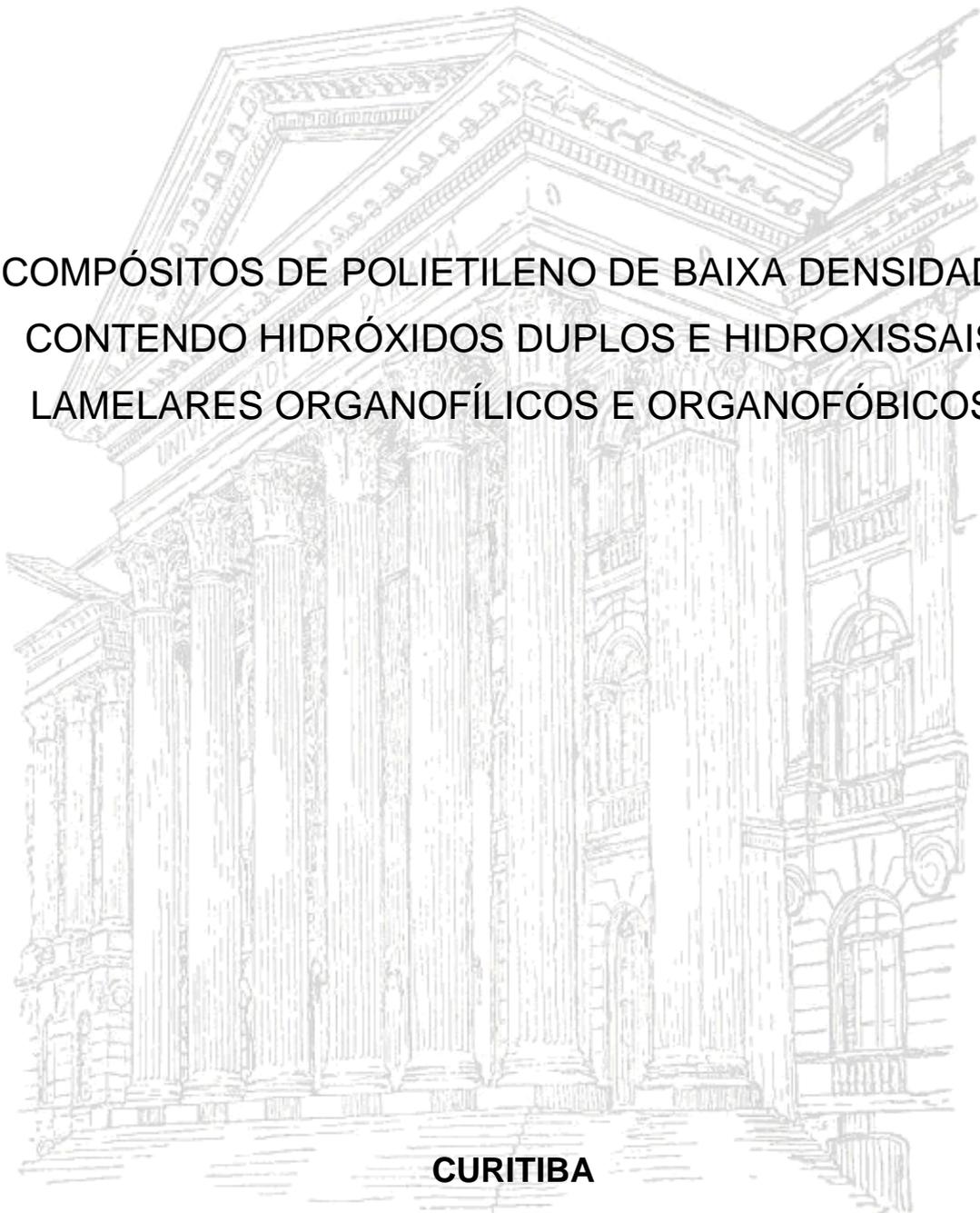


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

**SILVIA JAERGER**

COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE  
CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS  
LAMELARES ORGANOFÍLICOS E ORGANOFÓBICOS



**CURITIBA**

**2013**

SILVIA JAERGER

COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO  
HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS LAMELARES  
ORGANOFÍLICOS E ORGANOFÓBICOS

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial ao grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

**CURITIBA  
2013**

J22c

Jaeger, Silvia

Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares organofílicos e organofóbicos / Silvia Jaeger. – Curitiba, 2013.

111f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais - PIPE, 2013.

Orientador: Fernando Wypych.

Bibliografia: p. 105-108.

1. Compósitos de Polietileno. 2. Compostos Lamelares. 3. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 668.4234



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

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatorze dias do mês de junho de 2013, no auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Adley Forti Rubira (UEM). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **SILVIA JAERGER** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS E HIDROXISSAIS LAMELARES ORGANOFÓBICOS E ORGANOFÍLICOS”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 14 de junho de 2013.

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adley Forti Rubira  
Examinador

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

***“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.***

*George Bernard Shaw*

## AGRADECIMENTOS

A Deus e aos seus anjos de luz.

Ao professor Fernando Wypych pela paciência, amizade e orientação

Ao Ademir Zimmermann pela paciência e dedicação em me ensinar a usar os equipamentos e auxílio na elaboração desse trabalho.

À Ana Cursino por ter me ensinado as sínteses dos compostos lamelares, com muitas risadas e momentos divertidos.

Ao Fábio Lisboa pela dedicação em realizar as medidas de raios X e “aulas” sobre difratogramas e infravermelho.

À professora Sônia Faria Zawadzki pela elaboração das análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

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

Ao PIPE pela oportunidade ofertada.

A CAPES pelo suporte financeiro.

À UFPR pela estrutura física.

Aos demais amigos do laboratório LAQMA, Natália, Ketlin, Leandro, Roger, Vicente, Eduardo, Valéria, Aline e Marlon pelos momentos de descontração, lanchinhos e amizade.

Ao técnico de laboratório Rogério, pela amizade e apoio logo no início do curso, quando ainda me sentia perdida no campus.

Ao meu marido Bruno, pela compreensão, amor, carinho e companheirismo em toda a jornada na realização desse trabalho.

Aos meus pais Rita e Raynold e minha irmã Stela pela força e apoio que sempre me deram em dar continuidade aos estudos.

Aos professores da UNICENTRO, em especial aos professores Dr Carlos Alberto Policiano Almeida e Dr Ricardo Celeste pelas cartas de recomendações, as quais permitiram minha classificação no processo seletivo do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – PIPE.

## RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs), os quais foram utilizados como agentes de carga em uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). Os HDLs e HSLs foram preparados pelo método de co-precipitação e os ânions intercalados foram o cloreto e o nitrato (cargas organofóbicas) e os ânions dodecilsulfato (DDS) e dodecilbenzenosulfonato (DBS) (cargas organofílicas). Os compósitos poliméricos foram processados via fusão com o auxílio de uma microextrusora e injetados na forma de corpos de prova segundo norma ASTM 638. Os compostos lamelares e os compósitos foram caracterizados por diversas técnicas instrumentais e as propriedades mecânicas investigadas. Os resultados dos difratogramas de raios X comprovaram o sucesso na síntese das cargas, as quais apresentaram boa cristalinidade. Esses resultados foram também confirmados pelas medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, com transformada de Fourier. Após incorporação na fase polimérica, principalmente os HDLs e HSLs organofílicos, alteraram as propriedades mecânicas do PEBD. Os resultados de difração de raios X sugerem que os HSLs organofílicos foram esfoliados na matriz polimérica, enquanto que os organofóbicos foram somente delaminados. Nos compósitos, as temperaturas de fusão e cristalização se mantiveram praticamente constantes, com pequenas variações pontuais nos índices de cristalinidade. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os HSLs e HDLs apresentaram boas dispersões na matriz polimérica, especialmente os organofílicos.

Palavras-chave: Hidroxissais lamelares, Hidróxidos duplos lamelares, polietileno, compósitos.

## ABSTRACT

In the present work, layered double hydroxides (LDH) and layered hydroxide salts (LHS) were synthesized and used as fillers into a low density polyethylene (LDPE). The LDHs and LHSs were prepared by the co-precipitation method and the intercalated anions were chloride and nitrate (organophobic fillers), dodecylsulfate (DDS) and dodecylbenzenesulfonate (DBS) (organophilic fillers). The polymeric composites were processed by fusion, with the aim of a microextruder and injected in the form of essay samples following the ASTM 638 norm. The layered compounds and the composites were characterized by several instrumental techniques and the mechanical properties investigated. The X-ray diffraction patterns proved the fillers synthesis success, which were of good crystallinity. These results were also confirmed by the Fourier transform infrared spectroscopic measurements. After incorporation in the polymeric matrix, especially the organophilic LDHs and LHSs have changed the mechanical properties of LDPE. The X ray diffractions results suggest that the organophilic fillers were exfoliated into the polymeric matrix while the organophobic were only delaminated. In the composites, the melting temperatures were maintained almost constant, with small and punctual variations of the crystallinity indexes. The scanning electronic microscopic images have shown that LDHs and LHSs presented good dispersions in the polymeric matrix, especially the organophilic ones.

Key words: Layered hydroxide salts, Layered double hydroxides, polyethylene, composites.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES (MARANGONI, 2009). .....	27
FIGURA 2: ESTRUTURA DA BRUCITA. VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). (ARIZAGA, 2008).....	28
FIGURA 3: VISÃO LATERAL DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO (ARIZAGA, 2008) .....	29
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDLS. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO (CREPALDI, 1998). .....	30
FIGURA 5: ESTRUTURAS DOS HSLs TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICAÇÃO DE LÖUER (LÖUER, 1972).....	31
FIGURA 6: CURVAS DE TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS FRÁGEIS E DÚCTEIS (MEYERS, 2009). .....	36
FIGURA 7: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS (DOWLING, 1993).....	37
FIGURA 8: ESTRUTURA DOS SAIS DE SÓDIO DOS SURFACTANTES UTILIZADOS A) DODECILSULFATO DE SÓDIO E B) DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO.....	39
FIGURA 9: FOTOS DA MICROEXTRUSORA A) E MICROINJETORA B) UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	42
FIGURA 10: CURVAS TÍPICAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO FORNECIDAS PELO EQUIPAMENTO.....	43
FIGURA 11: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HNZ (A), HSLDDS (B), NADDS (C), HSLDBS (D) E NADBS (E).....	46

FIGURA 12: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPOSTOS: HNZ (A), HSLDDS (B), NADDS (C), HSLDBS (D) E NADBS (E). .....	48
FIGURA 13: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O HNZ.....	49
FIGURA 14: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O HSLDDS ...	49
FIGURA 15: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O HSLDBS....	50
FIGURA 16: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA O HNZ. ..	51
FIGURA 17: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA O HIDROXISSAL INTERCALADO COM O ÂNION DDS.....	51
FIGURA 18: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O HIDROXISSAL INTERCALADO COM O ÂNION DBS.....	52
FIGURA 19: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HDL21CL (A), HDL31CL (B) E HDL41CL (C). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA A VISUALIZAÇÃO DO PICO 110. ....	53
FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOSS. HDL21CL (A), HDL31CL (B) E HDL41CL (C).....	55
FIGURA 21: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O HDL21CL ..	56
FIGURA 22: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL31CL.....	56
FIGURA 23: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O COMPSTO HDL41CL.....	57
FIGURA 24: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPOSTOS: HDL21DDS (A), HDL31DDS (B) E HDL41DDS (C). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA VISUALIZAÇÃO DO PICO 110.....	58

FIGURA 25: ESPECTROS DE FTIR DOS HDLS INTERCALADOS COM ANION DODECILSULFATO ( $Zn_2Al$ (A), $Zn_3Al$ (B) E $Zn_4Al$ (C)) E SAL DE SÓDIO DO SURFACTANTE (D).....	60
FIGURA 26: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL21DDS.....	61
FIGURA 27: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL31DDS.....	61
FIGURA 28: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL41DDS.....	62
FIGURA 29: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL21DDS.....	63
FIGURA 30: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL31DDS.....	63
FIGURA 31: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL41DDS.....	64
FIGURA 32: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPOSTOS: HDL21DBS (A), HDL31DBS (B) E HDL41DBS (C). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA VISUALIZAÇÃO DO PICO 110.....	65
FIGURA 33: PROPOSTA DO ARRANJO ESQUEMÁTICO DOS ÂNIONS DODECILBENZENOSULFONATO INTERCALADOS NO HDL (XU, 2003).....	66
FIGURA 34: ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS: HDL21DBS (A), HDL31DBS (B), HDL41DBS (C) E SAL DE SÓDIO DO SURFACTANTE DBS (D). ....	67
FIGURA 35: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS DO COMPOSTO HDL21DBS.....	68

FIGURA 36: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS DO COMPOSTO HDL31DBS.....	68
FIGURA 37: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS DO COMPOSTO HDL41DBS.....	69
FIGURA 38: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL21DBS..	70
FIGURA 39: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL31DBS..	70
FIGURA 40: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL41DBS..	71
FIGURA 41: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS.....	72
FIGURA 42: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS. ....	73
FIGURA 43: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS. ....	74
FIGURA 44: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS.....	75
FIGURA 45: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS. ....	76
FIGURA 46: RESULTADOS PARA O ALONGAMENTO PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO CARGA 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 E 2,0% HNZ, HSLDBS E NADBS.....	77
FIGURA 47: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS.....	78
FIGURA 48: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS.....	79

FIGURA 49: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HNZ (A), PEBD (B) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HNZ (C), 0,5 % DE HNZ (D) E 2,0 % DE HNZ (E). .....	80
FIGURA 50: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HSLDDS (A), PEBD (B) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HSLDDS (C), 0,5 % DE HSLDDS (D) E 2,0 % DE HSLDDS (E). .....	80
FIGURA 51: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HSLDBS (A), PEBD (B) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HSLDBS (C), 0,5 % DE HSLDBS (D) E 2,0 % DE HSLDBS (E). .....	81
FIGURA 52: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA OS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM HNZ, HSLDDS E HSLDBS, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X. ....	82
FIGURA 53: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO(B), PARA OS COMPOSTOS – PEBD (A), PEBDHNZ 0,1 % (B), PEBDHNZ 0,5 % (C) E PEBDHNZ 2,0% (D). .....	83
FIGURA 54: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B), PARA OS COMPOSTOS – PEBD (A), PEBDHSLDDS 0,1 % (B), PEBDHSLDDS 0,5 % (C) E PEBDHSLDDS 2,0% (D). .....	84
FIGURA 55: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B), PARA OS COMPOSTOS –PEBD (A), PEBDHSLDBS 0,1 % (B), PEBDHSLDBS 0,5 % (C) E PEBDHSLDBS 2,0% (D). .....	85
FIGURA 56: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	86
FIGURA 57: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	87
FIGURA 58: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	88

FIGURA 59: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO HDL21, HDL21DDS E DO NADDS COMO CARGAS.....	89
FIGURA 60: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	90
FIGURA 61: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	90
FIGURA 62: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	91
FIGURA 63: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	92
FIGURA 64: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	93
FIGURA 65: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	94
FIGURA 66: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	95
FIGURA 67: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	95
FIGURA 68: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL21CL (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21CL (C), 0,5 % DE HDL21CL (D) E 2,0 % DE HDL21CL (E).....	97
FIGURA 69: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL31CL (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31CL (C), 0,5 % DE HDL31CL (D) E 2,0 % DE HDL31CL (E).....	97

FIGURA 70: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL41CL (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41CL (C), 0,5 % DE HDL41CL (D) E 2,0 % DE HDL41CL (E).....	98
FIGURA 71: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL21DDS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DDS (C), 0,5 % DE HDL21DDS (D) E 2,0 % DE HDL21DDS (E).....	98
FIGURA 72: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL31DDS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DDS (C), 0,5 % DE HDL31DDS (D) E 2,0 % DE HDL31DDS (E).....	99
FIGURA 73: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL41DDS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41DDS (C), 0,5 % DE HDL41DDS (D) E 2,0 % DE HDL41DDS (E).....	100
FIGURA 74: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO 2% DE HDL21CL, HDL31CL E HDL41CL, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.....	101
FIGURA 75: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO HDL21DDS, HDL31DDS E HDL41DDS, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.....	102
FIGURA 76: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (A), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DDS (B), 0,5 % DE HDL21DDS (C) E 2,0 % DE HDL21DDS (D).....	103
FIGURA 77: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (A), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DDS (B), 0,5 % DE HDL31DDS (C) E 2,0 % DE HDL31DDS (D).....	104
FIGURA 78: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (A), COMPÓSITO DE PEBD	

CONTENDO 0,1 % DE HDL41DDS (B), 0,5 % DE HDL41DDS (C) E 2,0 % DE HDL41DDS (D).....	105
FIGURA 79: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS.....	106
FIGURA 80: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS.....	107
FIGURA 81: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS.....	108
FIGURA 82: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS.....	109
FIGURA 83: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS.....	110
FIGURA 84: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS.....	110
FIGURA 85: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS.....	111
FIGURA 86: RESULTADOS PARA O ALONGAMENTO PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO CARGA 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E DO NADBS.....	112

FIGURA 87: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	113
FIGURA 88: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	114
FIGURA 89: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	114
FIGURA 90: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	115
FIGURA 91: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL21DBS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DBS (C), 0,5 % DE HDL21DBS (D) E 2 % DE HDL21DBS (E). ....	116
FIGURA 92: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL31DBS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DBS (C), 0,5 % DE HDL31DBS (D) E 2 % DE HDL31DBS (E). ....	116
FIGURA 93: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL41DBS (A), PEBD (B), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41DBS (C), 0,5 % DE HDL41DBS (D) E 2 % DE HDL41DBS (E). ....	117
FIGURA 94: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO HDL21DBS, HDL31DBS E HDL41DBS AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X. ....	118

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS.....	40
TABELA 2: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS.....	41
TABELA 3: COMPOSIÇÃO DOS COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA.....	42
TABELA 4: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE “A” PARA OS HDLS.....	59
TABELA 5: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS HDLS. ....	59
TABELA 6: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE “A” DOS COMPOSTOS HDLXYDBS.....	66
TABELA 7: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS COMPOSTOS HDLXYDBS.....	66
TABELA 8: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS.....	72
TABELA 9: MÓDULOS DE YOUNG PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS. ....	73
TABELA 10: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS. ....	75
TABELA 11: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS .....	76
TABELA 12: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS. ....	76
TABELA 13: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS.....	77

TABELA 14: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS.....	79
TABELA 15: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS.....	79
TABELA 16: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ COMO CARGA.....	83
TABELA 17: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HSLDDS COMO CARGA.....	84
TABELA 18: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD COM O HSLDBS COMO AGENTE DE CARGA.....	85
TABELA 19: RESULTADOS PARA O MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS.....	86
TABELA 20: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS.....	87
TABELA 21: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS.....	88
TABELA 22: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS.....	89
TABELA 23: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS.....	90
TABELA 24: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS.....	91
TABELA 25: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS.....	92
TABELA 26: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS.....	93

TABELA 27: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO.	93
TABELA 28: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	94
TABELA 29: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	95
TABELA 30: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NADDS COMO CARGAS. ....	96
TABELA 31: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21DDS COMO CARGA. ....	103
TABELA 32: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31DDS COMO CARGA. ....	104
TABELA 33: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41DDS COMO CARGA. ....	105
TABELA 34: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	106
TABELA 35: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	107
TABELA 36: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	108
TABELA 37: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS. ....	109

TABELA 38: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS.....	109
TABELA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS.....	111
TABELA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS.....	112
TABELA 41: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS.....	112
TABELA 42: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS.....	113
TABELA 43: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NADBS COMO CARGAS.....	114
TABELA 44: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NADBS COMO CARGAS.....	115
TABELA 45: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NADBS COMO CARGAS.....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

DBS	Dodecilbenzenosulfonato
$\Delta_c$	Entalpia de cristalização
DDS	Dodedecilsulfato
DRX	Difratograma de raios X
DSC	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura
EDS	Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia vibracional da região do infravermelho
2H	Polítipo de hidróxidos duplos lamelares
1H	Polítipo de hidróxidos duplos lamelares
HDLs	Hidróxidos Duplos Lamelares
HDL21DBS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
HDL31DBS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
HDL41DBS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 4:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
HDL21Cl	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
HDL31Cl	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
HDL41Cl	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 4:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
HDL21DDS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
HDL31DDS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
HDL41DDS	Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
HDPE	Polietileno de alta densidade
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HSLs	Hidroxissais lamelares

HSLDBS	Hidroxissais lamelares intercalados com o ânion DBS
HSLDDS	Hidroxissais lamelares intercalados com o ânion DDS
LDPE	Polietileno de Baixa densidade
LLDPE	Polietileno Linear de Baixa densidade
$\Delta_m$	Entalpia de fusão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDBS	Compósito de PEBD com ânions DBS
PEBDDDS	Compósito de PEBD com ânions DDS
PEBDHDL21DBS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
PEBDHDL31DBS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
PEBDHDL41DBS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 4:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DBS
PEBDHDL21Cl	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
PEBDHDL31Cl	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
PEBDHDL41Cl	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 4:1 de Zn:Al com o ânion Cl como contra-íon
PEBDHDL21DDS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 2:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
PEBDHDL31DDS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
PEBDHDL41DDS	Compósito de PEBD com Hidróxido Duplo Lamelar na proporção 4:1 de Zn:Al intercalados com o ânion DDS
PEBDHNZ	Compósito de PEBD com o hidroxinitrato de zinco
PEBDHSLDBS	Compósitos de PEBD com Hidroxissais lamelares intercalados com o ânion DBS
PEBDHSLDDS	Compósitos de PEBD com Hidroxissais lamelares intercalados com o ânion DDS

PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
3R	Polítipo de Hidróxido Duplo Lamelar
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_c$	Temperatura de cristalização
ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular

## SUMÁRIO

<b>1.0</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	23
<b>2.0</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b>	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
<b>3.0</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	26
<b>3.1</b>	<b>COMPOSTOS LAMELARES</b>	26
<b>3.2</b>	<b>POLÍMEROS</b>	31
<b>3.3</b>	<b>COMPÓSITOS</b>	34
3.3.1	Propriedades Mecânicas	35
3.3.2	Moldagem	37
<b>4.0</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	39
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS</b>	39
<b>4.2</b>	<b>SÍNTESES</b>	39
4.2.1	Síntese do hidroxinitrato de zinco (HNZ)	39
4.2.2	Síntese dos hidroxissais lamelares (HSLs) intercalados com os ânions DDS e DBS	39
4.2.3	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo íons Cl nas razões molares de 2:1; 3:1 e 4:1 de Zn:Al	40
4.2.4	Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) intercalados com os ânions DDS e DBS nas razões molares de 2:1; 3:1 e 4:1 de Zn e Al	40
4.2.5	Preparação de compósitos poliméricos no estado fundido contendo HSLs e HDLs como carga	41
4.2.6	Ensaio de tração	43
<b>4.3</b>	<b>MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO</b>	43
4.3.1	Difração de raios X (DRX)	43
4.3.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.3.4	Análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA)	45
4.3.5	Ensaio Mecânico de Tração	45
4.3.6	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	45
<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	46
<b>5.1</b>	<b>HIDROXINITRATO DE ZINCO E HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DDS E DBS</b>	46
5.1.1	Difração de raios X	46
5.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	47
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	49
5.1.4	Análises térmicas	50
<b>5.2</b>	<b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO ÍONS CLORETO</b>	53
5.2.1	Difração de raios X	53
5.2.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	54
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	55
<b>5.3</b>	<b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION DDS</b>	57
5.3.1	Difração de raios X	57

5.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	59
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	60
5.3.4	Medidas de análise térmica.....	62
5.4.1	Difração de raios X.....	64
5.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	67
5.4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	67
5.4.4	Medidas de análise térmica.....	69
5.5	COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HNZ E HSLs INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DDS E DBS .....	71
5.5.1	Testes mecânicos.....	71
5.5.1.1	Módulo de Young.....	71
5.5.1.2	Tensão máxima .....	74
5.5.1.3	Alongamento.....	76
5.5.1.4	Tenacidade .....	78
5.5.2	Difração de raios X.....	79
5.5.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	81
5.5.4	Medidas de calorimetria diferencial de varredura .....	82
5.6	COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HDLs COM ÂNIONS Cl E INTERCALADOS COM DDS .....	85
5.6.1	Testes mecânicos.....	85
5.6.1.1	Módulo de Young.....	85
5.6.1.2	Tensão Máxima .....	89
5.6.1.3	Alongamento.....	91
5.6.1.4	Tenacidade .....	93
5.6.2	Difração de raios X.....	96
5.6.2.1	Compósitos de PEBD contendo HDLs com ânions Cl como carga .	96
5.6.2.2	Compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com DDS como carga .....	98
5.6.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	100
5.6.3.1	Compósitos de PEBD contendo HDLs com ânions Cl .....	100
5.6.3.2	Compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com DDS .....	101
5.6.4	Medidas de calorimetria diferencial de varredura .....	103
5.7	COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HDLs COM ÂNIONS Cl E INTERCALADOS COM DBS .....	105
5.7.1	Testes mecânicos.....	105
5.7.1.1	Módulo de Young.....	105
5.7.1.2	Tensão Máxima .....	108
5.7.1.3	Alongamento.....	111
5.7.1.4	Tenacidade .....	113
5.7.2	Difração de raios X.....	116
5.7.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	117
6.0	<b>CONCLUSÃO</b> .....	119
7.0	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	120
8.0	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	121
	<b>ANEXOS</b> .....	125

## 1.0 INTRODUÇÃO

Na natureza, percebe-se facilmente a presença de materiais compósitos biológicos. Exemplos amplamente encontrados incluem a madeira, onde a matriz é a lignina e o agente de reforço é constituído de fibras celulósicas, os ossos, em que a matriz é composta por minerais (principalmente a hidroxiapatita) e é reforçada com fibras colágenas. Os compósitos feitos pelo homem são encontrados desde a antiguidade, como os tijolos de barro reforçados com palha e o uso de colmos de bambu no reforço de adobe e lama em paredes no Peru e na China (MAFALDA, 2009).

