers, generating a variety of hybrid materials with different properties. In layered hydroxide salts (LHSs), the layered structure is also similar to that of brucite, but instead of the metal replacement, hydroxide ions are removed from the structure and replaced by water molecules or other types of oxoanions, generating materials with anionic exchange capacity whose general formula can be represented by  $\text{M}^{+2}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{-n})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [6,7].

The applications of LDHs are very broad. These layered compounds have been used as medicaments [8], catalysts for different purposes [4], anionic exchangers [9], matrices for immobilization of different metal complexes [10–12], slow-release fertilizers [13],

pesticide carriers [14], and adsorbents for contaminated water treatment [15], to cite only a few applications. In addition, LHSs can also be used in several LDH applications, as recently described for the cases of esterification of fatty acids and transesterification of vegetable oils [16]. More recently, polymeric materials filled with layered double hydroxides and layered hydroxide salts have also been described in the specialized literature [17,18].

When intercalated with dyes, LDHs act not only as filler materials for synthetic polymers but also as multifunctional materials [19–27] that are capable of conferring additional properties on the polymeric matrix, such as color, transparency, photo/UV and thermal stability, and flame-retardant capability. Unlike LDHs, as far as we know, LHSs have never been studied as alternative matrices for multifunctional materials. Therefore, the objective of the present work is to demonstrate the intercalation of different acid blue and orange dyes into zinc hydroxide nitrate ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) by anionic exchange reactions and the use of these hybrid materials as colored fillers for commercial poly(vinyl alcohol) (PVA) producing polymer layered hydroxide salt nanocomposites.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis

Zinc hydroxide nitrate was synthesized according to a procedure described elsewhere [28], characterized by several instrumental techniques, and used as host for the intercalation of anionic

\* Corresponding author.

E-mail address: wypych@quimica.ufpr.br (F. Wypych).



## Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization

Rafael Marangoni<sup>a</sup>, Mustapha Bouhent<sup>b</sup>, Christine Taviot-Guého<sup>c</sup>, Fernando Wypych<sup>a,\*</sup>, Fabrice Leroux<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> CEPESQ—Centro de Pesquisas em Química Aplicada, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR, CP 19081, 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil

<sup>b</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, BP 1505 Oran El M'naouer, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR 6002, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 December 2008

Accepted 5 February 2009

Available online 10 February 2009

#### Keywords:

Layered double hydroxides

Dye

Intercalation

Adsorption

Thermodynamic constants

### ABSTRACT

Three different anionic blue organic dyes have been intercalated into the structure of Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides, using the co-precipitation method at constant pH. Using the same synthetic procedure, Zn<sub>2</sub>Al-Cl has been prepared and used as an adsorptive phase to retain the blue dyes from an aqueous solution. All the organic/inorganic (O/I) hybrid LDH compounds were analyzed by X-ray powder diffraction (XRPD), thermal analysis (TG/DTA), elemental analysis, solid state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (CPMAS <sup>13</sup>C NMR), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In the adsorption experiments, Gibbs free energy  $\Delta G$  values for the temperatures in a range between 10 and 40 °C were found to be negative, which indicates that the nature of adsorption is spontaneous and shows the affinity of LDH material towards the blue anionic dyes. Additionally a decrease in  $\Delta G$  values at higher temperature further indicates that this process is even more favorable at these conditions. The enthalpy  $\Delta H$  values were between physisorption and chemisorption, and it may be concluded that the process was a physical adsorption enhanced by a chemical effect, characterized by a combined adsorption/intercalation reaction, making these O/I assemblies reminiscent of the Maya blue.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Hybrid organic/inorganic (O/I) assemblies constitute a suitable approach for obtaining multifunctional materials. More specifically, concerning the intercalation of dye organic molecules into inorganic hosts, the interest stems from the peculiar molecular arrangement imposed by the host structure, the thermal stability supplied by the inorganic constituent, and the stability against the dissolution process, the whole contributing to maintain the optical properties of the intercalated dye.

In the domain of hybrid dye inorganic assemblies, we must note the outstanding longevity of Maya blue which comes from a synergistic effect. Indeed, Maya blue arises from a very stable organo-clay complex formed of a superlattice of palygorskite matrix with indigo molecules and is resistant to dilute mineral acid and alkaline solutions, solvent treatment, moderate heat, and even biocorrosion. Another example is the beautiful Caribbean Sea blue color which remains unaltered after centuries of exposure under drastic conditions of temperature and humidity of the tropical forest [1–3]. Whether the indigo molecules seal the channels in pa-

lygorskite clay or penetrate into the structure channels [4,5] and whether iron is present as nanoparticles as amorphous goethite [6] or in substitution in the clay [7] still remain controversial topics.

In the 1990s, there was a strong interest in the dyes and their incorporation into inorganic host structures. This was exemplified by immobilizing compounds into zeolite open frameworks and intercalation into layered smectite-type 2:1 clay minerals, as shown in some reviews [8–11] and aromatic molecules such as substituted stilbene, naphthalene, and phenanthrene into zeolite [12,13] and clay minerals [14–16]. Even if most of the studies related to dyes and mineral clays are currently devoted to environmental purposes and more specifically to their sorption from aqueous solutions [17–22], a renewed interest for new types of application has recently emerged. Indeed, exceptional properties may be found from the synergism of the two counterparts that neither the clay nor the organic dye alone exhibit as beautifully illustrated by the Maya blue and, more recently, by synthetic hybrid materials which can find a place in laser applications [23] or for the replacement of environmentally toxic metal-based pigments in the paint and pigment industry [24].

Besides that and from the point of view of the organic molecule, the inorganic part acts to position and orientate structurally the guest species. Such sandwiched inorganic organic stacked structures have been mostly illustrated by cationic smect-

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [wypych@quimica.ufpr.br](mailto:wypych@quimica.ufpr.br) (F. Wypych), [fabrice.leroux@univ-bpclermont.fr](mailto:fabrice.leroux@univ-bpclermont.fr) (F. Leroux).