Nos dias de hoje, os mercados dos materiais compósitos estão cada vez mais difundidos. O maior mercado desses materiais continua a ser dos transportes (31 %). Mas, a construção civil (19,7 %), marinha (12,4 %), equipamento elétrico (9,9 %) e aparelhos e equipamentos comerciais também são mercados em grande expansão. O surpreendente, é que o mercado aeroespacial e de aeronaves representa apenas 0,8 % tendo em conta a sua importância na origem dos compósitos. Esses materiais tem tido um crescimento notável, devido à conquista de mercado, principalmente na fabricação de produtos onde o rendimento e desempenho são fundamentais (MAFALDA, 2009)

Nas últimas décadas, tem se estudado a mistura de polímeros e argilominerais organofílicos na produção de nanocompósitos. Constituídos por uma classe de materiais formados por híbridos orgânicos e inorgânicos, os nanocompósitos, possuem a fase inorgânica dispersa em nível nanométrico (MARELLI, 2010). Essa classe de materiais foi estudada inicialmente, na década de 90 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argilominerais (USUKI, 1993; KAWASAKI, 1993; KOJIMA, 1993).

Nanocompósitos baseados na inserção de nanoentidades como os cristais lamelares dos argilominerais em matrizes poliméricas são muito interessantes, pois são capazes de gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira, propriedades térmicas, entre outras (MARELLI, 2010). Trabalhos reportados sobre nanocompósitos de matrizes olefinicas mostram que a compatibilidade em termos de adesão interfacial polímero/argilomineral

ainda é um desafio em aberto. Esse fato é comprovado pela dificuldade para obter um bom nível de esfoliação do argilomineral na matriz polimérica. Fatores importantes a serem observados consistem na utilização de compatibilizantes além das condições de processamento que são a chave para a boa esfoliação do argilomineral (MARELLI, 2010). Quando se altera uma propriedade de desempenho de um nanocompósito relativo à sua matriz é um forte indicativo das condições morfológicas do argilomineral. E levando esse fato em consideração é possível obter dados importantes para evolução de tais sistemas (MORALLES, 2010).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é vastamente aplicado na produção de películas para embalagens devido a sua elevada tensão e resistência ao impacto (DORIGATO, 2012). As diversas aplicações desses polímeros resultam em buscas contínuas por melhorias das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, de modo a suportar condições cada vez mais rigorosas. Compósitos de PEBD com cargas de partículas inorgânicas tem sido uma proposta interessante para melhorar algumas dessas propriedades.

Nesse trabalho, foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) com características organofílicas e organofóbicas. Depois de sintetizados, os materiais lamelares foram caracterizados por diversas técnicas e utilizados como cargas em compósitos de PEBD, os quais foram avaliados no que consiste as suas propriedades mecânicas e dispersão.

## 2.0 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar compósitos utilizando como matriz o polietileno de baixa densidade (PEBD), contendo hidroxissais lamelares (HSLs) e hidróxidos duplos lamelares (HDLs) organofílicos e organofóbicos como cargas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidroxinitrato de zinco (HNZ) e hidroxissais lamelares (HSLs) intercalados com os ânions dodecilsulfato (DDS) e dodecilbenzenosulfonato (DBS).
- Caracterizar esses compostos lamelares utilizando difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional da região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TGA/DTA).
- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de zinco e alumínio nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 com ânions cloreto, dodecilsulfato (DDS) e dodecilbenzenosulfonato (DBS).
- Caracterizar esses compostos lamelares utilizando difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional da região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise térmica (TGA/DTA).
- Processar os compósitos de PEBD por injeção e extrusão, utilizando como cargas os HDLs e HSLs organofílicos e organofóbicos.
- Investigar as propriedades mecânicas desses compósitos.
- Caracterizar os compósitos de PEBD contendo os compostos lamelares como carga utilizando difração de raios X (DRX) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

### 3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 COMPOSTOS LAMELARES

Uma classe especial de materiais é constituída pelos compostos lamelares, nos quais cristais são obtidos pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamados de lamelas, as quais são ligadas entre si por meio de forças fracas (MARANGONI, 2009; ARIZAGA, 2007). Esses compostos lamelares se caracterizam por estarem arranjados na forma de lamelas, nas quais os átomos apresentam ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” e se empilham na direção “c” (CURSINO, 2010). As lamelas mantêm-se unidas entre si por forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações hidrogênio. As interações que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) são bem mais fracas que as forças existentes entre os átomos na lamela (forças interlamelares), o que causa uma forte anisotropia no composto. A área de interações fracas entre as lamelas é denominada *espaço interlamelar* ou *lacuna de van der Waals* (Figura 1) (MARANGONI, 2009). Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam inseridos neste espaço interlamelar, através de reações de intercalação (ARIZAGA, 2008).

Com as reações de intercalação ocorre um aumento da distância do espaço interlamelar da matriz hospedeira, para que ocorra uma perfeita acomodação das espécies hóspedes móveis (átomos, moléculas ou íons) (CARDOSO, 2005; MARANGONI, 2009). A grande importância dessa reação é que elas modificam as propriedades do novo material formado, devido alterações de densidade eletrônica que surgem entre a matriz hospedeira e as espécies envolvidas. A presença dessas espécies hóspedes móveis certamente terá um impacto sobre as propriedades físicas em seu retículo estendido, incluindo densidade, condutividade, propriedades ópticas, entre outras (CARDOSO, 2005).

Os compostos lamelares podem ser classificados em três grupos distintos, quando considerado a sua carga elétrica: o primeiro é o das lamelas carregadas negativamente, como alguns argilominerais trocadores catiônicos; o segundo é o das lamelas carregadas positivamente, como os HDLs e HSLs

que são estabilizados por ânions e o terceiro é o das lamelas neutras como a grafita (ARIZAGA, 2007). A figura 1 mostra os parâmetros comumente utilizados para descrever a estrutura de um composto lamelar genérico.

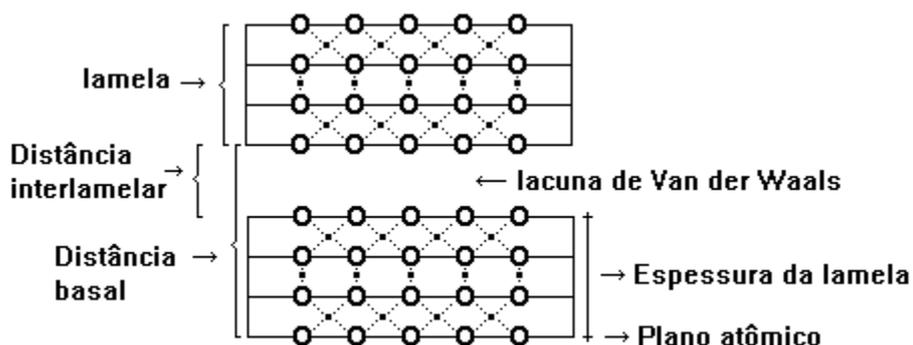


FIGURA 1: NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES (MARANGONI, 2009).

Focando no grupo das lamelas de cargas positivas, os HDLs são os mais conhecidos e estudados, pois existem diversos trabalhos que descrevem as suas sínteses, propriedades físico-químicas (CUNHA, 2011), sua aplicação como agentes de reforço em polímeros (KOVANDA, 2010), adsorventes de poluentes aquosos (LEGROURI, 2005), modificação química superficial (KOMEDA, 2010), entre outros. A utilização de componentes ativos como os HDLs representa um campo emergente de aplicação com diversas vantagens, devido a sua versatilidade na composição química e a possibilidade de ajuste na densidade de carga, o que lhe permite múltiplas interações com o polímero. Além disso, os HDLs possuem íons hidroxilas em grande quantidade, o que os torna atraentes para melhorar as propriedades térmicas e resistência ao fogo desses compósitos poliméricos (ARDANUY, 2011).

Os HSLs também são trocadores aniônicos e a sua capacidade de troca iônica foi descrita em 1973, e a partir dessa data passaram a surgir os primeiros estudos de intercalação utilizando os hidroxissais lamelares como matrizes hospedeiras. Devido a isso, é escasso o número de trabalhos que propõe aplicações dos HSLs ou de seus derivados (ARIZAGA, 2008-2). Contudo, existem trabalhos recentes relacionados com a sua síntese (ARIZAGA, 2007), resolução estrutural através de difração de raios X e decomposição térmica (PEREIRA, 2006). A seguir, serão descritos as estruturas desses trocadores aniônicos.

As estruturas dos HDLs e dos HSLs são consideradas derivadas da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II) (CURSINO, 2010). A estrutura da brucita possui lamelas de octaedros levemente distorcidas, cujo centro é ocupado por cátions  $\text{Mg}^{2+}$ , coordenados por seis grupamentos hidroxilas situados nos vértices e, cada hidroxila é coordenada a três cátions magnésio, gerando uma estrutura tri-octaédrica, onde todos os sítios octaédricos da estrutura estão ocupados (Figura 2).

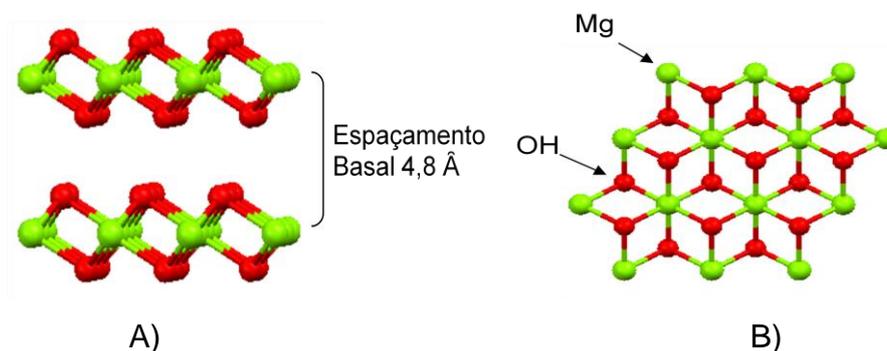


FIGURA 2: ESTRUTURA DA BRUCITA. VISÃO LATERAL (A) E VISÃO SUPERIOR DA LAMELA (B). (ARIZAGA, 2008).

Esse arranjo resulta em lamelas eletricamente neutras, pois a carga  $2+$  do cátion magnésio é dividida por seis ligações com hidroxilas  $2+/6-$ , resultando em  $1/3-$ ; e as cargas  $1-$  das hidroxilas é dividida entre três ligações com o magnésio, resultando em  $1/3+$ , dessa forma as cargas se cancelam. O balanceamento de cargas para essas estruturas é calculado baseado no postulado do princípio de valências eletrostáticas de Pauling. No qual, uma estrutura coordenada estável, a carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência do cátion presente nos centros dos poliedros que compõem a estrutura (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009).

Podem ocorrer alterações na composição da estrutura da Brucita, com mudanças sutis na sua estrutura. Isso ocorre quando um metal trivalente ( $\text{M}^{3+}$ ) substitui isomorficamente alguns dos cátions  $\text{Mg}^{2+}$ , gerando um excesso de cargas nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares, dando origem aos hidróxidos duplo lamelares (HDLs). Os HDLs possuem uma formulação genérica descrita como  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})$

)<sub>x/n</sub>.yH<sub>2</sub>O, onde M<sup>3+</sup> e M<sup>2+</sup> são os cátions metálicos e A é um ânion com carga n- (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009) (Figura 3).

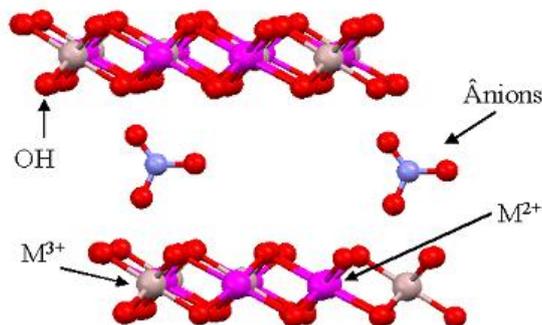


FIGURA 3: VISÃO LATERAL DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO (ARIZAGA, 2008)

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

Esse aumento da densidade de carga resulta em um aumento na quantidade de ânions intercalados, conseqüentemente a capacidade de troca aniônica (CTA). De maneira contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados. Nesse caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados o que minimiza a interação entre as lamelas, facilitando processos de desmonte desses cristais lamelares em menores números de lamelas (delaminação) ou em lamelas individuais (esfoliação) (INTISSAN, 2002).

Os difratogramas de raios X dos HDLs apresentam padrões típicos: reflexões basais  $00l$  que estão relacionadas ao empilhamento das lamelas, reflexões  $hk0$  relacionadas à organização no interior das lamelas e as reflexões  $0kl$  que estão relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. De acordo com a ordem do empilhamento no sistema, é possível obter três polítipos: 3R, quando a distância interplanar é igual  $c/3$ , é o polítipo mais encontrado nos HDLs naturais ou sintéticos; 2H, com distância interplanar igual a  $c/2$ , mais raro e é associado à formação em altas temperaturas e pressões e

finalmente o polítipo 1H, com distância interplanar igual ao eixo  $c$ , bastante raro e associado à HDLs altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato (MARANGONI, 2009). Os polítipos são esquematicamente mostrados na Figura 4.

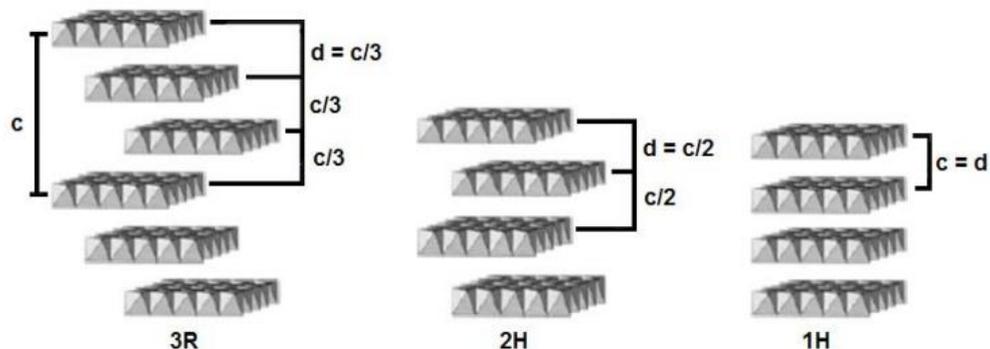


FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDLS. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO (CREPALDI, 1998).

Pode ocorrer também, a substituição de uma fração de sítios correspondentes às hidroxilas da estrutura da Brucita, por outros ânions ou por moléculas de água, o que exige a presença de contra-íons na segunda esfera de coordenação, para estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions. O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), com composição genérica igual a  $M^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ; sendo  $M^{2+}$  o cátion metálico (no caso deste trabalho,  $\text{Zn}^{2+}$ ) e A o ânion de carga  $n^-$ , denominado de contra-íon (CURSINO, 2010; MARANGONI, 2009). As formas em que os HSLs podem se organizar para dispor os cátions, hidroxilas, contra-íons e moléculas de água está restrito a dois tipos de estruturas principais (Figura 5).

Os modelos para classificar tais estruturas foram propostos por Louer e colaboradores (LÖUER, 1972), e estão baseadas no empilhamento característicos de hidroxinitrato de níquel e zinco e são válidos para outros HSLs que envolvam a presença de cátions divalentes, com raios próximos aos do níquel e zinco. A estrutura I inclui HSL com lamelas formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion metálico (Figura 5 I), podem-se citar como exemplo os compostos  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

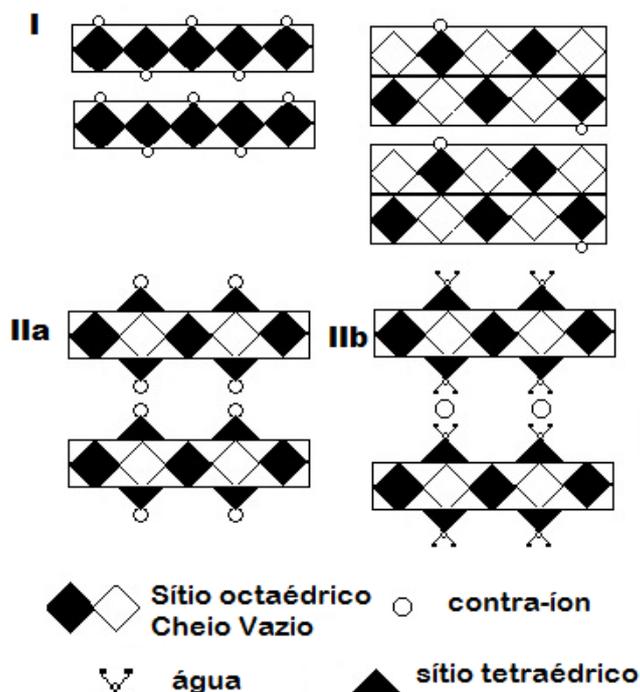


FIGURA 5: ESTRUTURAS DOS HSLs TIPO I E II, A PARTIR DA CLASSIFICA  O DE L  UER (L  UER, 1972).

A estrutura do tipo II possui uma lamela de cátions octa  dricamente coordenados, sendo que uma parte deles se desloca para posi  es tetraédricas, o exemplo deste tipo de estrutura    o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ . A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com a camada de octaedros e o ápice pode estar ocupado por contra-  ions o que formaria uma estrutura tipo IIa (Figura 5 IIa), ou por moléculas de água para formar estruturas do tipo IIb (Figura 5 IIb), exemplo desse tipo de estrutura    o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

### 3.2 POLÍMEROS

Polímeros são grandes moléculas que apresentam unidades que se repetem chamadas mon  meros. Tais moléculas podem ser encontradas na natureza ou produzidas em laboratório, através de rea  es de polimeriza  o. Uma das principais e mais importantes características dos polímeros são as mecânicas. Segundo elas os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termoendurecíveis (termofixos) e elast  meros (borrachas) (CANEVAROLO, 2006).

Termoplástico é um dos tipos de plásticos mais encontrados no mercado. Pode ser fundido diversas vezes, sendo que alguns podem até dissolver-se em vários solventes. Logo, sua reciclagem é possível, característica bastante desejável atualmente. É nesse grupo que se encontra o polietileno de baixa densidade, PEBD (CANEVAROLO, 2006).

Os termofixos são rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez prontos, não se fundem mais, e o aquecimento do polímero acabado promove decomposição do material antes de sua fusão, tornando sua reciclagem complicada.

Os elastômeros e borrachas são uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos: não são fundíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos. Pela sua incapacidade de fusão, sua reciclagem torna-se complicada.

As poliolefinas são polímeros derivados de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo dupla ligação carbono-carbono reativa. Dentro desta classificação, encontra-se o polietileno (de baixa e alta densidade), polipropileno (PP), poli-4-metil-penteno-1 (TPX), polibuteno ou polibutileno e poliiisobutileno. As forças de dispersão explicam porque o polietileno é encontrado no estado sólido, pois nessas moléculas que possuem somente a presença de grupos apolares, ocorrem flutuações momentâneas da nuvem eletrônica, as quais podem induzir a uma polarização instantânea na molécula, provocando interação com suas vizinhas (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros podem apresentar cadeias ramificadas das quais partem prolongamentos, que podem ser longos ou curtos, formados pelo mesmo mero que compõe a cadeia principal, ou por outro mero formando diferentes arquiteturas. Uma das principais arquiteturas é a aleatória. Onde as ramificações são de tamanhos variados, mas formadas com a mesma unidade de repetição presente na cadeia principal. Mas, também podem existir ramificações pendentes em outra ramificação. Para o polietileno de baixa densidade, PEBD, no processo de polimerização, produz ligações laterais como resultado das reações de transferência intramolecular de hidrogênio (gerando ramificações longas) e reações do tipo “backbiting”, gerando ramificações do tipo etil e butil (COUTINHO, 2003).

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é composta pelo empacotamento regular das cadeias poliméricas, conformando-se em um tipo de zig-zag. Os átomos de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único, mantendo os ângulos e distâncias de ligações constantes e características para cada tipo de ligação. Em um cristal de polietileno, cadeias em conformação zig-zag planar com algumas centenas de meros são usadas para formar a espessura da lamela. A fase amorfa, por não ter ordem especial, tem conformação aleatória ou em novelo (a mesma conformação apresentada pelas cadeias de polietileno no estado fundido) (CANAVEROLO, 2006).

Podem ser produzidos diversos tipos diferentes de polietileno, de acordo com as condições reacionais e dos sistemas catalíticos utilizados na polimerização. São eles: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE); polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE). Neste trabalho, fez-se uso do polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), cujas propriedades serão discutidas a seguir (COUTINHO, 2003).

Na produção do PEBD utilizam-se pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas superiores a 300 °C podem ocasionar a degradação do polímero. O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), com temperaturas de fusão ( $T_m$ ) na faixa de 110 a 115 °C (COUTINHO, 2003).

O polietileno de baixa densidade, quanto a sua estrutura cristalina, apresenta cristalitos menores em comparação ao polietileno linear. Dessa forma, apresentam menor cristalinidade e maior desordem cristalina, pois as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina. A tenacidade, a alta resistência ao impacto, a alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis são parte de uma combinação única de propriedades pertencentes ao PEBD.

Os processos por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção podem ser aplicados ao PEBD. Dessa forma, pode-se aplicar polietileno de baixa densidade como filmes para embalagens industriais e

agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedo e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO, 2003).

### 3.3 COMPÓSITOS

Por definição um *“compósito é um material multicomponente compreendendo domínios de fases múltiplas e diferentes, na qual pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua”* (IUPAC, 2007).

Materiais que conjugam características desejáveis de dois ou mais materiais, são denominados materiais compósitos. Um exemplo comum é o compósito de vidro em matriz polimérica. A fibra de vidro atribui resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica, constituída geralmente de resina epoxídica, é responsável pela flexibilidade do compósito. A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. O reforço pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, laminas ou plaquetas. A fase dispersa pode ser denominada como enchimento ou reforço, de acordo com a sua função, como descrito a seguir (PADILHA, 2007).

De acordo com a Sociedade Americana para Testes de Materiais ASTM D-883, o enchimento descreve a adição de um material relativamente inerte, incorporado a um polímero com objetivo de modificar permanentemente a força, propriedades de trabalho, ou outras qualidades e abaixar os custos (SEYMOUR, 1996). Os enchimentos são relativamente inertes, enquanto os reforços possuem a função de melhorar as propriedades dos polímeros. Um polímero reforçado possui algumas propriedades de resistência muito superiores a matriz polimérica. A alta resistência do compósito é dependente das fortes forças de van der Waals interfaciais. Estas forças são reforçadas pela presença de grupos funcionais polares no polímero e pelo tratamento das superfícies de enchimento com os silanos ou outros agentes tensoativos (SEYMOUR, 1996).

Um material compósito é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais constituintes que diferem na forma e na composição química e que, em sua essência são insolúveis uns aos outros. A grande importância dos

compósitos se deve ao fato de que, ao combinar dois ou mais materiais diferentes, pode-se através do sinergismo entre os componentes, obter um material compósito cujas propriedades são superiores às propriedades de cada um dos componentes (SMITH, 2010).

### 3.3.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de um material são medidas quando ele está sujeito a esforços de natureza mecânica. Essas propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir os esforços que lhe são aplicados. Essa capacidade do material é necessária não só durante o processo de fabricação, mas também durante a sua utilização (BRANCO, 1985).

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Eles podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos ou não destrutivos, de curta ou longa duração, entre outros. As solicitações podem ocorrer na forma de tensão ou deformação (CANEVAROLO, 2006). Grande parte dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de *Tensão vs. Deformação*. A importância dos ensaios do tipo tensão/deformação deve-se às forças ou cargas a que os materiais são submetidos quando em serviço nas diversas aplicações industriais. As condições de serviços devem ser reproduzidas o mais fielmente possível em um ensaio de laboratório, de tal maneira que qualquer deformação decorrente de uma aplicação real não seja excessiva e não provoque fratura (DOWLING, 1993). Existem diversas propriedades mecânicas interessantes, dentre elas, destaca-se a elasticidade do material, a resistência, a ductilidade e a tenacidade (CANEVAROLO, 2006). A seguir serão descritas essas propriedades.

A elasticidade do material é a capacidade que ele deve ser deformado quando submetido a um esforço, e de voltar à forma original quando o esforço cessa. A propriedade da resistência mecânica permite que o material seja capaz de resistir à ação de determinados tipos de esforços, como a tração e a compressão, por exemplo. A resistência mecânica está relacionada às forças internas de atração existentes entre as moléculas que compõe o material. Quando as ligações covalentes unem um grande número de átomos, como no

caso do carbono, a dureza do material é grande (MEYERS, 2009; DOWLING, 1993).

A ductilidade dos materiais está relacionada com a capacidade que o material deve se deformar quando submetido a um esforço, e de manter essa forma quando o esforço desaparece. Essa propriedade é importante para os processos de fabricação que exigem conformação mecânica. Um material que experimenta uma deformação plástica muito pequena ou mesmo nenhuma quando da sua fratura é chamado de *frágil*. Os comportamentos tensão/deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis estão ilustrados esquematicamente na Figura 6 (MEYERS, 2009).

Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante, pois é uma indicação do grau segundo o qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar, bem como o grau de deformação específico permissível durante operações de fabricação. Os materiais frágeis são considerados como aqueles que possuem deformação de fratura inferior a aproximadamente 5% (SEYMOUR, 1996).

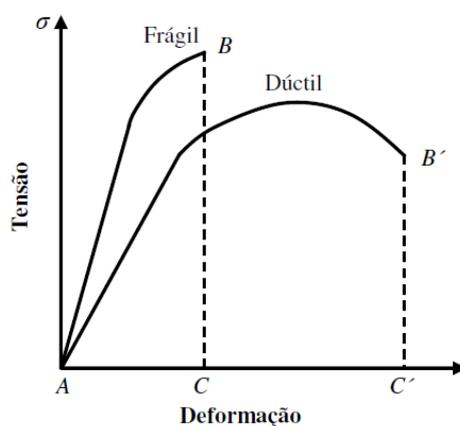


FIGURA 6: CURVAS DE TENSÃO VS. DEFORMAÇÃO PARA MATERIAIS FRÁGEIS E DÚCTEIS (MEYERS, 2009).

A medida da capacidade de um material em absorver energia até a sua fratura, é a tenacidade. A geometria do corpo de prova, e como a carga é aplicada, são fatores muito importantes nas determinações de tenacidade. Para uma situação estática ou quase estática (pequena taxa de deformação), a tenacidade pode ser determinada a partir dos resultados de um ensaio de tensão/deformação em tração. Nesse caso, ela pode ser considerada como sendo a área sob a curva até o ponto de fratura (MEYERS, 2009; DOWLING,

1993). O comportamento mecânico dos polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos (polietilenos) apresenta aspectos e particularidades que devem ser esclarecidos. A Figura 7 apresenta uma curva *Tensão vs. Deformação* típica para esse tipo de material.

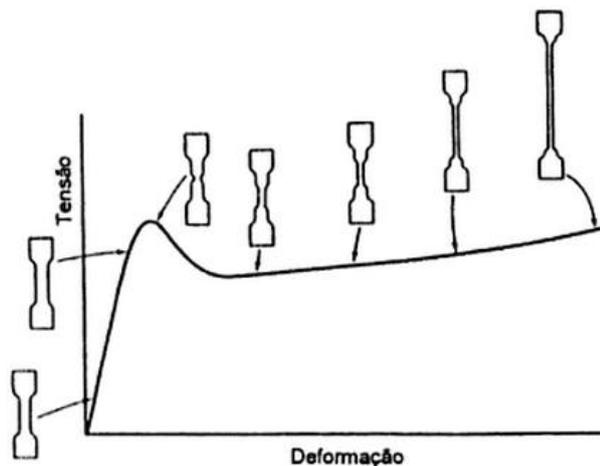


FIGURA 7: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS (DOWLING, 1993).

Observa-se que o ponto máximo está associado com o início da estricção, a qual se propaga ao longo do corpo de prova a medida que o ensaio prossegue. O início da estricção na curva da Figura 7 está associado com a distribuição de tensões e com as condições de instabilidade ao longo do corpo de prova. Na região da estricção, as cadeias ficam orientadas e o material torna-se mais resistente à deformação (PADILHA, 2007). Em seguida, a amostra é alongada até que ocorre o rompimento da amostra, o que caracteriza a tensão de ruptura.

### 3.3.2 Moldagem

Os nanocompósitos podem ser processados no estado fundido via extrusão e moldados via injeção. Nesse método, o polímero no estado fundido é misturado com o argilomineral e, dessa maneira é possível permitir a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas do argilomineral. Isso ocorre devido à elevada entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argilomineral durante o processamento. As tensões cisalhantes, no momento em que promovem a destruição dos aglomerados do

argilomineral e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias do argilomineral, auxiliam o processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas onde há dificuldade na dispersão entre a matriz polimérica e o argilomineral (MORELLI, 2010).

Para a conformação dos materiais poliméricos, a moldagem é o método mais comum. Nesse método incluem a moldagem por compressão, transferência, insuflação, injeção e extrusão. Para cada um desses métodos o material plástico é finamente peletizado ou granulado e é forçado, a uma temperatura elevada e com pressão, a escoar para o interior, preencher e assumir a forma da cavidade do molde (SEYMOUR, 1996).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero termoplástico e semicristalino, e é conformado acima das suas temperaturas de fusão; deve ser mantida a aplicação de uma pressão à medida que a peça é resfriada, a fim de que o material conformado mantenha a sua forma de acordo com o molde. Para tanto, utiliza-se a moldagem por extrusão e injeção, que serão discutidas a seguir.

O processo de extrusão é simplesmente a moldagem por injeção de um termoplástico viscoso através de uma matriz com extremidade aberta, semelhante a extrusão de metais. Uma rosca mecânica sem fim propõe o material peletizado, o qual é sucessivamente compactado, fundido e conformado na forma de uma carga contínua de fluido viscoso. A extrusão tem lugar à medida que essa massa fundida é forçada através de um orifício de uma matriz (SEYMOUR, 1996).

Na moldagem por injeção, a quantidade correta de material peletizado é alimentada a partir de uma moega de carregamento para o interior de um cilindro, através do movimento do êmbolo ou pistão. Essa carga é empurrada para o interior de uma câmara de aquecimento, em cujo ponto o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. Em seguida, o plástico fundido é impelido, novamente pelo movimento de um pistão, através de um bico injetor, para o interior da cavidade fechada do molde: a pressão é mantida até que o material moldado seja solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado e o ciclo se repete (SEYMOUR, 1996).

## 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  e  $NaOH$  utilizados nas sínteses dos compostos lamelares foram da marca Vetec. Os ânions intercalados provenientes de dois sais surfactantes dodecilsulfato de sódio (NaDDS) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (NaDBS) foram da marca Synth, Figura 8. O polietileno de baixa densidade, PB608, é uma resina livre de aditivos da marca Braskem e suas propriedades estão descritas no Anexo.

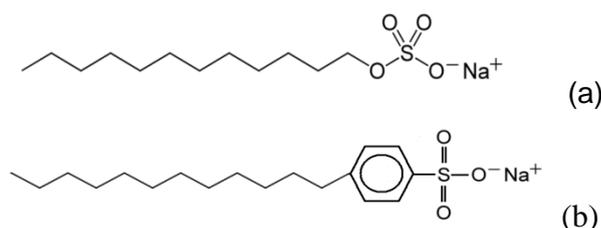


FIGURA 8: ESTRUTURA DOS SAIS DE SÓDIO DOS SURFACTANTES UTILIZADOS a) DODECILSULFATO DE SÓDIO E b) DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO

### 4.2 SÍNTESES

#### 4.2.1 Síntese do hidroxinitrato de zinco (HNZ)

O Hidroxinitrato de zinco (HNZ) com fórmula  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  foi obtido pelo processo de precipitação alcalina. Foram preparados 100 mL de uma solução contendo 40,0 mmols de nitrato de zinco, os quais foram reagidos com uma solução contendo  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$ , até atingir  $pH \sim 7,0$ . Em um béquer sob agitação magnética constante com o pHmetro em contato com a solução, foi gotejada soluções de hidróxido de sódio e nitrato de zinco simultaneamente, tomando o cuidado em manter o  $pH$  entre 5,6 e no máximo 7. O precipitado branco obtido foi mantido sob agitação por 24 h e em seguida foi lavado com água destilada e centrifugado, o processo de lavagem ocorreu por até 4 vezes. O produto obtido foi seco em estufa à vácuo, em uma temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 48 h.

#### 4.2.2 Síntese dos hidroxissais lamelares (HSLs) intercalados com os anions DDS e DBS

Os hidroxissais lamelares intercalados com os ânions DBS e DDS foram sintetizados pelo método de co-precipitação, utilizando  $pH$  constante.

Foram preparados 200 mL de uma solução contendo 64,0 mmols dos ânions DBS ou DDS, os quais foram reagidos com soluções contendo  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e 40,0 mmol de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , até atingir pH  $\sim 7,0$ . Em um béquer, contendo solução do sal DDS ou DBS sob agitação magnética constante com o pHmetro em contato com a solução, foi gotejada soluções de hidróxido de sódio e nitrato de zinco simultaneamente, tomando o cuidado em manter o pH entre 5,6 e no máximo 7. O precipitado branco obtido foi mantido sob agitação por 24 h e em seguida foi lavado com água destilada e centrifugado, o processo de lavagem ocorreu por até 8 vezes. O produto obtido foi seco em estufa à vácuo, em uma temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 48 h.

#### 4.2.3 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo íons Cl nas razões molares de 2:1; 3:1 e 4:1 de Zn:Al

Os hidróxidos duplos lamelares de Zn e Al nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 foram obtidos pelo método de co-precipitação. Foram preparadas soluções contendo  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  com água destilada e decarbonatada (as quantidades molares de cada íon estão presentes na Tabela 1). Essas soluções foram gotejadas em um reator sob agitação constante, temperatura ambiente e sob fluxo de  $\text{N}_2$  até atingir o pH próximo a 8,5, por um período de 2 h. O produto obtido permaneceu em contato com a solução mãe sob agitação magnética por 24 h. O precipitado branco foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e secado em estufa a vácuo a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  em um período de 48h.

TABELA 1: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS

Composto	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{ZnCl}_2$ (mmol)
HDL21Cl	40,0	80,0
HDL31Cl	40,0	120,0
HDL41Cl	40,0	160,0

#### 4.2.4 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) intercalados com os ânions DDS e DBS nas razões molares de 2:1; 3:1 e 4:1 de Zn e Al

Os hidróxidos duplo lamelares de Zn e Al nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 intercalados com os ânions DBS e DDS foram obtidos pelo método de co-

precipitação. Onde, foram preparadas soluções contendo  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com água destilada e decarbonatada (as quantidades molares de cada íon estão presentes na Tabela 2). Essas soluções foram gotejadas em um reator contendo um excesso de 4 vezes em relação a capacidade de troca aniônica do surfactante de interesse. As reações foram conduzidas sob agitação magnética constante, temperatura ambiente e sob fluxo de  $\text{N}_2$  até atingir o pH próximo a 8,5, por um período de 2 h. O produto obtido permaneceu em contato com a solução mãe, sob agitação magnética por 24 h. O precipitado branco foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e secado em estufa a vácuo a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  em um período de 48h.

TABELA 2: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS

Composto	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{ZnCl}_2$ (mmol)	Surfactantes (mmol)
HDL21DBS	20,0	40,0	80,0
HDL31DBS	20,0	60,0	80,0
HDL41DBS	20,0	80,0	80,0
HDL21DDS	15,0	30,0	60,0
HDL31DDS	15,0	45,0	60,0
HDL41DDS	15,0	60,0	60,0

#### 4.2.5 Preparação de compósitos poliméricos no estado fundido contendo HSLs e HDLs como carga

A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de baixa densidade (PEBD). Foram utilizadas diferentes proporções dos materiais lamelares que foram previamente preparadas a fim de alimentar a extrusora, como descrito na Tabela 3. As amostras de compósitos foram preparadas pela fusão do PEBD com as respectivas cargas (Tabela 3), em uma micro-rosca extrusora a 160 bar,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  e 5 minutos (Figura 9a).



FIGURA 9: FOTOS DA MICROEXTRUSORA a) E MICROINJETORA b) UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.

Depois de fundido, o material foi injetado a 320 bar, para formação do corpo de prova a 40 °C, em um tempo de injeção de 5 segundos (Figura 9b). O corpo de prova possui as dimensões de acordo com a norma ASTM 638.

TABELA 3: COMPOSIÇÃO DOS COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA

Compósito	Carga	Teor de carga (% massa/massa)
PEBD	-	-
PEBDDBS	DBS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHSLDBS	HSL-DBS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL21DBS	HDL21-DBS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL31DBS	HDL31-DBS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL41DBS	HDL41-DBS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBD DDS	DDS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHSLDDS	HSL-DDS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL21DDS	HDL21-DDS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL31DDS	HDL31-DDS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL41DDS	HDL41-DDS	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHNZ	HNZ	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL21CI	HDL21CI	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL31CI	HDL31CI	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0
PEBDHDL41CI	HDL41CI	0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0

#### 4.2.6 Ensaio de tração

As curvas típicas de tensão versus deformação do polímero puro, fornecidas pelo equipamento são apresentadas na Figura 10. As curvas para os demais compósitos foram semelhantes.

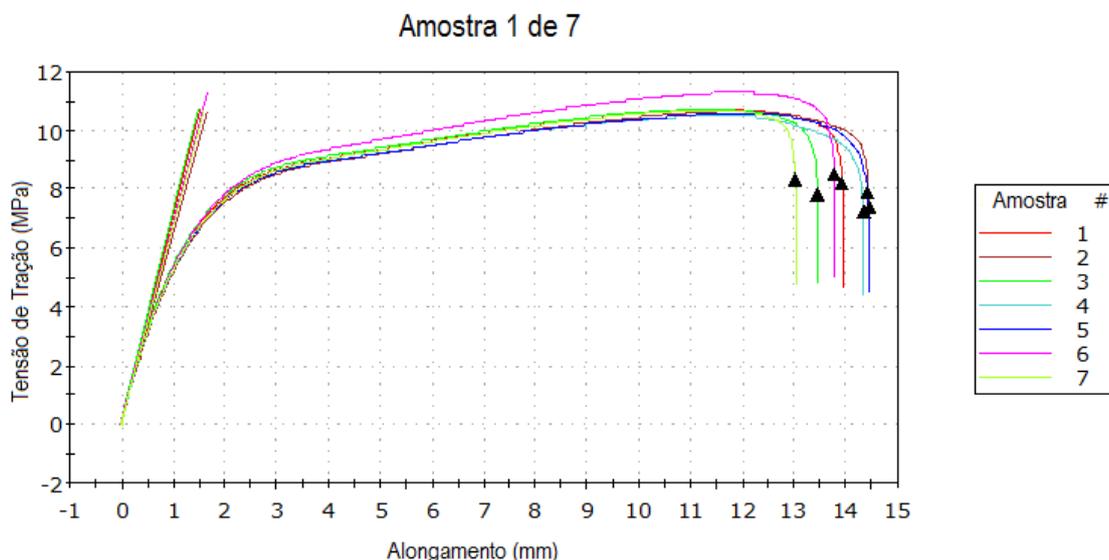


FIGURA 10: CURVAS TÍPICAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO FORNECIDAS PELO EQUIPAMENTO.

Como já descrito, foram processados 10 corpos de prova que foram submetidos aos testes mecânicos. Após verificar quais eram as curvas que geravam os menores desvios padrões das propriedades mecânicas, foram utilizadas somente 5 dessas curvas para os cálculos. O módulo de Young foi calculado com os dados do início da curva. A tensão máxima obtida representou a tensão máxima de ruptura, pois logo após a curva apresentar o valor máximo da tensão, o corpo de prova rompeu. A tenacidade foi calculada a partir da integral da área de cada uma das 5 curvas selecionadas.

### 4.3 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (XRD) dos precursores foram obtidas depositando-se os materiais em portas-amostra de vidro neutro, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA e tensão de 40 KV e uma velocidade de  $2 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$  e passo de 0,02 graus. As

medidas de raios X para os compósitos foram obtidas com auxílio de porta amostra de alumínio com medidas dos corpos de prova. O difratômetro utilizado foi da mesma marca, lâmpada, corrente e tensão, com velocidade de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo de  $0,02$  graus.

#### **4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras em pó foram depositadas em portas-amostra, utilizando-se uma cola adesiva. Depois de submetidas a análises de EDS, as amostras foram metalizadas para obtenção das microscopias.

Para as micrografias dos compósitos, foram cortados pequenos pedaços com auxílio de um bisturi e foram depositadas no portas-amostra com uma cola adesiva. Para todas as micrografias, as amostras de compósitos foram metalizadas.

Para uma visão qualitativa dos elementos presentes na amostra, medidas de EDS (espectroscopia por dispersão de energia) foram realizadas. Infelizmente as medidas semi-quantitativas não foram possíveis de serem realizadas devido a uma série de dificuldades que podem ser resumidas como: tensão de aceleração controlada para cada elemento, superposição e geometria dos picos, geometria da superfície analisada (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para superfícies planas, polidas, posicionada num ângulo conhecido em relação ao feixe de elétrons e ao espectrômetro), presença de metais no suporte das amostras, etc. Além disso, somente os picos com 3 vezes a intensidade do ruído de fundo, deve ser considerado para as determinações quantitativas.

#### 4.3.4 Análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA)

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas para os pré-cursos HSLs e HDLs, utilizando-se um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E. As amostras foram colocadas em cadinhos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com capacidade para 150  $\mu\text{L}$  e submetidas a um programa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de oxigênio de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . no intervalo de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.5 Ensaio Mecânicos de Tração

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal Instron 5567 (DQ-UFPR) equipado com uma célula de carga de 1 kN. Para cada amostra utilizou-se 5 corpos de prova escolhidos entre os outros 10 que foram submetidos ao ensaio. A distância entre as garras do aparelho foi configurada em 2 cm. Utilizou-se uma velocidade de ensaio de  $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os resultados foram analisados através das curvas de tensão versus deformação, de onde foram extraídos o módulo de Young, a tensão máxima (de ruptura), o alongamento e a tenacidade dos compósitos.

#### 4.3.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura dos compósitos poliméricos e dos polímeros puros teve a finalidade de determinar a temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de cristalização ( $\Delta_c$ ). Para este ensaio, o equipamento utilizado foi o NETZSCH, modelo DSC 200 FR e foram pesadas cerca de 15 mg de amostra, as quais foram analisadas no intervalo da temperatura ambiente até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma isoterma de 5 minutos. A seguir, a rampa de resfriamento foi realizada com uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  até  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, a rampa de aquecimento ocorreu com uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Todos os ensaios foram realizados sob fluxo de gás nitrogênio de  $50\text{ mL} / \text{min}$ .

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 HIDROXINITRATO DE ZINCO E HIDROXISSAIS LAMELARES INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DDS E DBS

#### 5.1.1 Difração de raios X

Na Figura 11 estão os difratogramas de raios X para o hidroxinitrato de zinco (HNZ), os hidroxissais intercalados com DDS e DBS (nomeadas HSLDDS e HSLDBS, respectivamente) e os sais orgânicos NaDDS e NaDBS.

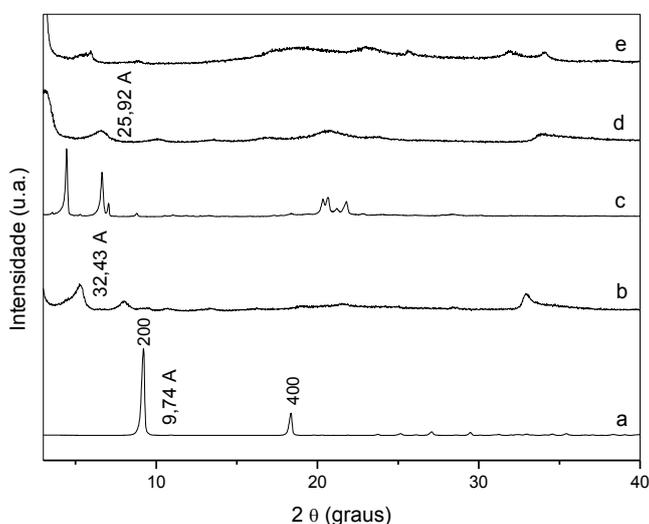


FIGURA 11: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HNZ (a), HSLDDS (b), NaDDS (c), HSLDBS (d) e NaDBS (e).

O padrão de difração de raios X para o hidroxinitrato de zinco  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  confirmou a formação de uma fase cristalina, identificada pela ficha 24-1460 do JCPDS. O difratograma apresentou picos intensos referentes aos planos (200) e (400), o espaçamento basal calculado a partir da lei de Bragg para o plano (200) da estrutura monoclinica foi de 9,74 Å. O espaço basal correspondeu à presença das duas camadas de tetraedros de zinco em lamelas adjacentes e a altura de cada tetraedro é de 2,6 Å, cujo valor foi calculado a partir dos dados cristalográficos da literatura (CURSINO, 2010; ARIZAGA, 2008).

Os derivados do hidroxissais intercalados com íons dodecilsulfato e dodecilbenzenosulfonato (amostras nomeadas como HSLDDS e HSLDBS, respectivamente) apresentaram apenas uma fase cristalina, porém de baixa cristalinidade. Nos difratogramas de raios X foram observados picos de

difração referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ), mostrando que os produtos obtidos permaneceram com a estrutura lamelar. Além disso, foi possível notar a ausência de reagentes de partida nos produtos obtidos, pois não foram encontrados picos característicos dos sais precursores NaDDS e NaDBS (Figura 11 b) e d)). Verificou-se também que os espaçamentos basais dos hidroxissais intercalados com DDS e DBS deslocaram para 32,43 Å e 25,92 Å, respectivamente. As distâncias basais foram calculadas utilizando a equação da Lei de Bragg com  $2\theta$  iguais a 5,45 e 6,82 graus ( $2\theta$ ), para a intercalação dos ânions DDS e DBS respectivamente, com  $n$  igual a 2. Esses deslocamentos indicaram o sucesso das intercalações dos ânions orgânicos. De acordo com a literatura (ZHAO, 2004) o tamanho do ânion dodecilsulfato é de 20,8 Å, ao somar esse valor com a espessura da lamela (4,8 Å) e os dois tetraedros ( $2 \times 2,6$  Å), chega-se ao valor de 30,8 Å. A distância basal para o hidroxissal intercalado com DDS foi de 32,43 Å, resultado muito próximo do teórico (30,8 Å). Esse fato confirmou que houve ânion dodecilsulfato interagindo com os tetraedros das lamelas do hidroxissal, na posição perpendicular às lamelas.

Para o produto HSLDBS com espaçamento de basal de 29,46 Å, também possuiu um resultado coerente com a intercalação do ânion dodecilbenzenosulfonato, pois o tamanho do ânion estimado pelo programa Hyperchem foi de 18,35 Å e somado com a espessura da lamela e os tetraedros, o valor passou a ser de 28,35 Å.

### 5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.

O espectro de FTIR do HNZ (Figura 12a) mostra uma banda larga na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , geralmente atribuída às vibrações de grupamentos hidroxilas que mantêm múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. A banda estreita em  $3575\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a hidroxilas no retículo lamelar, com energias de vibração bem definidas. Na região de  $1384\text{ cm}^{-1}$  apareceu uma banda intensa característica do íon nitrato (modo  $\nu_3$ ) (CURSINO, 2010; STAHLIN, 1971).

Nos produtos formados HSLDDS e HSLDBS percebeu-se que a banda na região de  $3572\text{ cm}^{-1}$  para as hidroxilas no retículo lamelar desapareceram e

isso indica que íons orgânicos provavelmente reagiram com parte dessas hidroxilas, formando dessa maneira mais ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas o que resulta no desaparecimento ou no alargamento da banda, sendo um evidência da intercalação dos anions orgânicos. Outra evidência desse fenômeno é a diminuição da intensidade da banda característica do íon nitrato ( $1384\text{ cm}^{-1}$ ) o que demonstra o deslocamento desses íons da matriz dos compostos intercalados.

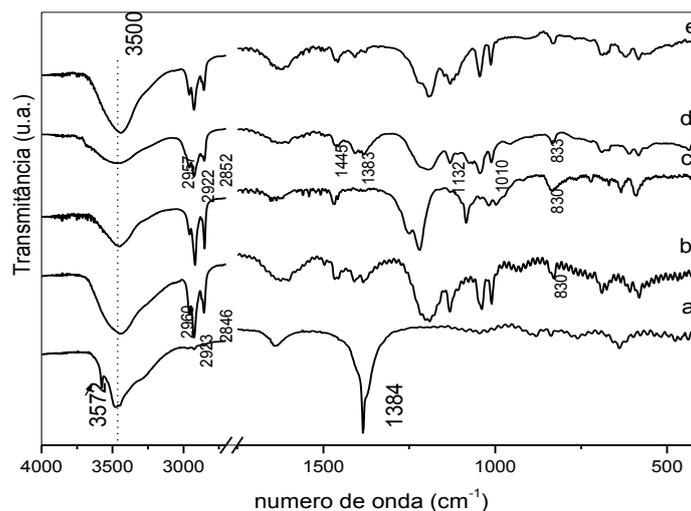


Figura 12: ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPOSTOS: HNZ (a), HSLDDS (b), NaDDS (c), HSLDBS (d) e NaDBS (e).

Para o produto HSL-DDS (Figura 12b), há bandas referentes a deformação axial dos grupos  $\text{CH}_2$  próximo a  $2960$ ,  $2923$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  e em  $1232$ ,  $1064$ ,  $985$  e  $839\text{ cm}^{-1}$  que caracterizam os modos vibracionais do grupo sulfato. Bandas típicas de estiramento C-H em  $2957\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $2922\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ) e  $2856\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ) para o produto HSL-DBS, confirmam a intercalação do anion orgânico (Figura 12c).

Outras bandas em  $1132$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$  correspondem deformações no plano de C-H aromático e fora do plano em  $833\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $1455\text{ cm}^{-1}$  têm-se bandas relativas à deformação simétrica de  $\text{CH}_3$  e flexão (tesoura) de  $\text{CH}_2$ . As bandas associadas aos ânions sulfonatos encontram-se em  $1129\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ ) e em  $1035\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{S=O})$ ).

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 13 e 14 são observados micrografias eletrônicas de MEV e resultados de EDS do hidroxinitrato de zinco e do hidroxissal intercalado com DDS.

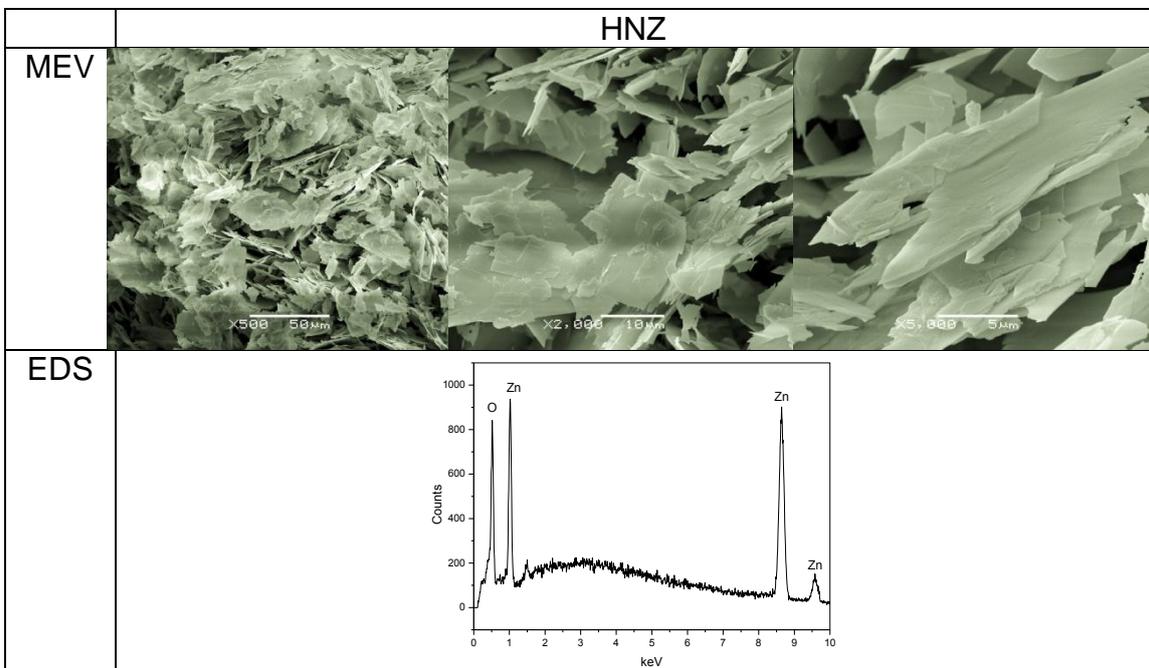


FIGURA 13: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O HNZ

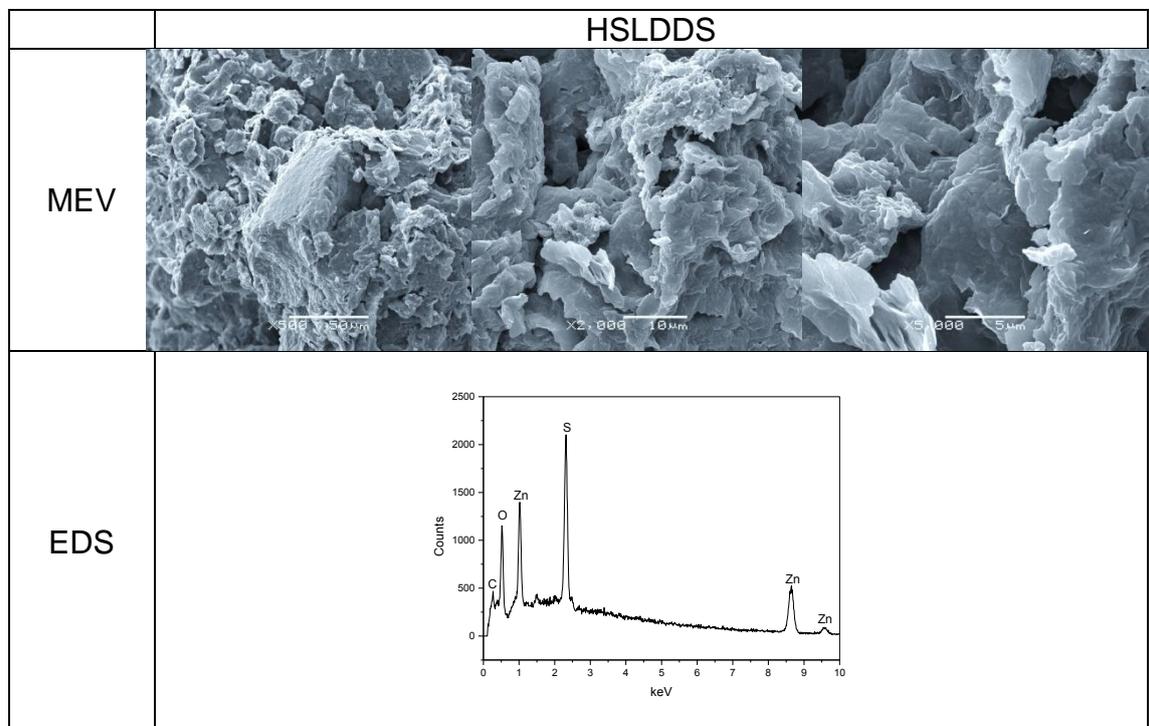


FIGURA 14: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O HSLDDS

Foi possível observar formação de cristais com arestas bem definidas semelhantes a plaquetas hexagonais. A análise de EDS mostra a formação de um produto livre de impurezas contendo apenas oxigênio e zinco.

As morfologias dos HSL intercalados com DDS (Figura 14) apresentaram rugosidades e arestas mais arredondadas, não obtendo partículas tão regulares quanto ao HNZ. As análises de energia dispersiva mostram porcentagem de presença de oxigênio e zinco para o hidroxissal e carbono e enxofre devido a presença do intercalante dodecilsulfato.

O produto HSLDBS (Figura 15) apresentou uma superfície mais lisa, quando aproximado até 500 x, ao aproximar até 5000 x a imagem mostra minúsculas rugosidades e formação de grumos com formas arredondadas. Resultados de EDS mostram, conforme esperado, a presença de oxigênio, zinco, carbono e enxofre na estrutura do hidroxissal.

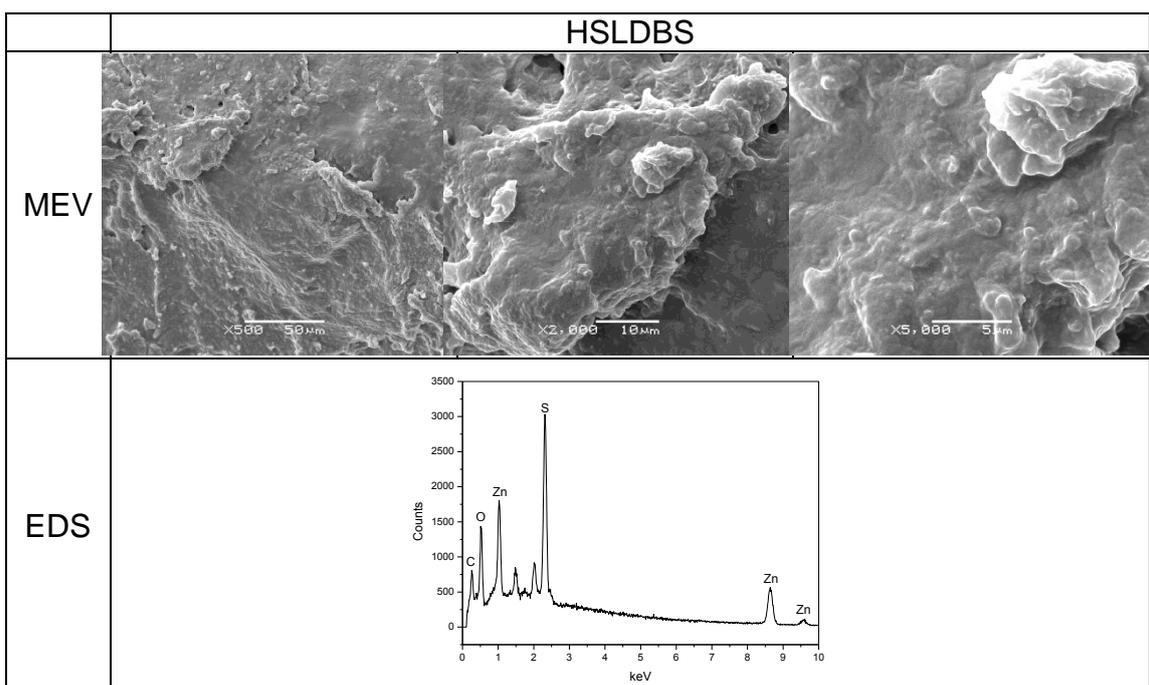


FIGURA 15: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O HSLDBS

#### 5.1.4 Análises térmicas

A Figura 16 apresentou os resultados para a análise térmica do hidroxinitrato de zinco. Apesar das medidas de TGA/DTA tenha sido realizadas, o sinal de DTA não foi utilizado por causa da sua flutuação devido a problemas do equipamento, tendo sido utilizados os dados de DTG.

As perdas de massa até aproximadamente 140 °C de 5,6%, ocorreram em 2 eventos de perda de massa, pode ser associados a perdas de moléculas de água fisissorvidas e estruturais. A partir de 140 °C a estrutura do HNZ inicia a desidroxilação com formação de  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$  e ZnO, os quais se decompõem em ZnO,  $NO_2$ , NO e  $O_2$  em 300°C (HONGO, 2010, BISWICK, 2007). A perda de massa total de 32,88% é consistente com a decomposição do HNZ (perda de massa = 34,69%).

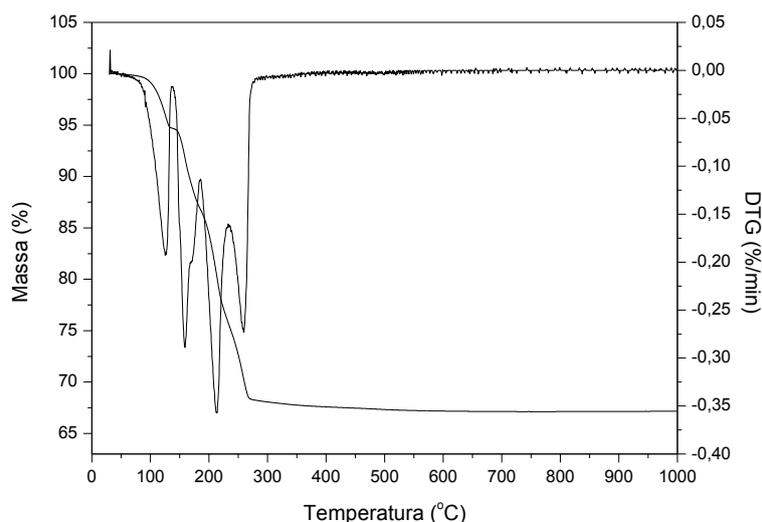


FIGURA 16: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA O HNZ.

No perfil de decomposição térmica do HSL intercalado com o ânion DDS (Figura 17) entre as temperaturas de 35 a 113°C, verificou-se uma perda de massa de 3,15 %, que pode ser atribuída à perda de água fisissorvida.

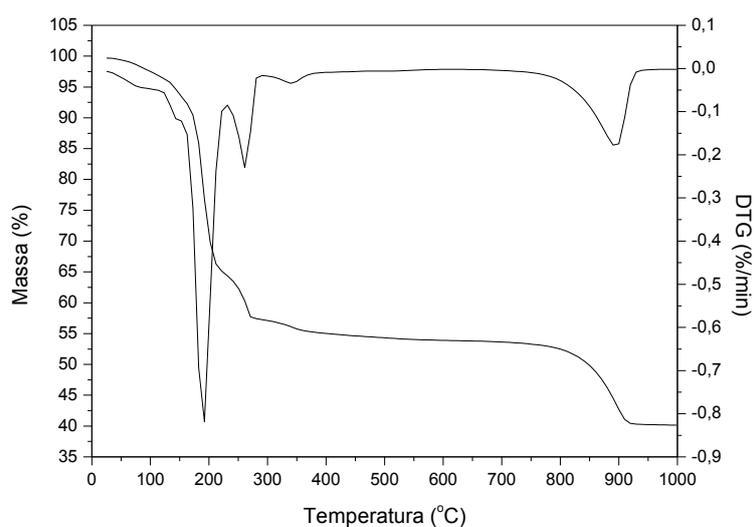


FIGURA 17: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA O HIDROXISSAL INTERCALADO COM O ÂNION DDS.

Entre 113°C e aproximadamente 500°C, a perda de massa foi de 42,96%, relativos à queima de matéria orgânica, possivelmente do ânion dodecilsulfato (ARDANUY, 2011), o que corresponderam aos três primeiros eventos da curva de DTG. Entre aproximadamente 750 e 900 °C ocorreu a formação de ZnO e  $Zn_3O(SO_4)_2$ , que, posteriormente, foi decomposto em ZnO,  $SO_2$  e  $O_2$  a partir de 900 °C relativo ao último evento da curva de DTG. Essa última perda de massa correspondeu a 13,65%.

Na decomposição térmica do hidroxissal intercalado com DBS (Figura 18), observou-se uma perda de massa de 12,5% até aproximadamente 221°C, atribuída à moléculas de água adsorvidas e estruturais.

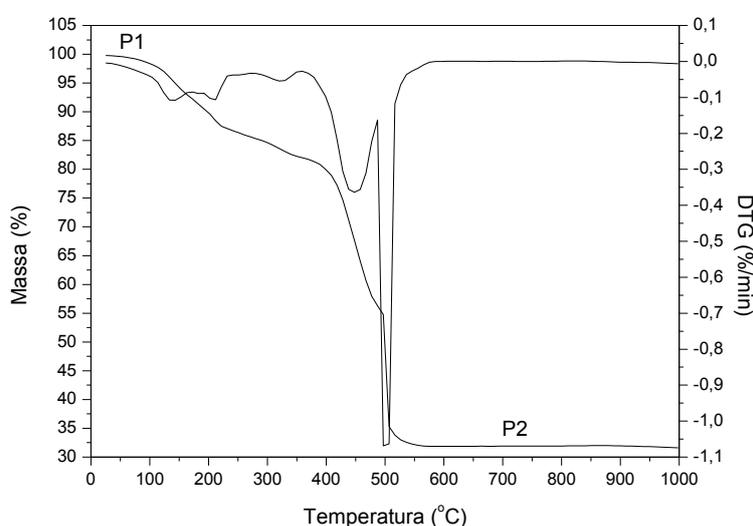


FIGURA 18: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O HIDROXISSAL INTERCALADO COM O ÂNION DBS.

Entre 250 e 650°C da curva de DTG foram observados três eventos de perda de massa que podem estar atribuídos a perda de matéria orgânica, e a formação de compostos intermediários como ZnO e  $Zn_3O(SO_4)_2$ . Esses compostos intermediários forma decompostos em ZnO,  $SO_2$  e  $O_2$ , que corresponderam uma perda de 62,78 %.

A composição dos hidroxissais lamelares foi estimada quando se partiu do pressuposto que restaram 5 mols de óxido de zinco para cada mol de HSL (os cálculos para a amostra HSLDBS está em anexo). A quantidade de contra-íons orgânicos foi calculada, utilizando a faixa entre os pontos P1 e P2 que correspondem à queima de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas, fazendo, anteriormente, uma correção nas massas pela Equação 1.

$$\text{Massa corrigida} = (P2 \times 100) / P1 \quad (\text{eq. 1})$$

Dessa forma, as composições dos hidroxissais lamelares estimados foram  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 1,64 H_2O$  para o HNZ,  $Zn_5(OH)_8(DDS)_2 \cdot 1,77 H_2O$  para o HSLDDS e  $Zn_5(OH)_8(DBS)_2 \cdot 8,85 H_2O$  para o HSLDBS.

## 5.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO ÍONS CLORETO.

### 5.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados a partir de sais de cloreto, variando as razões molares de zinco e alumínio de 2:1; 3:1 e 4:1 (Zn:Al) estão na Figura 19.

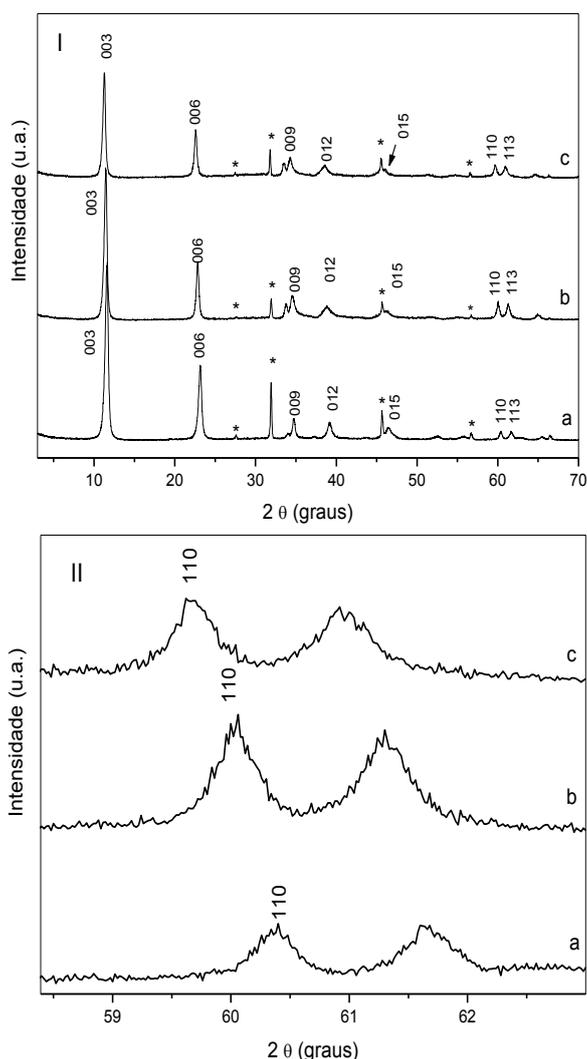


FIGURA 19: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HDL21Cl (a), HDL31Cl (b) e HDL41Cl (c). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA A VISUALIZAÇÃO DO PICO 110.

Os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo especial R-3m), como já discutido

anteriormente é frequentemente encontrado este grupo especial para sistemas HDLs. Observando os difratogramas de raios X, os produtos formados apresentaram uma boa cristalinidade e uma boa sequência de picos basais indicando a presença de um empilhamento ordenado. Devido a presença dos picos de reflexão referentes aos planos no sentido do empilhamento das lamelas (003), (006) e (009). A presença do pico de reflexão para o plano (012) indica a formação de HDLs do polítipo 3R (Figura 19 I) (BRITTO, 2007). Contudo, foram detectados picos de impurezas que estão indicados por asteriscos. As distâncias basais calculadas a partir da lei de Bragg para o plano (009) foram de 7,777; 7,830 e 7,892 Å, para os produtos HDL21Cl, HDL31Cl e HDL41Cl, respectivamente.

Essas distâncias basais são típicas para a intercalação de íons cloreto hidratados (WYPYCH, 2004). A distância basal aumenta com o aumento de zinco na estrutura lamelar devido ao aumento da interação das moléculas de água nesse espaço interlamelar.

Pela a expansão dos difratograma de raios X (Figura 19 II) foi possível observar o deslocamento do pico (110), relativo aos planos (hk0) que estão relacionados com a organização da estrutura no interior das lamelas e desta forma, pode-se calcular o parâmetro de rede "a", relativo à distância entre os metais na lamela (3,066 Å, 3,080 Å e 3,098 Å para as razões molares  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  (2:1, 3:1 e 4:1), respectivamente. O aumento das distâncias entre os metais é atribuído a maior presença de  $Zn^{2+}$  em relação ao  $Al^{3+}$ , na maior razão molar, pois o raio iônico do  $Zn^{2+}$  é 0,74 Å e do  $Al^{3+}$  é 0,535 Å.

### 5.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de FTIR dos HDLs com as diferentes razões molares  $Zn^{2+}:Al^{3+}$  (Figura 20), apresentaram uma banda larga de absorção próximo a  $3500\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações das hidroxilas das lamelas dos HDLs e moléculas de água intercaladas/adsorvidas.

Foram observadas bandas de deformação angular das moléculas de água em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  e as bandas de absorção em aproximadamente  $609\text{ cm}^{-1}$  e  $429\text{ cm}^{-1}$  foram relacionadas às vibrações de flexão M-OH e vibrações de rede das ligações O-M-O, respectivamente. Confirmando a presença de contaminantes, o espectro de FTIR apresenta bandas de

absorção na região de  $1357\text{ cm}^{-1}$  (Figura 20 a), que estão atribuídas ao íon carbonato, co-intercalado ao íon cloreto e o aparecimento de bandas de estiramento de grupos C-H em  $3000\text{ cm}^{-1}$ , de prováveis traços de contaminantes orgânicos.

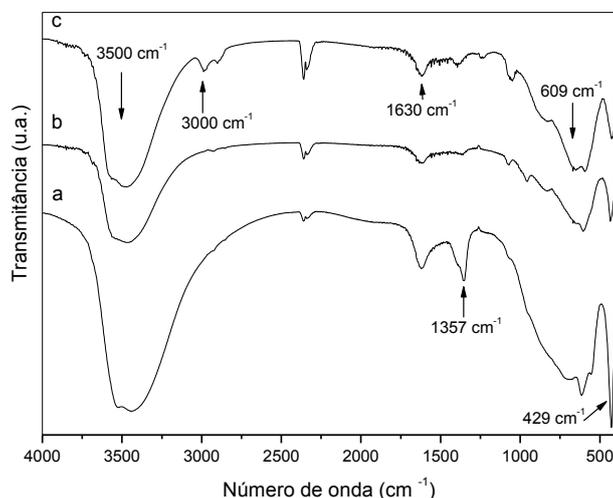


FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS. HDL21Cl (a), HDL31Cl (b) e HDL41Cl (c).

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do HDL na razão molar 2:1 de Zn:Al mostram aglomerados de cristais com uma superfície bastante rugosa (Figura 21).

Após ampliação da imagem pôde-se perceber facilmente a presença de grandes partículas de contaminantes na superfície do produto obtido. A análise de EDS mostrou a presença dos elementos oxigênio, alumínio, zinco e cloreto existentes na estrutura do HDL, condizente com os elementos da estrutura do HDL com íon cloreto. A morfologia do produto HDL31Cl (Figura 22) apresentou superfície bastante rugosa, com a formação de grumos de pequenas dimensões. No entanto, devido a baixa ampliação das micrografias não é possível afirmar qual a seria a provável morfologia desses grumos. A análise de EDS apresentou os elementos oxigênio, alumínio, zinco e cloreto presentes na estrutura do HDL.

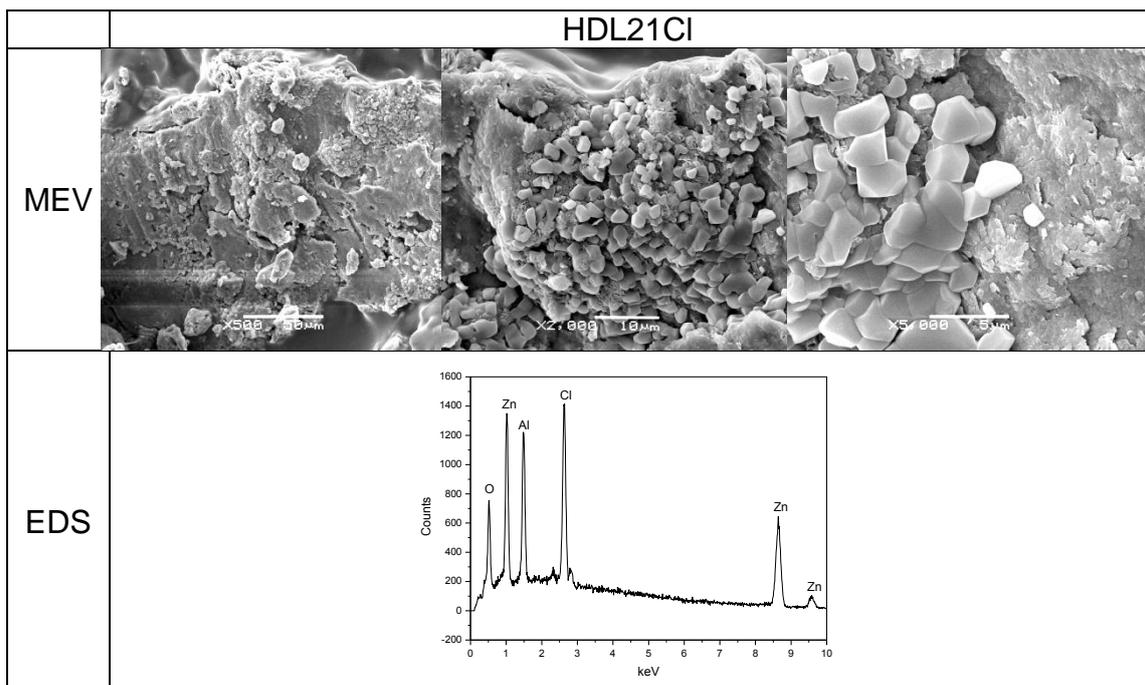


FIGURA 21: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O HDL21Cl

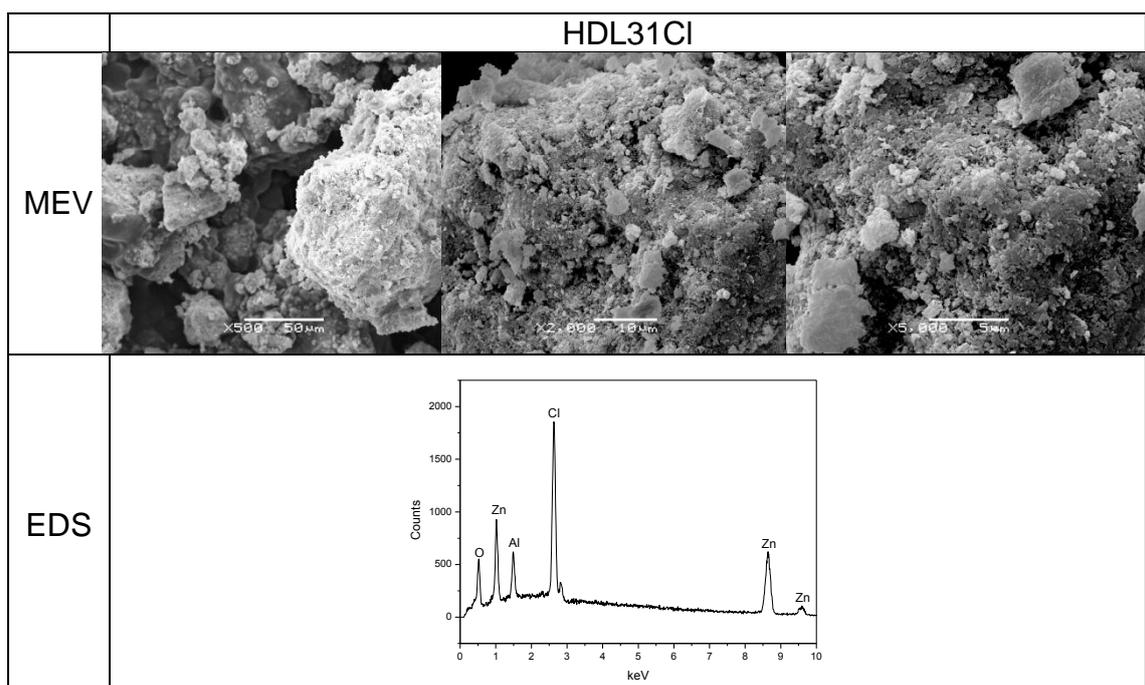


FIGURA 22: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL31Cl.

A superfície do HDL41Cl apresentou morfologia rugosa e existências de partículas grandes prováveis de contaminantes (Figura 23). A imagem quando ampliada para 5000x, mostra a formação de pequenos grumos bastante rugosos dos hidróxidos duplo lamelares, enquanto o contaminante apresenta uma superfície lisa.

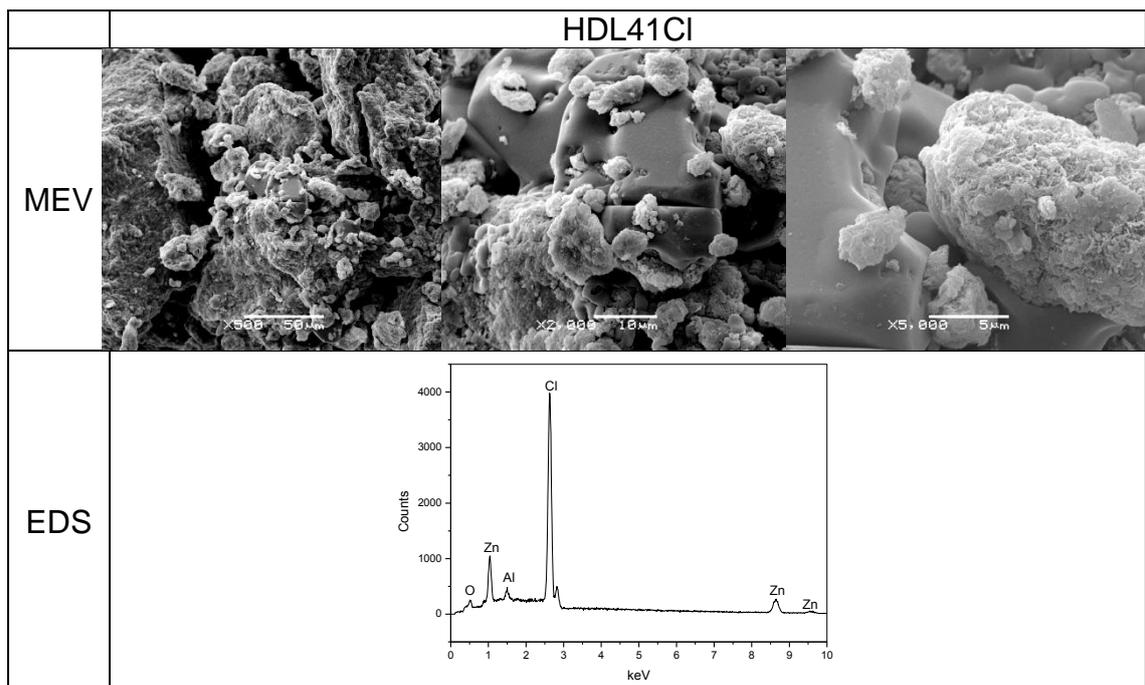


FIGURA 23: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O COMPSTO HDL41Cl.

A medida de DRX dessa amostra apresentou picos finos característicos de contaminantes e os mesmos foram confirmados pelo espectro de FTIR. A análise de EDS retrataram a presença de elementos presentes na amostra.

### 5.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION DDS

#### 5.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânion orgânico dodecilsulfato, variando as razões molares de zinco e alumínio de 2:1; 3:1 e 4:1 (Zn:Al) são mostrados na Figura 24.

Os picos de difração para os produtos intercalados também foram indexados baseados em um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo especial R-3m). Ao observar os difratogramas de raios X foi possível afirmar que os compostos apresentaram estrutura lamelar, pela observação de picos de difração referentes aos planos de reflexão basal na direção do empilhamento das lamelas (00l). Os HDLs intercalados com o ânion DDS permaneceram com a estrutura dos HDLs com polítipo 3R, devido a presença do pico de reflexão do plano cristalográfico (012) (LI, 2012). Após a expansão

dos difratograma de raios X para o pico (110), relativo aos planos (hk0) foi possível observar o deslocamento deste pico.

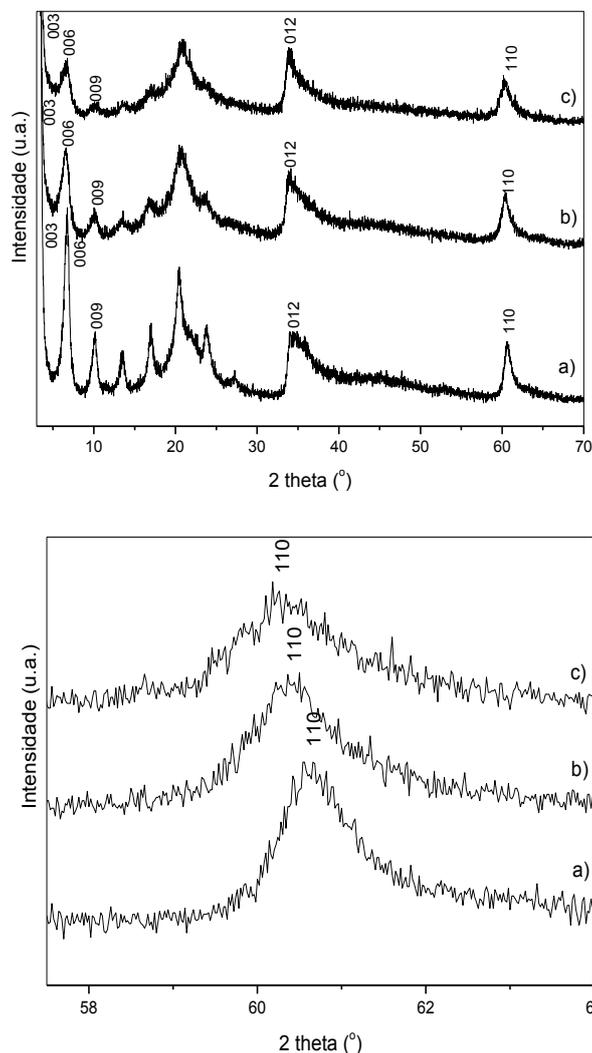


FIGURA 24: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPOSTOS: HDL21DDS (a), HDL31DDS (b) E HDL41DDS (c). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA VISUALIZAÇÃO DO PICO 110.

Na Tabela 4 são listados os valores para o parâmetro de rede “a”, os quais aumentaram com o aumento da razão molar de Zn e Al. Esse fato ocorreu devido ao aumento das distâncias entre os metais e foi atribuído a maior presença de  $Zn^{2+}$  em relação ao  $Al^{3+}$ , na maior razão molar. Isso ocorreu devido aos raios iônicos do  $Zn^{2+}$  ser igual  $0,74\text{Å}$  e do  $Al^{3+}$  igual a  $0,535\text{Å}$ . Esse fenômeno provou a produção de uma série de HDL<sub>x</sub>y/SUR com proporções diferentes dos metais zinco e alumínio. A intercalação dos sais orgânicos foi comprovada pelo deslocamento das reflexões basais na direção de menores ângulos em  $2\theta$ , o que ocasionou um aumento da distância interlamelar. Foi possível observar deslocamentos das reflexões basais nas direções de

menores ângulos em  $2\theta$ , isso ocorre devido ao aumento da distancia basal causada pela intercalação dos ânions surfactantes (Tabela 5).

TABELA 4: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE “A” PARA OS HDLS.

Amostra	$2\theta$	Parâmetro de rede “a”**
HDL21DDS	60,92	3,041
HDL31DDS	60,64	3,054
HDL41DDS	60,44	3,063

\* parâmetro de rede “a”, calculado a partir da equação  $a = 2d$

TABELA 5: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS HDLS.

Amostras	$2\theta$	n	Distância basal (Å)*
HDL21DDS	20,47	6	26,03
HDL31DDS	20,73	6	25,71
HDL41DDS	20,85	6	25,56

\* d calculado a partir da Lei de Bragg  $d = n\lambda/2\sin\theta$ , com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

As distâncias basais obtidas para os compostos HDLxyDDS estão de acordo com a intercalação do ânion dodecilsulfato (ARDANUY, 2011; LI, 2012). É possível checar esse fato, quando se estima o tamanho do anion no espaço interlamelar a partir da diferença entre o espaçamento basal e a espessura da lamela. No caso do produto HDL21DDS temos o espaçamento basal igual a 25,96 Å e se descontarmos a espessura da lamela da brucita igual a 4,8 Å, temos o valor de 19,84 Å, valor próximo do tamanho do anion DDS que é de 20,8 Å.

### 5.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na Figura 25 estão as medidas de espectroscopia de FTIR dos produtos HDLxySUR além na NaDDS. Uma banda larga na região de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , geralmente atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar. Os espectros de todos os produtos, independente da proporção de metal, apresentaram uma banda em  $580 \text{ cm}^{-1}$  que podem estar atribuídas às vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH da lamela, em  $3463 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  característica das hidroxilas das lamelas e de moléculas de água interlamelar/fisissorvida (CURSINO, 2011). Para os produtos HDLxyDDS foi possível observar bandas em  $2960$ ,  $2923$  e  $2846 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação axial dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e em  $1469$  e  $1382 \text{ cm}^{-1}$  vibrações de deformação

angular assimétrica e simétrica de metila proveniente de seu esqueleto orgânico. Em 1232, 1064, 985 e 830  $\text{cm}^{-1}$  encontraram-se bandas característica dos modos vibracionais do grupo sulfato (Lee, 2010).

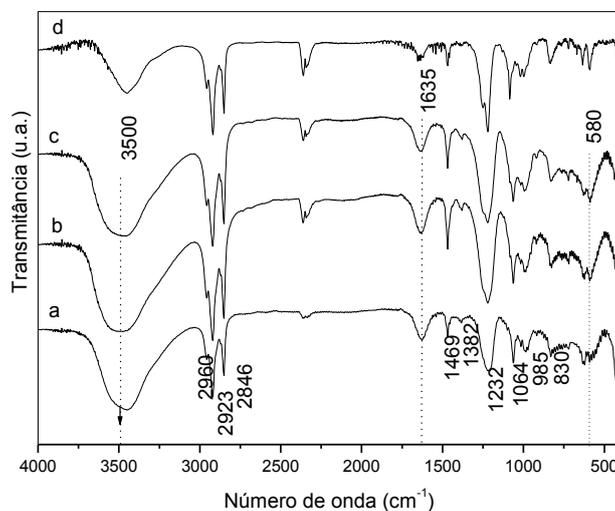


FIGURA 25: ESPECTROS DE FTIR DOS HDLS INTERCALADOS COM ANION DODECILSULFATO ( $\text{Zn}_2\text{Al}$  (a),  $\text{Zn}_3\text{Al}$  (b) e  $\text{Zn}_4\text{Al}$  (c)) E SAL DE SÓDIO DO SURFACTANTE (d).

### 5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma superfície lisa para o produto HDL21DDS (Figura 26) e formação de grumos arredondados. A análise de EDS mostrou a presença dos elementos oxigênio, alumínio, zinco, carbono e enxofre, condizente com a formulação esperada para o composto.

A amostra HDL31DDS apresentou superfície rugosa e porosa na Figura 27. A imagem quando aproximada até 5000 x mostra a formação de escamas compostas por minúsculas auréolas em formato de fitas, efeito provavelmente causado pelo feixe de elétrons. O EDS mostra os elementos presentes nos HDLs como o oxigênio, alumínio e zinco, e elementos presente no ânion DDS, enxofre e carbono.

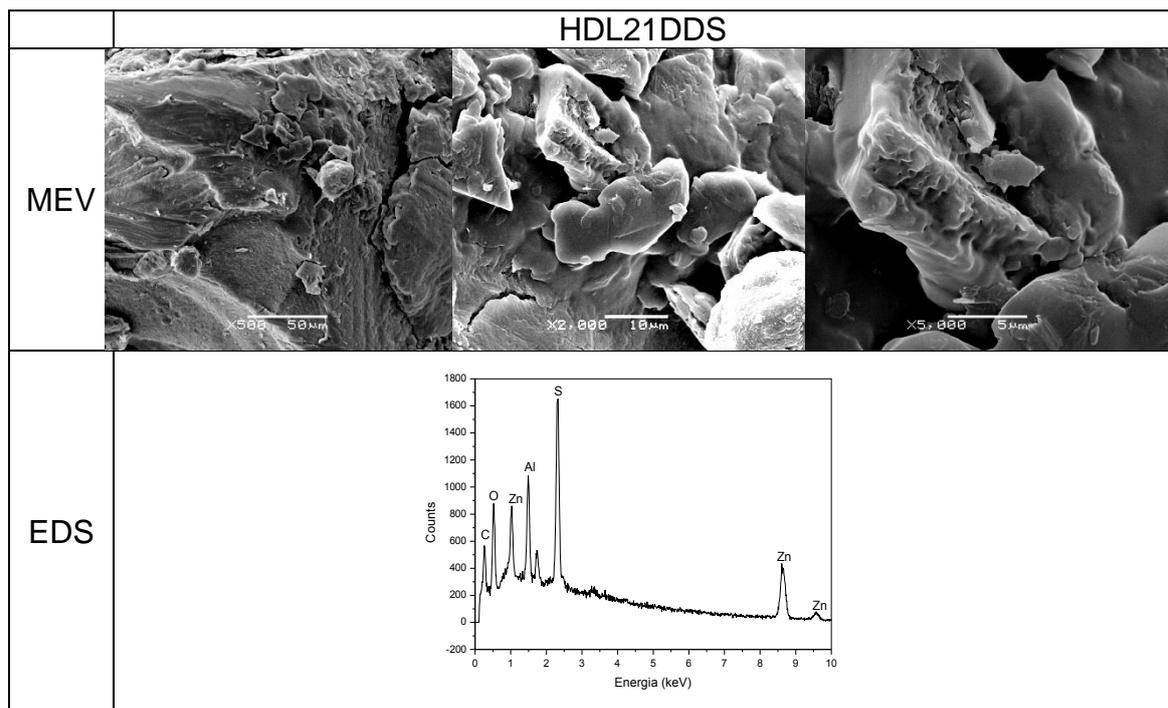


FIGURA 26: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL21DDS.

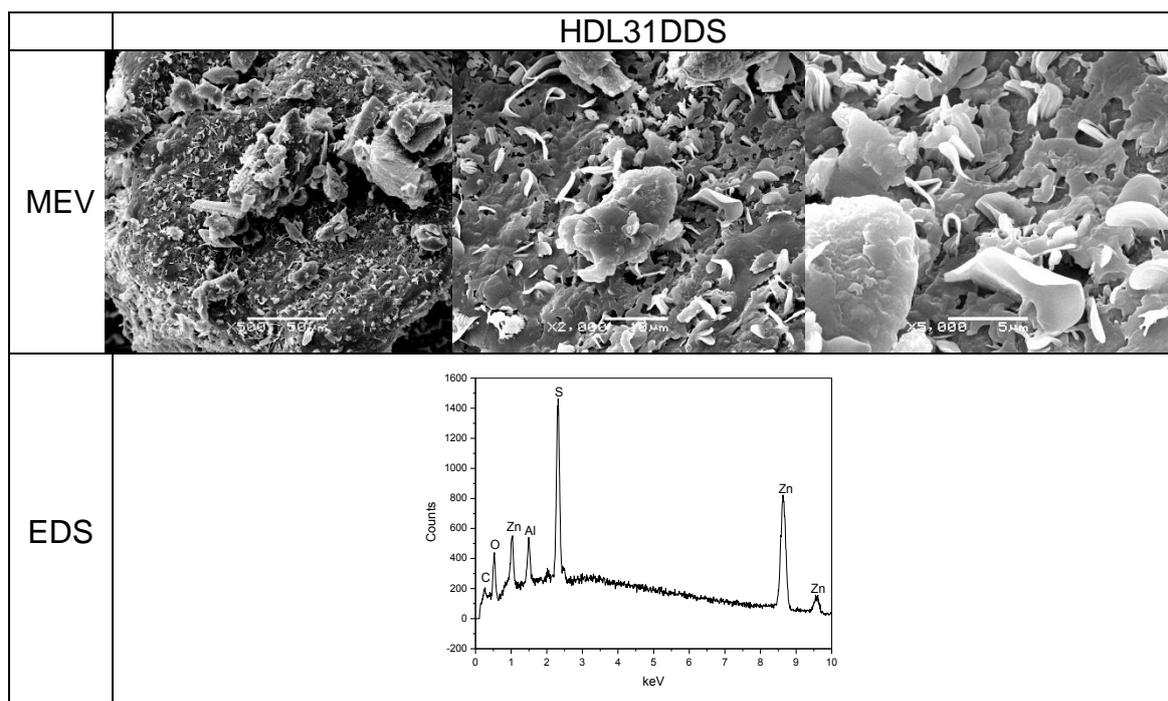


FIGURA 27: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL31DDS.

A morfologia do HDL na razão molar de Zn e Al de 4:1 intercalado com o anion DDS apresentou uma superfície rugosa e porosa (Figura 28). À medida que a imagem foi ampliada pôde-se observar a formação de cristais lamelares com formato irregular. Observa-se a presença de carbono, oxigênio, alumínio, enxofre e zinco de acordo com a estrutura do HDL intercalado com o anion orgânico.

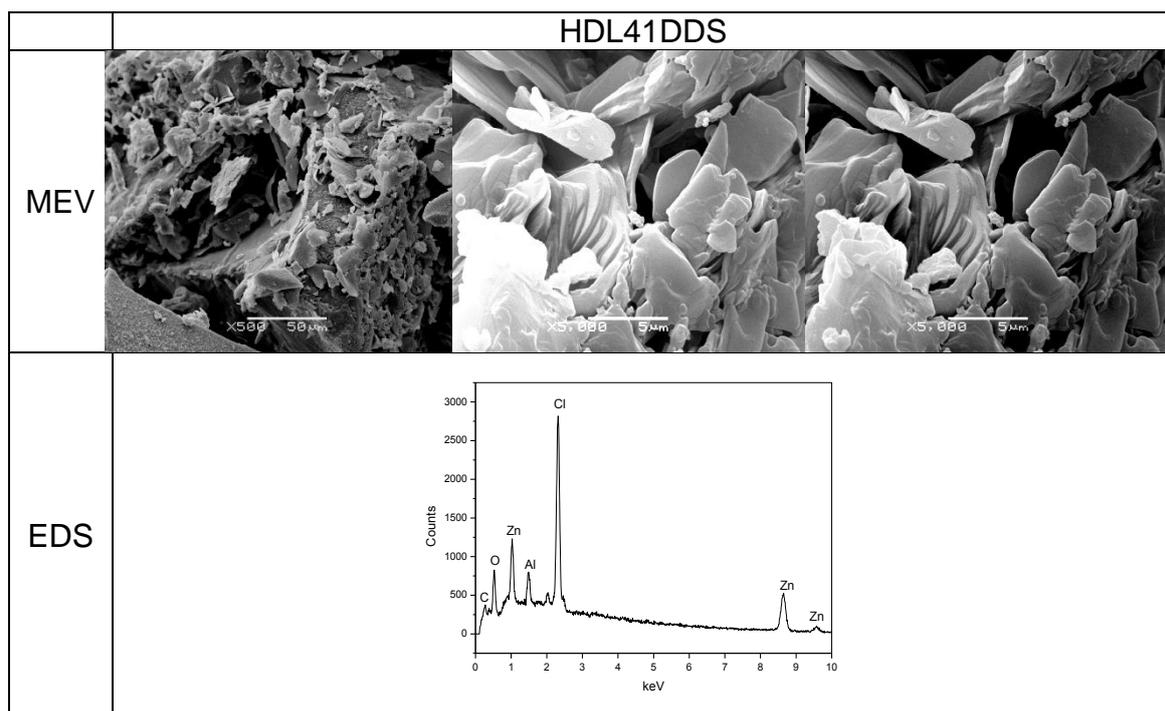


FIGURA 28: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS PARA O COMPOSTO HDL41DDS.

#### 5.3.4 Medidas de análise térmica.

As curvas de decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com o ânion orgânico DDS estão nas Figuras 29-31.

Todas as curvas apresentaram perfis muito semelhantes, onde foi percebida a presença de dois patamares até aproximadamente 200 °C. Um dos patamares foi relacionado a perdas de moléculas de água adsorvidas e interlamelar e o outro ao processo de desidroxilação (devido o colapso da estrutura lamelar em 240 °C). No terceiro patamar ocorreu a perda da matéria orgânica intercalada. E por fim, um último patamar com a formação ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>, em temperaturas mais elevadas (ENNADI, 2000).

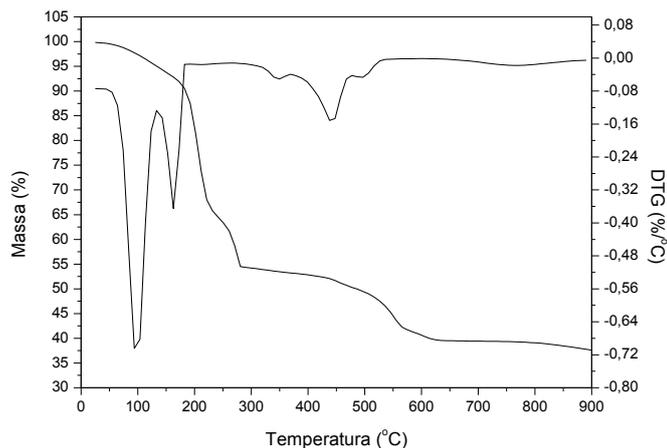


FIGURA 29: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL21DDS.

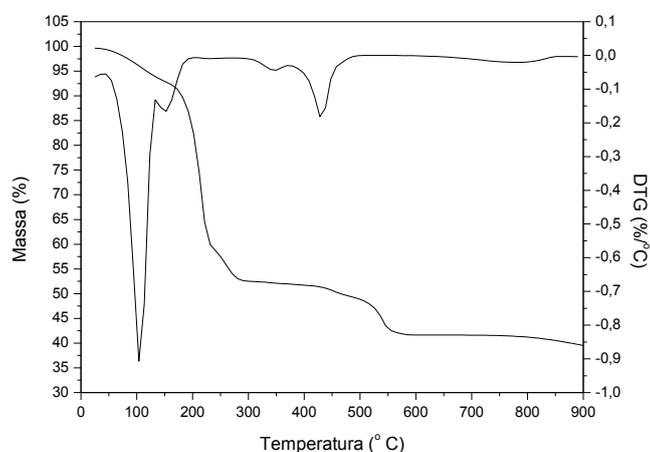


FIGURA 30: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL31DDS.

Na Figura 29, os eventos térmicos entre 35 e aproximadamente 180 °C da curva de DTG representaram uma perda de massa de 9,45 %, relacionados a perdas de moléculas de água do espaço interlamelar do HDL (Ardanuy, 2011). A perda de massa entre 180 e 300 °C foi relacionada à perda de 37,05 % de matéria orgânica, provavelmente do ânion DDS intercalado. A perda de massa de 14,17 % acima de 700 °C foram relacionados à formação de óxidos.

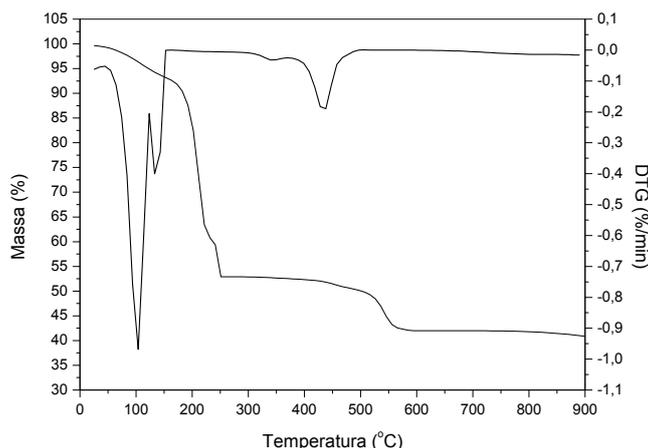


FIGURA 31: MEDIDA DE ANÁLISE TÉRMICA PARA O COMPOSTO HDL41DDS.

Na decomposição térmica do HDL na razão molar de 3:1 de Zn e Al intercalado com o ânion DDS (Figura 30), em aproximadamente 170 °C ocorre a perda de moléculas de água (8,66 %), enquanto as perdas de matéria orgânica entre 170 e 400 °C corresponderam a 39,29 %. A perda de massa acima de 500 °C (9,67 %) é relacionada a formação dos óxidos.

Na decomposição térmica do HDL na razão molar de 4:1 intercalado com o ânion DDS (Figura 31), observou-se que a perda de umidade até 170 °C (8,11 %) e 39,3 % de perda de matéria orgânica e possíveis íons cloretos presentes no espaço interlamelar (entre 170 e 350 °C). A perda de massa acima de 550 °C correspondeu a 10,62 %.

De acordo com a Equação 1, as composições químicas estimadas para os HDLs na razão molar de 2:1, 3:1 e 4:1 foram determinadas como sendo:  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(DDS)_{0,35} \cdot 1,18H_2O$  (2:1),  $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(DDS)_{0,41} \cdot 1H_2O$  (3:1) e  $Zn_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(DDS)_{0,48} \cdot 1H_2O$  (4:1). O excesso de ânions DDS nos materiais com razões molares Zn:Al 3:1 e 4:1 pode estar relacionado a presença de moléculas de NaDDS adsorbidizadas entre os íons DDS que servem como um “solvente” para moléculas neutras.

## 5.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM O ÂNION DBS

### 5.4.1 Difração de raios X

Na Figura 32 são mostrados os difratogramas de raios X dos HDLs intercalados com o ânion orgânico DDS, variando as razões de Zn e Al de 2:1; 3:1 e 4:1. Ao observar os difratogramas de raios X foi possível afirmar que os

compostos apresentaram estrutura lamelar, devido a presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal (00l). Os HDLs intercalados com o ânion DBS mantiveram o polítipo 3R devido à presença do pico de difração característico do plano cristalográfica (012).

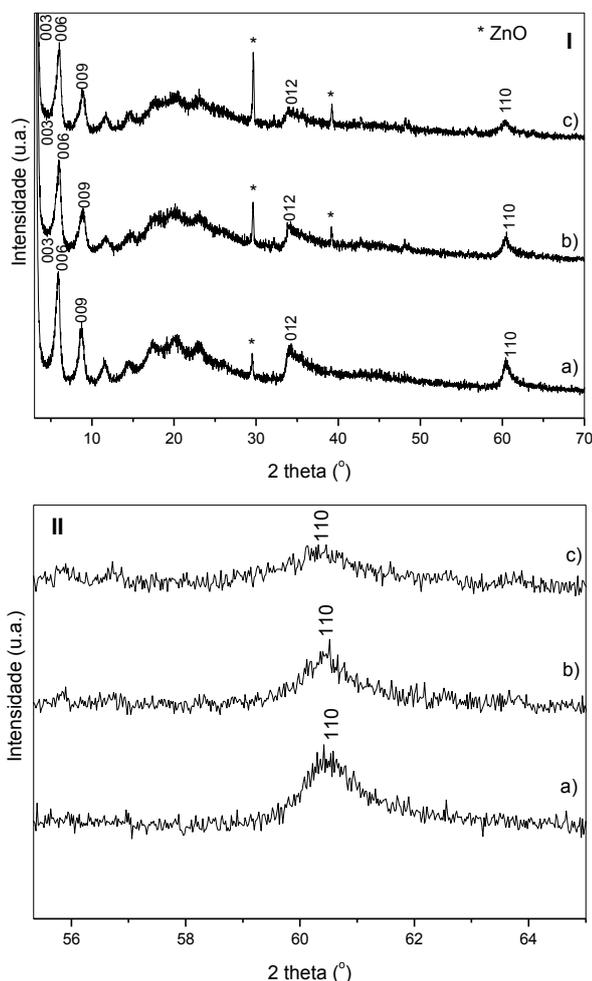


FIGURA 32: I) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPOSTOS: HDL21DBS (a), HDL31DBS (b) e HDL41DBS (c). II) EXPANSÃO DO DIFRATOGRAMA PARA VISUALIZAÇÃO DO PICO 110.

Após a expansão dos difratogramas de raios X para o pico (110), foi observado o deslocamento deste pico que é relativo aos planos (hk0). Esse fato ocorreu devido ao aumento das distâncias entre os metais que foram atribuídos a maior presença de  $Zn^{2+}$  em relação ao  $Al^{3+}$ , na maior razão molar. Isso provou a produção de uma série de HDLxy/SUR com razões molares diferentes dos metais zinco e alumínio. Os cálculos dos parâmetros de rede “a” que provam a íntese de HDLs com diferentes razões molares estão na Tabela 6. Na Figura 32 foi possível observar deslocamentos das reflexões basais nas direções de menores ângulos em  $2\theta$ , isso ocorre devido ao aumento da

distância basal causada pela intercalação dos ânions surfactantes. As distâncias basais calculadas a partir da lei de Bragg estão descritas na Tabela 7 para todos os produtos intercalados.

TABELA 6: CÁLCULO DO PARÂMETRO DE REDE “A” DOS COMPOSTOS HDLXYDBS.

Amostra	2θ	Parâmetro de rede “a”**
HDL21DBS	60,82	3,046
HDL31DBS	60,62	3,054
HDL41DBS	60,56	3,060

\* parâmetro de rede “a”, calculado a partir da equação  $a = 2d$

TABELA 7: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS COMPOSTOS HDLXYDBS.

Amostras	2θ	n	Distância basal (Å)*
HDL21DBS	17,41	6	30,56
HDL31DBS	17,37	6	30,63
HDL41DBS	17,53	6	30,35

\*d calculado a partir da Lei de Bragg  $d = n\lambda/2\sin\theta$ , com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

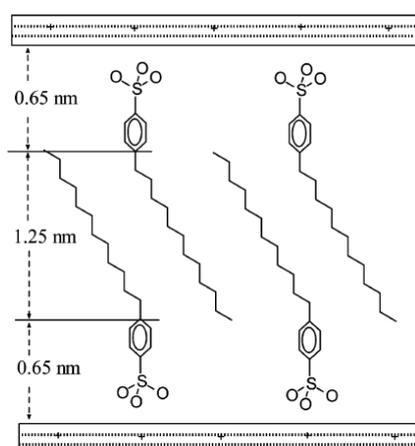


FIGURA 33: PROPOSTA DO ARRANJO ESQUEMÁTICO DOS ÂNIONS DODECILBENZENOSULFONATO INTERCALADOS NO HDL (XU, 2003).

Os produtos HDL<sub>x</sub>yDBS possuíram distâncias basais que confirmaram a intercalação do ânion DBS. Quando se subtraiu a espessura da lamela (4,8 Å) das distâncias basais da ordem de 30 Å, tem-se valores próximo a 25 Å, que é maior que o anion DBS (19,6 Å), estimado pelo programa hyperchem. Essa variação pode ser consequência da forma em que o ânion se encontra no espaço interlamelar, conforme demonstrado pela Figura 33, para a intercalação do íon DBS em HDLs de Mg e Al (Xu, 2003).

### 5.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 34 apresentou as medidas de espectroscopia de FTIR dos produtos HDLxyDBS. O espectro mostrou a presença de bandas de estiramentos específicas dos HDLs, as quais já foram descritas anteriormente.

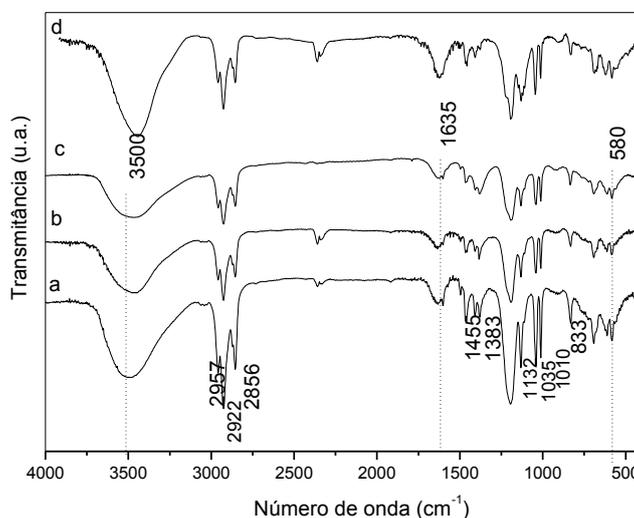


FIGURA 34: ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS: HDL21DBS (a), HDL31DBS (b), HDL41DBS (c) E SAL DE SÓDIO DO SURFACTANTE DBS (d).

Os espectros dos HDLs intercalados com o ânion DBS, (Figura 34 a,b,c) apresentaram bandas típicas de estiramento C-H em  $2957\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ),  $2922\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ) e  $2856\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ). Em  $1132$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$  observou-se bandas características de deformação no plano de C-H aromático e fora do plano em  $833\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $1455\text{ cm}^{-1}$  foi possível verificar bandas relativas à deformação simétrica de  $\text{CH}_3$  e flexão (tesoura) de  $\text{CH}_2$ . As bandas associadas aos ânions sulfonatos encontraram-se em  $1129\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ ) e em  $1035\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$ ). Essas bandas foram características do ânion dodecilbenzenosulfonato e puderam ser verificadas no espectro de seu sal de sódio (Figura 18-Bd) (Zhang, 2007). Comprovando que os respectivos ânions encontram-se intercalados entre as lamelas dos HDLs, confirmando assim o observado nos difratogramas de raios X.

### 5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os produtos HDLxyDBS (Figuras 35 a 37) apresentaram uma superfície mais lisa com pouca rugosidade.

As imagens quando foram aproximadas até  $5000\times$  mostraram a formação de grumos com formas arredondadas. Resultados de EDS

mostraram presença de oxigênio, alumínio e zinco da estrutura do hidróxido duplo lamelar e também a presença de carbono e enxofre devido a intercalação do anion orgânico DBS.

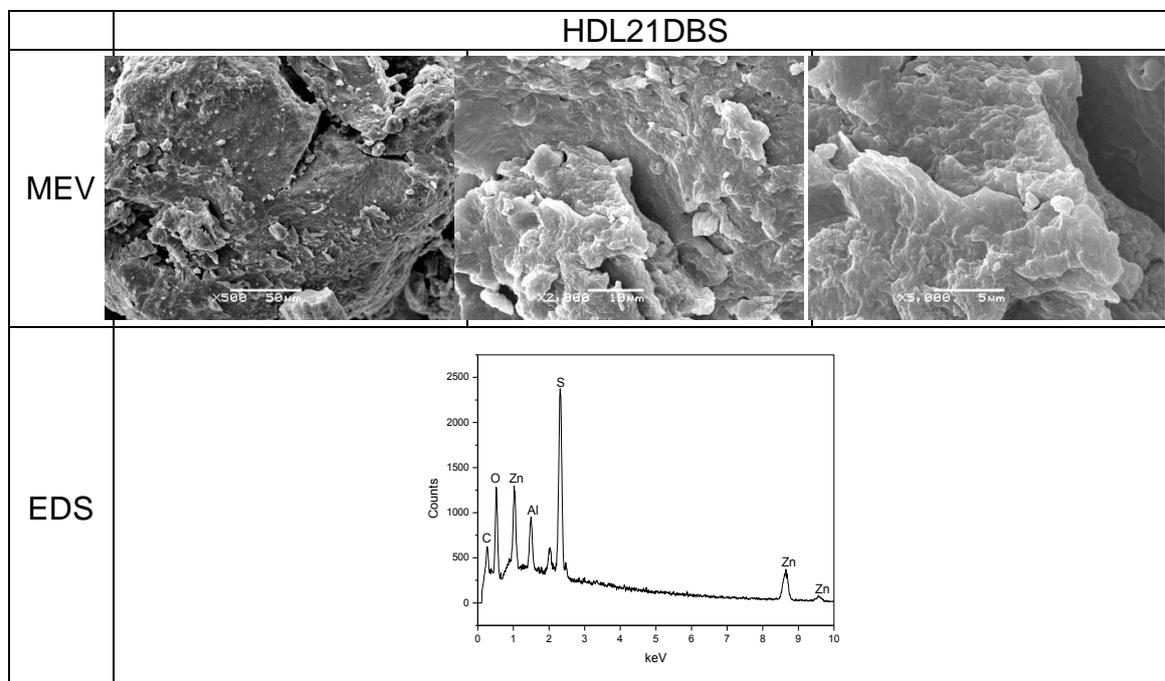


FIGURA 35: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS DO COMPOSTO HDL21DBS

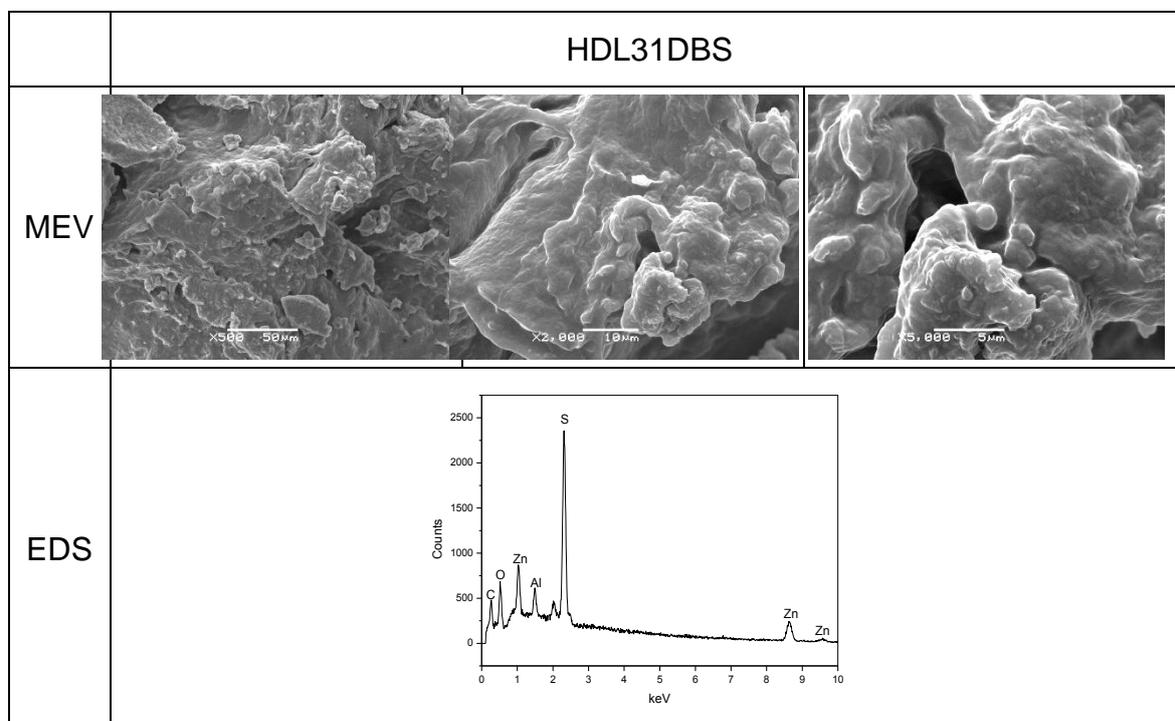


FIGURA 36: IMAGENS DE MEV E ANALISES DE EDS DO COMPOSTO HDL31DBS

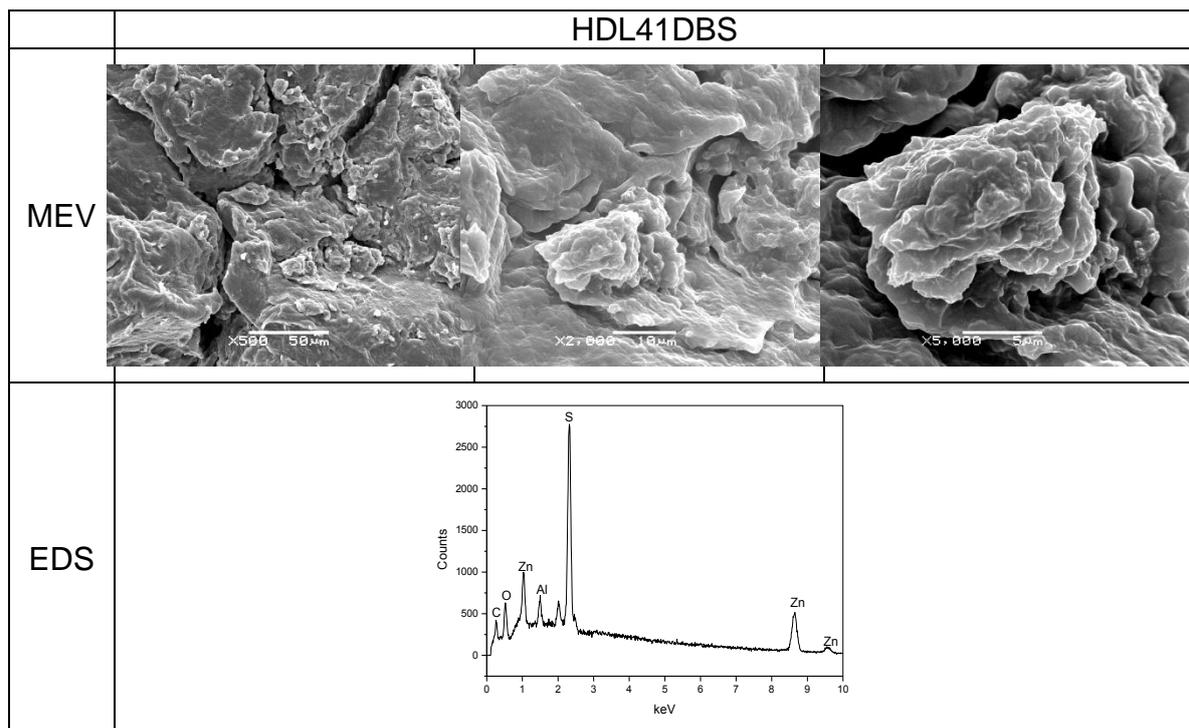


FIGURA 37: IMAGENS DE MEV E ANÁLISES DE EDS DO COMPOSTO HDL41DBS

#### 5.4.4 Medidas de análise térmica.

As curvas de decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com o anion orgânico DBS são mostradas nas Figuras 38-41. Todas as curvas apresentaram perfis muito semelhantes, onde foi percebida a presença de dois patamares até aproximadamente 250 °C. Um dos patamares foi relacionado a perdas de moléculas de água adsorvidas e interlamelar e o outro, devido o colapso da estrutura lamelar em 240 °C, quando ocorre a desidroxilação. No terceiro patamar ocorreu a perda da matéria orgânica intercalada. E por fim, um último patamar com a formação de ZnO, SO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em temperaturas mais elevadas (ENNADI, 2000).

Perdas de massa até 170 °C, correspondentes a alguns eventos na curva de DTG nessa temperatura, foram relacionados a perda de moléculas de água (Figuras 38 a 41). Na Figura 38, a perda de umidade foi de 8,11 % e de 33,85 % de matéria orgânica entre as temperaturas de 160 e 310 °C, provavelmente DBS intercalado (ARDANUY, 2011). As perdas de massa (17,97 %) acima de 500 °C foram relacionados à formação de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

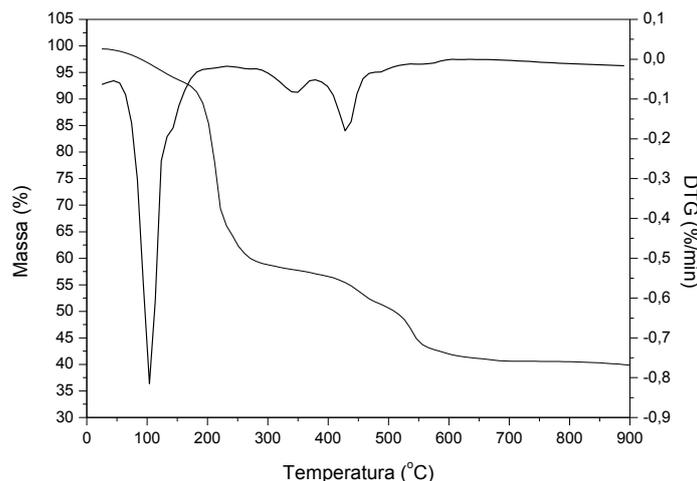


FIGURA 38: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL21DBS.

Na decomposição térmica do HDL31DBS (Figura 39), a perda de moléculas de água corresponderam a 8,6 % enquanto a perda de matéria orgânica correspondeu a 34,82% correlacionados aos picos na curva de DTG entre as temperaturas de 300 e 400 °C. Acima de 600 °C ocorreu uma perda de 23,13 % relacionado a formação de óxidos.

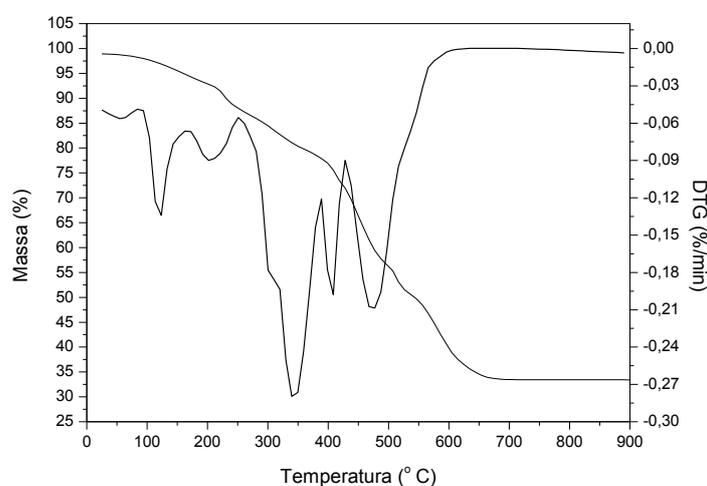


FIGURA 39: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL31DBS.

A medida de análise térmica do hidróxido duplo lamelar na razão molar de 4:1 intercalado com DBS (Figura 40) mostrou perda de 8,28 % de moléculas de água e 34,82 % de perda de matéria orgânica o que correspondeu o pico de DTG entre as temperaturas de 300 até aproximadamente 550 °C. A perda de massa de 20,79 % acima de 600 °C está relacionada com a formação de óxidos.

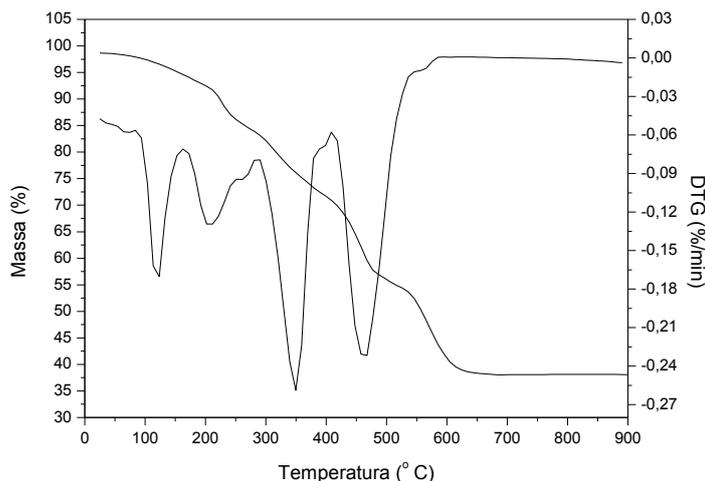


FIGURA 40: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DO COMPOSTO HDL41DBS.

De acordo com a Equação 1, as composições químicas estimadas para o HDL na razão molar de 2:1, 3:1 e 4:1 de Zn e Al intercalado com DBS foram respectivamente de:  $Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(DDS)_{0,33} \cdot 1,29 H_2O$  (2:1),  $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(DDS)_{0,45} \cdot 1,24 H_2O$  (3:1) e  $Zn_{0,80}Al_{0,20}(OH)_2(DBS)_{0,50} \cdot 1,31 H_2O$  (4:1). Novamente os teores de ânion DBS estão maiores que os valores definidos pelas fórmulas, provavelmente pelo processo de adsorubilização, como descrito para o caso dos HDL intercalados com o ânion DDS.

## 5.5 COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HNZ E HSLs INTERCALADOS COM OS ÂNIONS DDS E DBS

### 5.5.1 Testes mecânicos

#### 5.5.1.1 Módulo de Young

A Figura 41 e a Tabela 8 apresentaram os resultados para a rigidez dos compósitos contendo HNZ, HSLDDS e NaDDS como carga. Foram observados maiores valores para o módulo quando o polímero continha apenas os sais de sódio dos surfactantes. À medida que se adicionou hidroxinitrato de zinco (HNZ) como carga, em teores de 0,1 e 2,0 %, o compósito manteve a rigidez quando comparado ao polímero puro. A rigidez decaiu quando o teor de carga foi de 0,5 % e quando foram adicionados 1,0 e 2,0 % o material recuperou a propriedade.

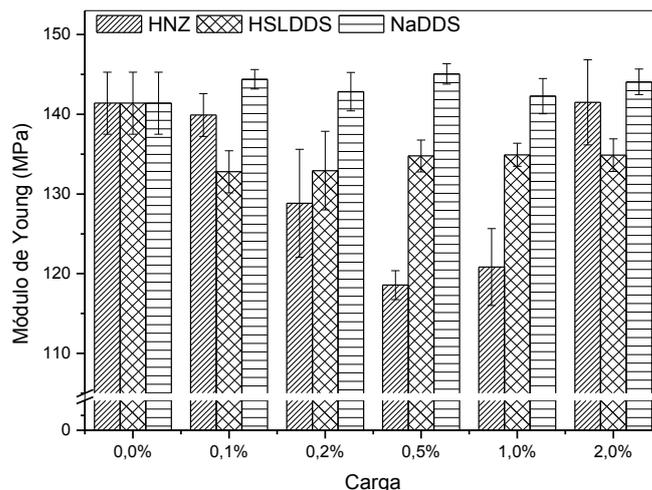


FIGURA 41: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

O HNZ é um argilomineral com caráter organofóbico, ou seja, ele possui pouca, ou quase nenhuma interação com a matriz polimérica. Mas, devido o tamanho das partículas relativamente grandes (micrografias obtidas por MEV) e ser um material com pouca afinidade com a matriz, o HNZ é um material relativamente rígido. E isso colaborou em manter a rigidez do material, quando comparado ao polímero puro. Nos difratogramas (mostrados na próxima seção), percebeu-se que o HNZ permaneceu com a distância basal praticamente igual do hidroxissal antes de processado, atestado a manutenção da sua estrutura no compósito.

TABELA 8: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HNZ	HSLDDS	NaDDS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	139,91± 2,69	132,79±2,65	144,39±1,23
0,2 %	128,82± 6,78	132,93±4,93	142,84±2,41
0,5 %	118,57± 1,82	134,78±2,00	145,07±1,28
1,0 %	120,84± 4,83	134,92±1,44	142,29±2,21
2,0 %	141,50± 5,34	134,87±2,04	144,07±1,60

Os valores dos módulos decaíram com a adição dos hidroxissais intercalados com o ânions DDS (Figura 41 e Tabela 8) e NaDBS como carga (Figura 42 e Tabela 9), independente da porcentagem, quando comparado ao polímero puro. No entanto, com o aumento da porcentagem de carga, o módulo

permaneceu constante. Os hidroxissais intercalados com os surfactantes DDS e DBS deveriam possuir maior afinidade com a matriz, devido ao seu caráter organofílico.

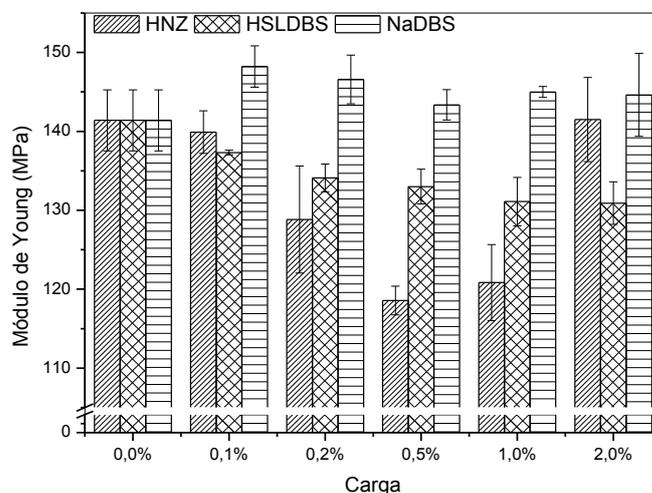


FIGURA 42: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 9: MÓDULOS DE YOUNG PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HNZ	HSLDBS	NaDBS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	139,91± 2,69	137,32±0,28	148,22±2,63
0,2 %	128,82± 6,78	134,10±1,75	146,58±3,90
0,5 %	118,57± 1,82	133,00±2,20	143,36±1,94
1,0 %	120,84± 4,83	131,10±3,07	144,99±0,70
2,0 %	141,50± 5,34	130,90±2,70	144,61±5,25

Devido a essa característica, essa carga contribuiu no deslocamento das cadeias poliméricas, aumentando o alongamento do compósito e consequentemente diminuindo os valores do módulo. Os difratogramas, apresentados na próxima seção, mostraram que esses compostos lamelares esfoliaram, pois não apresentaram picos para os planos de reflexão referentes ao empilhamento das lamelas. Os resultados do módulo de Young para as partículas da carga organofílica (HSLSUR) são explicados porque elas se dispersaram eficientemente na matriz polimérica.

### 5.5.1.2 Tensão máxima

Os resultados para a tensão máxima do PEBD e seus compósitos contendo HNZ e os hidroxissais intercalados com os surfactantes DDS e DBS e seus respectivos sais de sódio são apresentados nas Figura 43 e Figura 44, respectivamente (Tabelas 10 e 11).

A adição dos sais dos surfactantes DDS e DBS aumentaram significativamente (em média 10%) os valores da resistência do material, comparado ao polímero puro. Essas cargas possuem maior afinidade com a matriz polimérica, devido ao seu caráter organofílico e por isso colaboraram no aumento dos valores da resistência. A adição de HNZ e HSLDDS (Figura 43 e Tabela 10) diminuíram os valores da resistência do composto em relação ao polímero puro, mas mesmo diminuindo os valores, a propriedade se manteve constante à medida que se aumentou a adição dessas cargas.

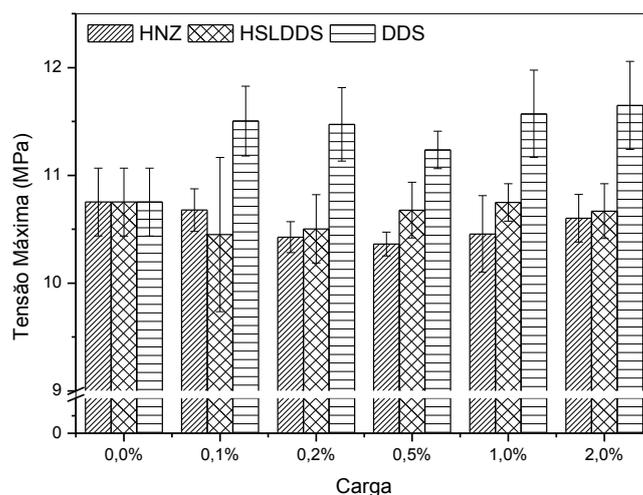


FIGURA 43: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

O hidroxissal intercalado com o surfactante DDS apresentou valores inferiores a todos os outros materiais (Figura 44 e Tabela 11). À medida que a porcentagem da carga aumentou até 1,0 %, a resistência dos compósitos diminuiu. Mas, com a adição de 2,0 % a resistência do material ficou muito próxima dos valores da adição do HNZ e do PEBD puro.

TABELA 10: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HNZ	HSLDDS	NaDDS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,68±0,20	10,45±0,72	11,50±3,23
0,2 %	10,43±0,14	10,50±0,32	11,47±3,42
0,5 %	10,36±0,11	10,68±0,26	11,24±1,74
1,0 %	10,46±0,36	10,75±0,17	11,57±4,05
2,0 %	10,60±0,22	10,67±0,26	11,65±4,08

Quando a tensão não é mais proporcional ao alongamento, o material sofre deformações plásticas, não permitindo que volte ao seu estado original quando retirada a força de estiramento. Isso ocorre, porque, primeiro há o escoamento das moléculas e depois elas são orientadas numa direção solicitada, e quando atingem um grau elevado de orientação, começa o processo de ruptura (CANEVAROLO, 2006). É possível imaginar que nos ensaios de tração do PEBD, ocorra o escoamento por bandas de cisalhamento na tensão máxima obtida do material. Isso ocorre por mudanças nas deslocamentos em planos de escoamentos específicos. As bandas de cisalhamento são finas regiões planas de elevada deformação por cisalhamento e iniciam em regiões onde há pequena heterogeneidade de deformação, devido a imperfeições internas ou da superfície, ou à concentração de tensão (CANEVAROLO, 2006).

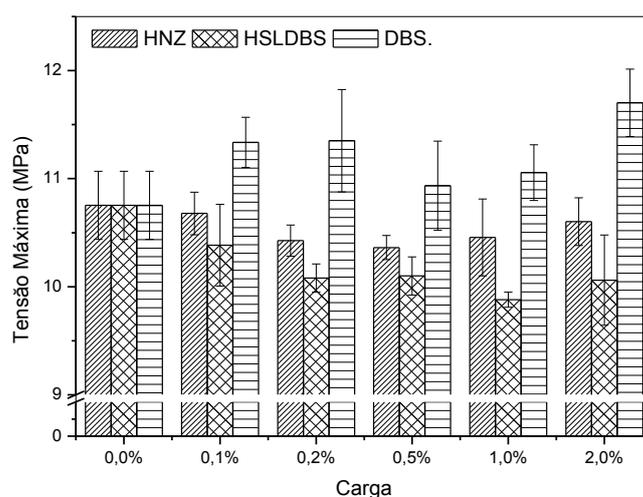


FIGURA 44: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS.

Assim, pode-se explicar que a adição dos HSLs como cargas contribuíram na homogeneidade dessas deformações e deslocamentos dos

planos de escoamentos, e esse fenômeno prejudicou os resultados da resistência dos compósitos.

TABELA 11: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HNZ	HSLDBS	NaDBS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,68±0,20	10,38±0,38	11,34±0,23
0,2 %	10,43±0,14	10,08±0,13	11,35±0,47
0,5 %	10,36±0,11	10,10±0,18	10,94±0,41
1,0 %	10,46±0,36	9,88±0,07	11,06±0,26
2,0 %	10,60±0,22	10,06±0,42	11,70±0,31

### 5.5.1.3 Alongamento

As medidas de alongamento dos compósitos contendo HNZ e hidroxissais intercalados com DDS e DBS, além dos seus respectivos sais de sódio são observados nas Figuras 45 e 46 e Tabelas 12 e 13.

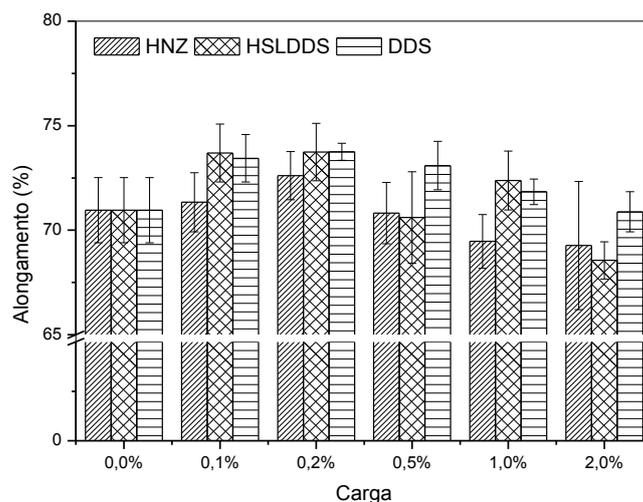


FIGURA 45: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 12: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HNZ	HSLDDS	NaDDS
0,0 %	70,96 ±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	71,34 ±1,42	73,69±1,38	73,44±1,14
0,2 %	72,61±1,15	73,74±1,37	73,75±0,41
0,5 %	70,82±1,46	70,61±2,19	73,09±1,16
1,0 %	69,47±1,29	72,38±1,41	71,84±0,61
2,0 %	69,27±3,07	68,56±0,89	70,88±0,96

Quando se observa os resultados para HSLDDS (Figura 45 e Tabela 12), percebeu-se que com o aumento da porcentagem das cargas, ocorreu a diminuição dos valores para o alongamento comparado ao polímero puro. A adição do hidroxissal intercalado com DBS e o próprio surfactante NaDBS (Figura 46 e Tabela 13) obtiveram valores muito próximos, com a adição de 0,1 % de carga, os valores forem inferiores ao polímero puro. Mas, a adição de 0,2 a 2,0 % dessas cargas foi possível obter resultados superiores ao polímero puro e à adição de HNZ como carga.

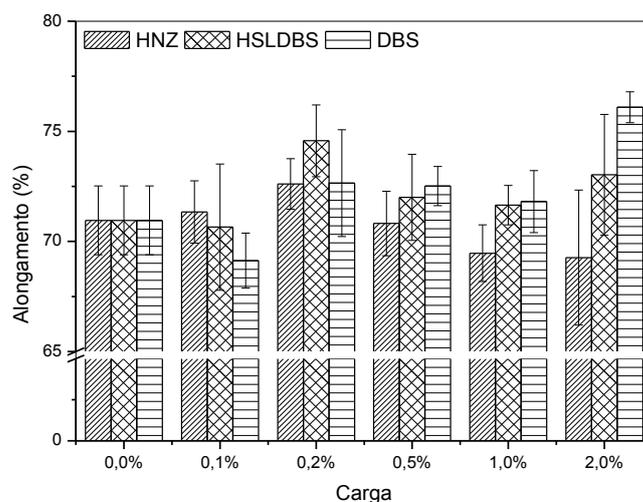


FIGURA 46: RESULTADOS PARA O ALONGAMENTO PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO CARGA 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 E 2,0% HNZ, HSLDBS E NaDBS.

TABELA 13: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HNZ	HSLDBS	NaDBS
0,0 %	70,96 ± 1,56	70,96 ± 1,56	70,96 ± 1,56
0,1 %	71,34 ± 1,42	70,65 ± 2,87	69,13 ± 1,26
0,2 %	72,61 ± 1,15	74,58 ± 1,63	72,65 ± 2,42
0,5 %	70,82 ± 1,46	72,00 ± 1,96	72,52 ± 0,89
1,0 %	69,47 ± 1,29	71,65 ± 0,90	71,81 ± 1,41
2,0 %	69,27 ± 3,07	73,03 ± 2,75	76,10 ± 0,70

Os materiais que apresentaram maiores valores para a rigidez (módulo de Young), apresentaram menores valores para o alongamento. Isso é explicado devido a afinidade dos hidroxissais intercalados com surfactantes com a matriz polimérica, e isso facilitou o escoamento das fibras dos polímeros, colaborando no aumento da ductilidade dos compósitos. Valores para ductilidade superiores ao polímero puro são interessantes, especialmente quando se quer obter materiais compósitos capazes de absorver impacto e

choques (SEYMOUR, 1996). O alongamento também pode ser uma consequência do movimento das cadeias poliméricas durante o processo de tração.

#### 5.5.1.4 Tenacidade

Os compósitos contendo os surfactantes como cargas apresentaram maiores valores para tenacidade (tenacidade de engenharia). O que significa que o material adquiriu mais resistência com a adição dessas cargas. A adição dos hidroxissais intercalados com DDS e DBS (Figura 47 e 48, Tabelas 14 e 15) não alteraram a tenacidade do material em relação ao polímero puro. Esses resultados são explicados principalmente devido ao deslocamento das moléculas desses compósitos com a adição das cargas, nos ensaios de tração. Na fratura, as moléculas do material sofrem escoamento por bandas de cisalhamento, a qual está relacionada com a interação da matriz polimérica com a carga. Mas, em geral, a resistência global do material não é afetada com a adição dos hidroxissais como carga. E isso torna o material compósito obtido nessa etapa de estudo, muito interessante. Porque os compostos lamelares adicionados mantiveram as propriedades dos polímeros, quanto a rigidez, resistência e tenacidade, mas alteraram a propriedade de alongamento, o que permite o novo material obtido sofrer choques e impactos. Além disso, esses compostos lamelares também podem fornecer resultados interessantes quanto á propriedade de flamabilidade.

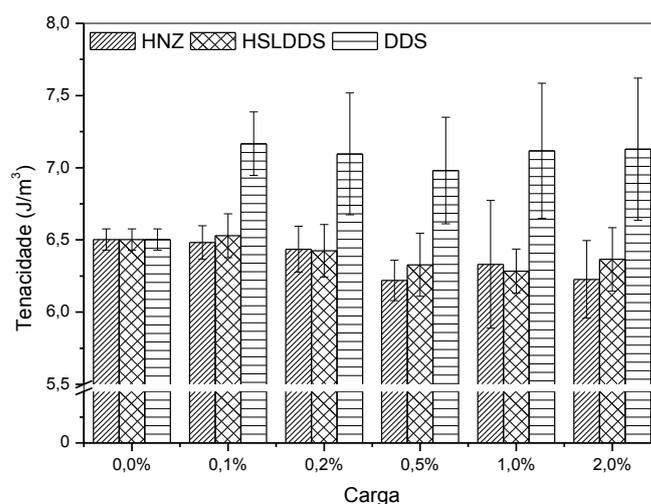


FIGURA 47: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NADDS COMO CARGAS.

TABELA 14: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade ( $\text{MJ} / \text{m}^3$ )		
	HNZ	HSLDDS	NaDDS
0,0 %	$6,50 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,07$
0,1 %	$6,48 \pm 0,12$	$6,53 \pm 0,15$	$7,17 \pm 0,22$
0,2 %	$6,44 \pm 0,16$	$6,43 \pm 0,18$	$7,10 \pm 0,42$
0,5 %	$6,22 \pm 0,14$	$6,33 \pm 0,22$	$6,98 \pm 0,37$
1,0 %	$6,33 \pm 0,44$	$6,28 \pm 0,15$	$7,12 \pm 0,47$
2,0 %	$6,23 \pm 0,27$	$6,37 \pm 0,22$	$7,13 \pm 0,49$

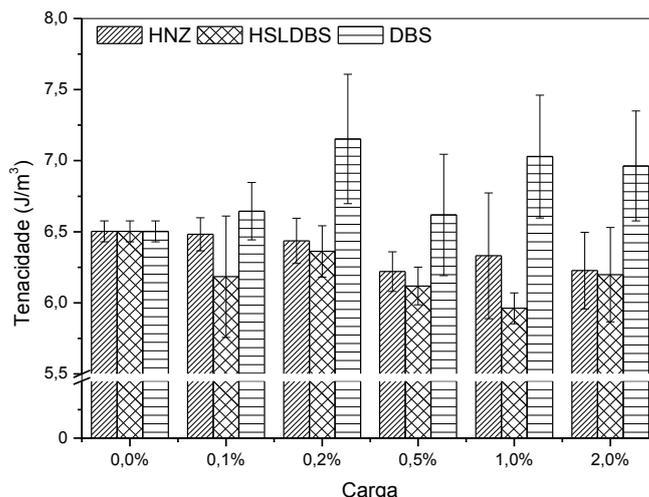


FIGURA 48: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NADBS COMO CARGAS.

TABELA 15: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ, HSLDBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade ( $\text{MJ} / \text{m}^3$ )		
	HNZ	HSLDBS	NaDBS
0,0 %	$6,50 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,07$
0,1 %	$6,48 \pm 0,12$	$6,18 \pm 0,43$	$6,64 \pm 0,20$
0,2 %	$6,44 \pm 0,16$	$6,36 \pm 0,18$	$7,15 \pm 0,46$
0,5 %	$6,22 \pm 0,14$	$6,12 \pm 0,13$	$6,62 \pm 0,43$
1,0 %	$6,33 \pm 0,44$	$5,96 \pm 0,11$	$7,03 \pm 0,43$
2,0 %	$6,23 \pm 0,27$	$6,20 \pm 0,33$	$6,96 \pm 0,39$

### 5.5.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os compósitos de PEBD contendo diversas porcentagens de hidroxinitrato de zinco como cargas são mostrados na Figura 49. Os resultados mostram que os compósitos apresentam picos de difração atribuídos aos planos cristalográficos (110) e (200) do polietileno na forma ortorrômbica (MORAWIEC, 2005) além de picos referentes ao empilhamento das lamelas do hidroxissal (200) e (400). Esse fato comprovou que não houve alteração da estrutura lamelar do hidroxissal, depois do

processo de extrusão para a formação do compósito (não esfoliou). De fato, isso era esperado devido a pouca interação da matriz polimérica com a carga que é organofóbica.

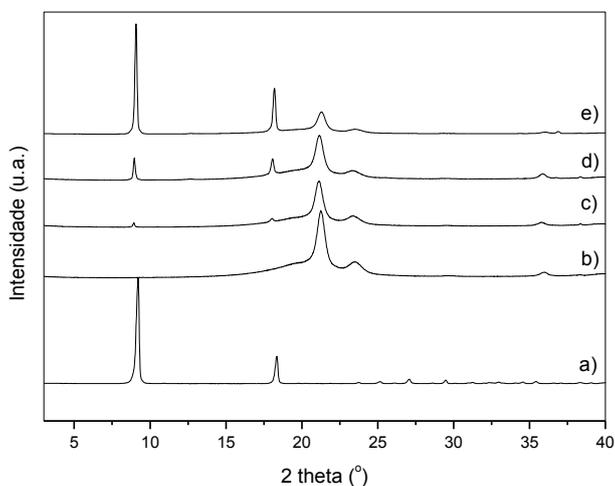


FIGURA 49: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HNZ (a), PEBD (b) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HNZ (c), 0,5 % DE HNZ (d) E 2,0 % DE HNZ (e).

O difratograma de raios X mostrou também o aumento da porcentagem de carga na matriz polimérica, correspondeu o aumento da intensidade dos picos para os planos de reflexão basal (200) e (400).

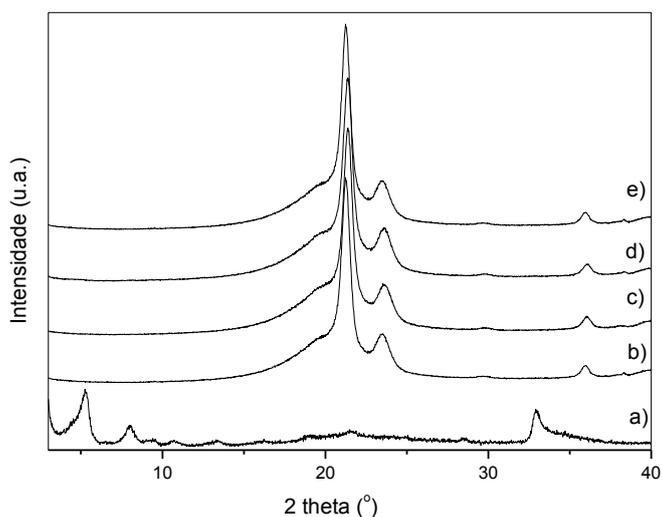


FIGURA 50: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HSLDDS (a), PEBD (b) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HSLDDS (c), 0,5 % DE HSLDDS (d) E 2,0 % DE HSLDDS (e).

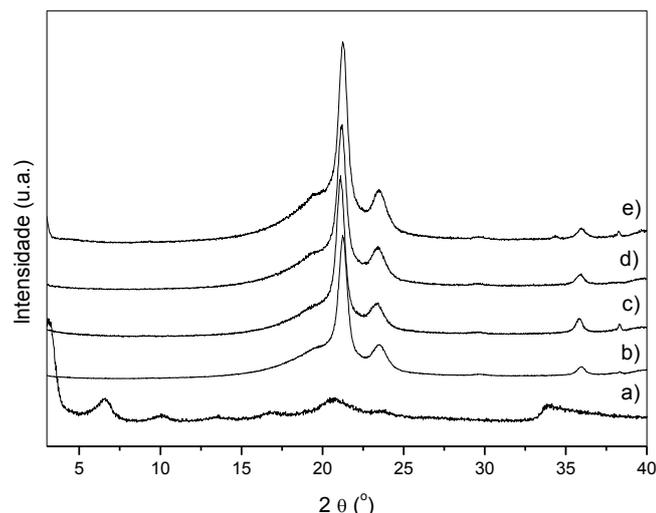


FIGURA 51: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HSLDBS (a), PEBD (b) E COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HSLDBS (c), 0,5 % DE HSLDBS (d) E 2,0 % DE HSLDBS (e).

Os difratogramas dos compósitos contendo HSLDDS e o polímero puro PEBD foram mostrados na Figura 50. Além de picos de difração relativos ao PEBD, não foi possível perceber a presença dos picos de difração das cargas minerais, sugerindo a esfoliação dos compostos lamelares nos compósito. Os mesmos resultados foram obtidos quando foram adicionados hidroxissais intercalados com DBS (Figura 51 c-e). No entanto, com a adição de 2,0 % nos compósitos percebeu-se a evidência de um pequeno pico relativo à reflexão (200), sugerindo a delaminação do material lamelar.

### 5.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para as medidas de MEV foram utilizadas pequenas tiras cortadas dos corpos de prova contendo 2,0 % de carga, para todos os compósitos (Figura 52). De modo geral, as imagens mostram um material bastante homogêneo. Pequenas partículas são observadas em todos os compósitos de PEBD (pontos brilhantes na imagem), independente da carga ser um material organofílico ou organofóbico. As cargas HSLDDS e HSDDBS são hidroxissais que possuem ânions surfactantes intercalados, criando dessa forma uma distância basal maior e um ambiente propício para interagir com a matriz polimérica, fato que deveria promover uma maior dispersão dessas cargas na matriz do PEBD. As partículas das cargas, após o processamento das amostras, adquiriram dimensões sub-micrométricas, dificultando a sua

observação direta nas imagens de MEV, principalmente pelas ampliações máximas possíveis no equipamento utilizado.

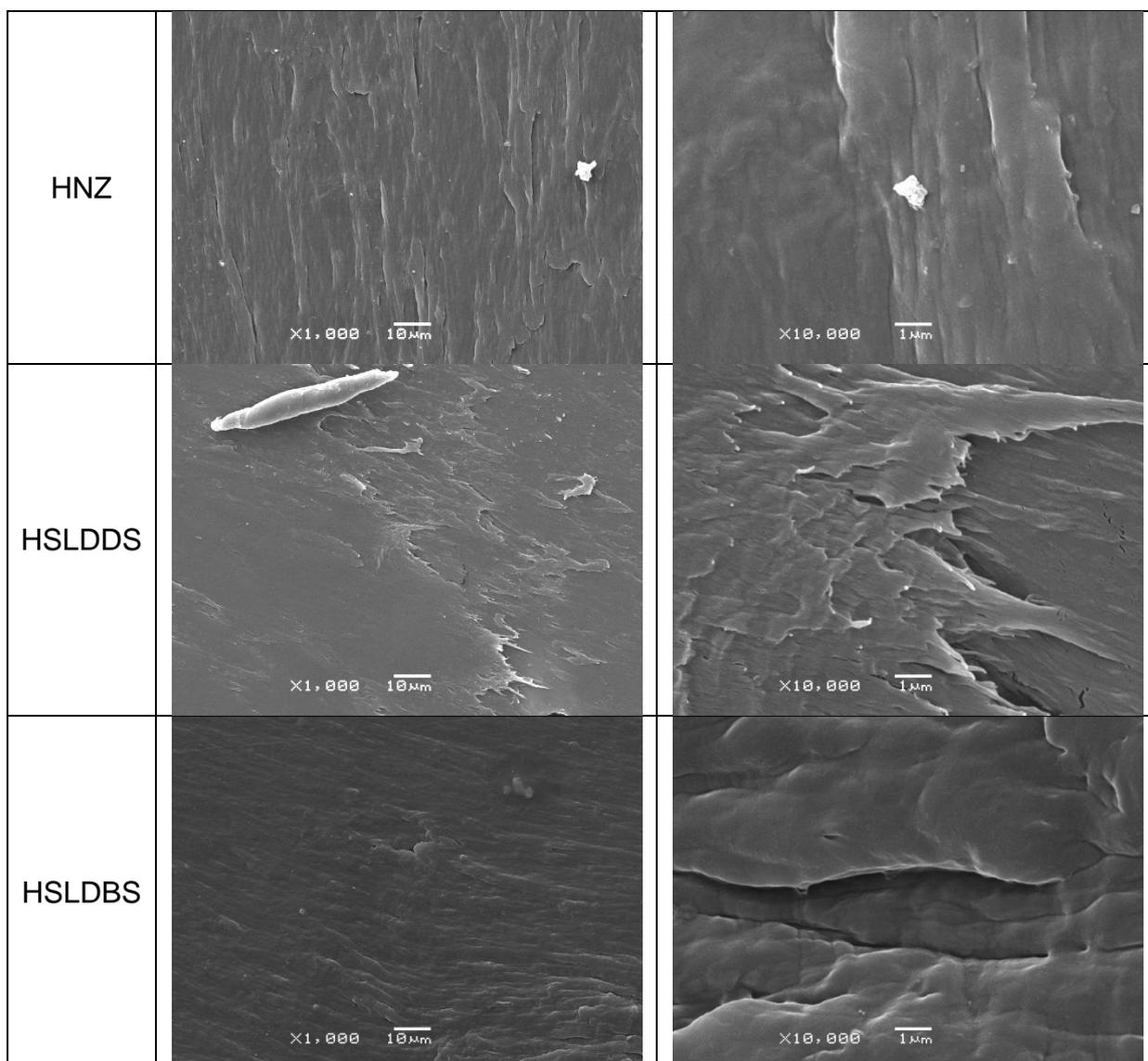


FIGURA 52: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA OS COMPÓSITOS REFORÇADOS COM HNZ, HSLDDS E HSLDBS, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.

#### 5.5.4 Medidas de calorimetria diferencial de varredura

A Figura 53 e a Tabela 16 mostram resultados das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % de HNZ.

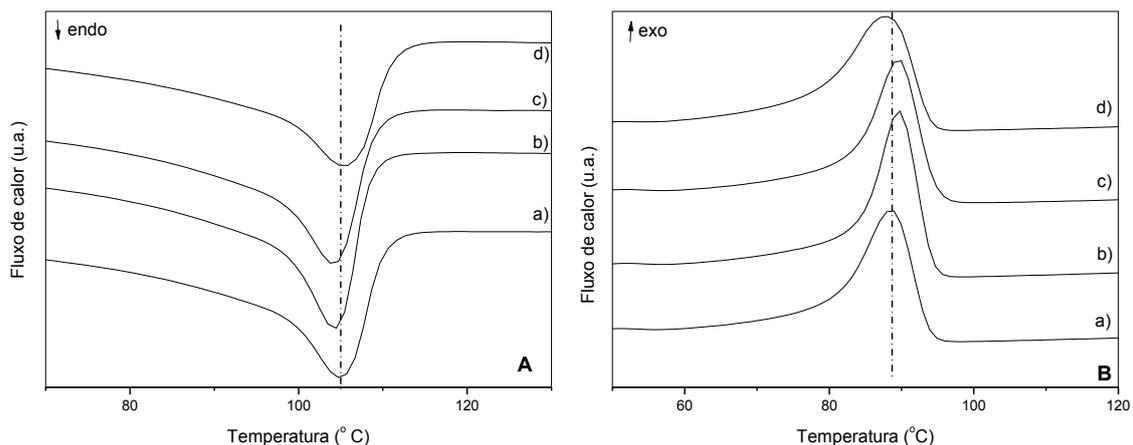


FIGURA 53: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO(B), PARA OS COMPOSTOS – PEBD (a), PEBDHNZ 0,1 % (b), PEBDHNZ 0,5 % (c) e PEBDHNZ 2,0% (d).

De modo geral pôde-se observar que não houve uma interferência das cargas nas temperaturas de fusão e cristalização do PEBD. Os resultados mostraram também que houve uma melhora no índice de cristalinidade do compósito de PEBD quando se utilizou 0,1 % de HNZ como carga quando ocorreu uma variação de 14,5 J/g e 5,6 J/g das entalpias de fusão e de cristalização, respectivamente quando comparado ao polímero puro. Também ocorreu uma variação nesses valores para a adição de 2,0 % de HNZ. No entanto, para a adição de 0,5 % da carga não houve uma variação tão significativa desses valores.

TABELA 16: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNZ COMO CARGA.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHNZ0,1 %	104,3	-93,7	89,6	76,9
PEBDHNZ0,5 %	104,2	-75,9	89,5	71,3
PEBDHNZ 2,0 %	105,4	-80,4	87,9	74,1

A Figura 54 e Tabela 17 mostram os resultados das medidas de DSC para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % da carga hidroxissal intercalado com o ânion DDS.

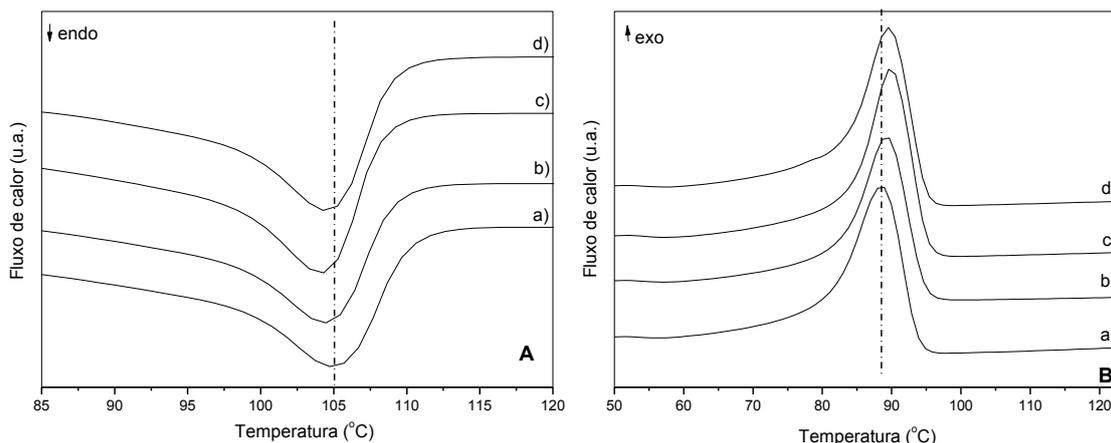


FIGURA 54: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B), PARA OS COMPOSTOS – PEBD (a), PEBDHSLDDS 0,1 % (b), PEBDHSLDDS 0,5 % (c) e PEBDHSLDDS 2,0% (d).

Foi possível observar que as cargas também não influenciaram no ponto de fusão e cristalização do PEBD e que houve um incremento no índice de cristalinidade do PEBD, com a adição de 0,5 % do hidroxissal intercalado com o anion DDS. Isso pode ser comprovado pelo aumento da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) que foi de -79,2 a -86,7 J/g para o PEBD e o compósito de PEBDHSLDDS 0,5 %, respectivamente. Com a adição das demais cargas não houve uma variação significativa nesses valores.

TABELA 17: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HSLDDS COMO CARGA.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHSLDDS 0,1 %	104,4	-72,9	89,3	68,9
PEBDHSLDDS 0,5 %	104,1	-86,7	89,9	73,3
PEBDHSLDDS 2,0 %	104,5	-72,2	89,6	73,8

Resultados das medidas de DSC para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % da carga hidroxissal intercalado com o anion dodecilbenzenosulfonato são mostrados na Figura 55 e Tabela 18.

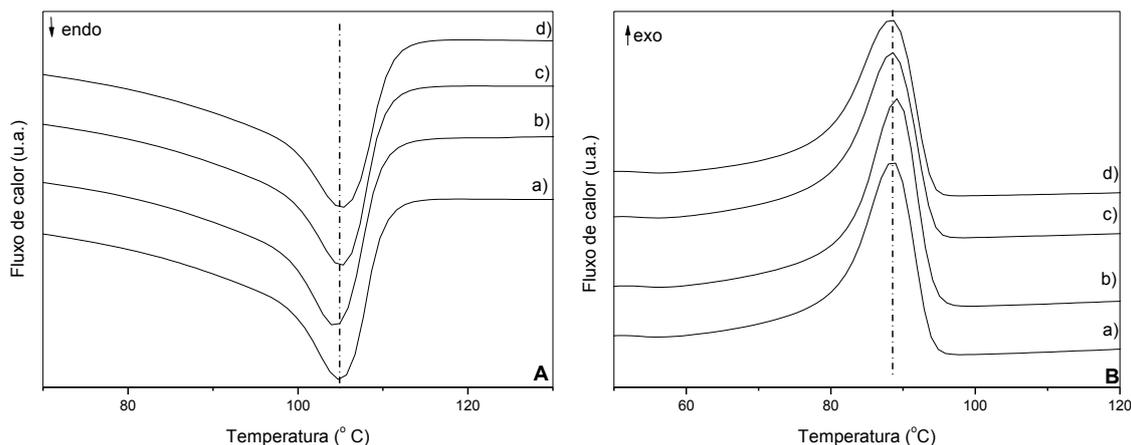


FIGURA 55: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B), PARA OS COMPOSTOS –PEBD (a), PEBDHSLDBS 0,1 % (b), PEBDHSLDBS 0,5 % (c) E PEBDHSLDBS 2,0% (d).

TABELA 18: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD COM O HSLDBS COMO AGENTE DE CARGA

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHSLDBS 0,1 %	104,4	-81,5	89,2	75,7
PEBDHSLDBS 0,5 %	105,1	-81,2	88,5	71,0
PEBDHSLDBS 2,0 %	105,2	-78,2	88,4	69,3

Percebeu-se claramente a pouca interferência das cargas na entalpia de fusão e cristalização dos compósitos.

## 5.6 COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HDLs COM ÂNIONS Cl E INTERCALADOS COM DDS

### 5.6.1 Testes mecânicos

#### 5.6.1.1 Módulo de Young

As Figuras 56 a 57 e Tabelas 19 a 21 mostram resultados para o módulo de Young dos HDLs nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 de Zn e Al, respectivamente, contendo como contra íons Cl, DDS e DBS e os próprios sais dos surfactantes.

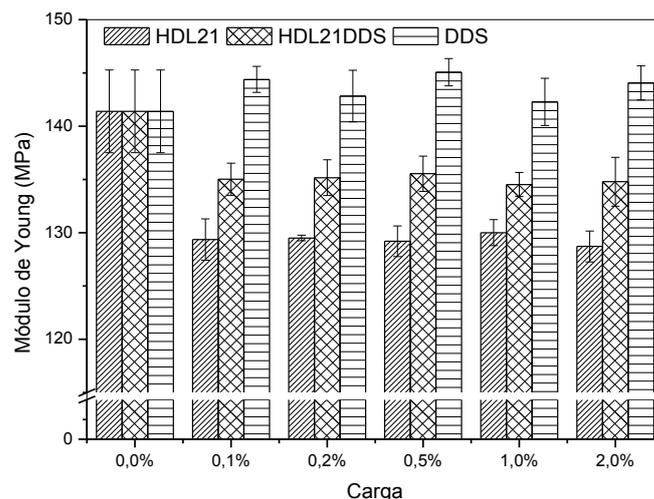


FIGURA 56: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 19: RESULTADOS PARA O MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL21CI	HDL21DDS	NaDDS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	129,35±1,94	135,01±1,51	144,39±1,23
0,2 %	129,50±0,26	135,17±1,67	142,84±2,41
0,5 %	129,21±1,43	135,54±1,66	145,07±1,28
1,0 %	130,01±1,22	134,53±1,12	142,29±2,21
2,0 %	128,71±1,45	134,78±2,30	144,07±1,60

Em geral, a adição dos HDLs contendo como contra íon o cloreto, independente da razão molar, diminuiu os valores para a rigidez dos compósitos comparados ao polímero puro. A adição dos sais dos surfactantes aumentaram os valores para rigidez dos compósitos em relação ao polímero puro, em média de 2 MPa, isso ocorreu devido a maior afinidade da carga com a matriz polimérica, enquanto que os hidroxissais mantiveram valores intermediários.

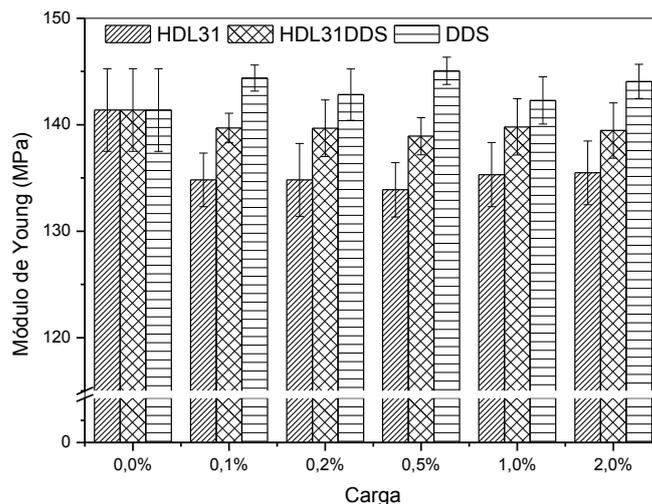


FIGURA 57: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 20: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL31CI	HDL31DDS	NaDDS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	134,82±2,53	139,69±1,39	144,39±1,23
0,2 %	134,83±3,42	139,68±2,65	142,84±2,41
0,5 %	133,89±2,55	138,93±1,75	145,07±1,28
1,0 %	135,32±3,01	139,80±2,65	142,29±2,21
2,0 %	135,48±3,00	139,45±2,60	144,07±1,60

Pôde-se observar também, que o aumento da razão molar tem pouco efeito na rigidez do material. Isso é esperado, considerando-se o fato de que os materiais possuem baixa afinidade pelo polímero, fazendo com que a densidade de íons cloreto intercalados possuam pouco efeito na rigidez do polímero.

Os difratogramas de raios X mostraram (vistos na próxima seção) que os HDLs contendo Cl, não obtiveram sucesso nas esfoliações. Esse fato está relacionado aos valores baixos obtidos para rigidez dos compósitos contendo essas cargas. Uma vez, que é de grande relevância uma boa esfoliação e dispersão, assim como afinidade da carga com a matriz polimérica. Outra explicação seria a pouca, ou quase nenhuma afinidade com a matriz polimérica que os HDLs contendo como contra íon cloreto apresentaram, devido o seu caráter organofóbico.

A adição dos HDLs intercalados com o ânion orgânico DDS, aumentou os valores para módulo em relação a adição dos HDLs organofóbicos (HDLxyCl), mas permaneceram constantes e muito próximos aos valores obtidos para o polímero puro. Percebeu-se também que com o aumento da razão molar dos HDLs, os compósitos obtiveram um crescimento dos valores para módulo, alcançando valores muito próximos do polímero puro, com a adição do HDL na razão molar 4:1 de Zn e Al intercalado com DDS (HDL41DDS), mostrados na Figura 56 e Tabela 21. Os HDLs intercalados com os surfactantes apresentaram caráter mais organofílico e esfoliações (resultados de raios X na próxima seção) o que colaborou no aumento dos valores para o módulo comparado a adição dos HDLs organofóbicos (HDLxyCl).

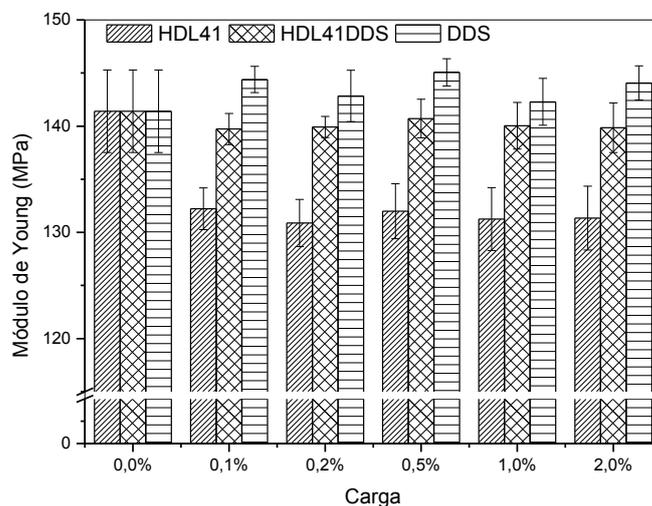


FIGURA 58: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 21: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL41Cl	HDL41DDS	NaDDS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	130,89±2,22	139,91±0,99	144,39±1,23
0,2 %	132,00±2,59	140,72±1,81	142,84±2,41
0,5 %	131,26±2,96	140,04±2,19	145,07±1,28
1,0 %	131,35±3,01	139,86±2,33	142,29±2,21
2,0 %	130,89±2,22	139,91±0,99	144,07±1,60

### 5.6.1.2 Tensão Máxima

Os resultados para a tensão máxima dos HDLs nas razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 de Zn e Al contendo como contra íon Cl e DDS são mostrados nas Figuras 59 a 61 e Tabelas 22 a 24.

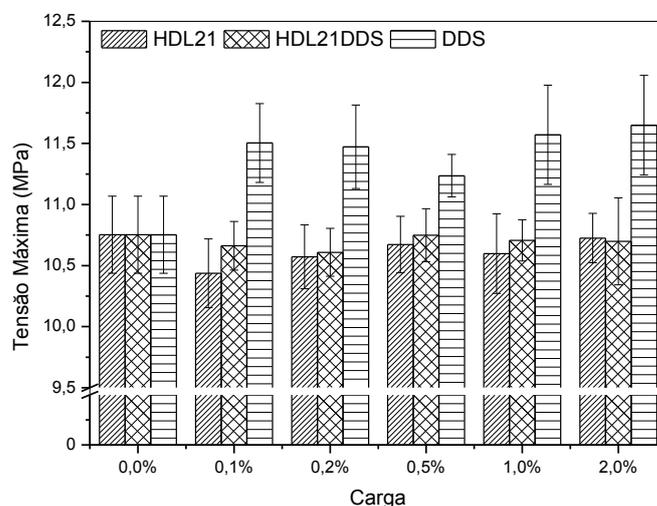


FIGURA 59: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO HDL21, HDL21DDS E DO NaDDS COMO CARGAS.

Observou-se que novamente a adição dos sais de surfactantes como carga, demonstraram resultados superiores quanto a resistência ao polímero puro. Mas, de modo geral, a adição dos HDLs contendo Cl, independente da razão molar, manteve a resistência dos compósitos comparando ao polímero puro. Também foi possível observar que o aumento da razão molar proporcionou aumento nos valores de resistência dos materiais, tanto aqueles que continham Cl, quanto àqueles que continham DDS (Tabelas 22 a 24).

A adição dos HDLs intercalados com DDS nas razões molares 3:1 e 4:1 de Zn e Al apresentaram resultados superiores em relação à adição dos HDLxyCl e ao polímero puro (Figuras 60 e 61, Tabelas 23 e 24).

TABELA 22: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL21Cl	HDL21DDS	NaDDS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,44±0,28	10,66±0,20	11,50±0,32
0,2 %	10,57±0,26	10,61±0,20	11,47±0,34
0,5 %	10,67±0,23	10,75±0,22	11,24±0,17
1,0 %	10,60±0,33	10,71±0,17	11,57±0,41
2,0 %	10,73±0,20	10,70±0,36	11,65±0,41

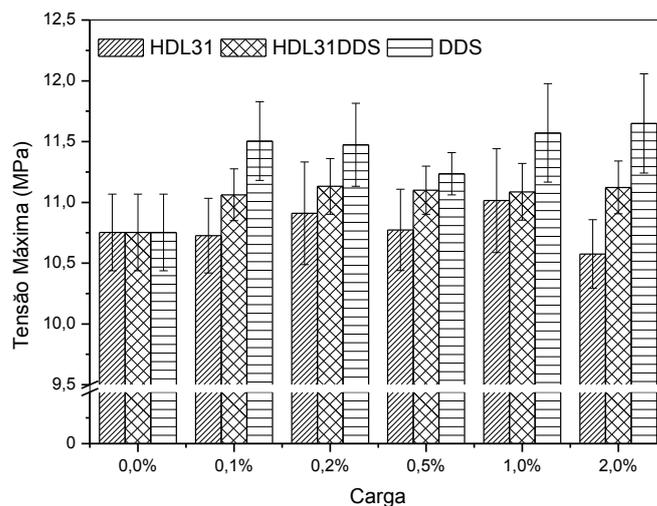


FIGURA 60: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 23: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL31CI	HDL31DDS	NaDDS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,73±0,31	11,06±0,21	11,50±0,32
0,2 %	10,91±0,42	11,13±0,23	11,47±0,34
0,5 %	10,77±0,33	11,10±0,20	11,24±0,17
1,0 %	11,01±0,43	11,09±0,23	11,57±0,41
2,0 %	10,58±0,28	11,12±0,22	11,65±0,41

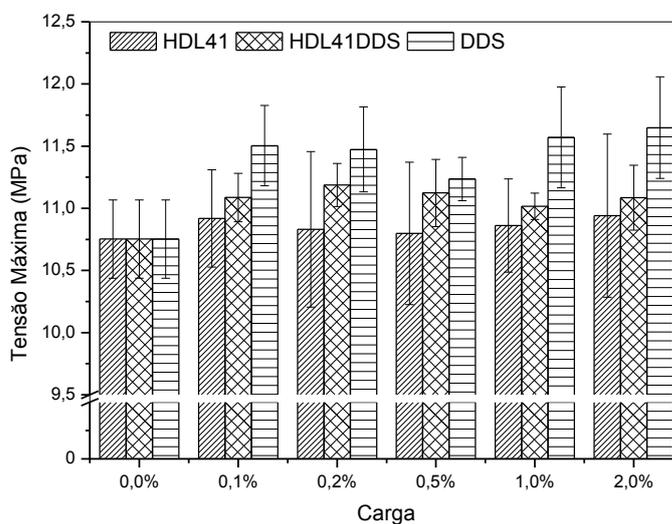


FIGURA 61: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 24: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL41Cl	HDL41DDS	NaDDS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,92±0,39	11,09±0,20	11,50±0,32
0,2 %	10,83±0,63	11,19±0,17	11,47±0,34
0,5 %	10,80±0,57	11,12±0,27	11,24±0,17
1,0 %	10,86±0,38	11,02±0,11	11,57±0,41
2,0 %	10,94±0,66	11,08±0,26	11,65±0,41

Esse fato deve-se especialmente a afinidade da carga organofílica com a matriz polimérica. Supõe-se que na fratura dos corpos de prova ocorreu o escoamento por bandas de cisalhamento, as quais são iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de deformações.

Outro fator que explicaria os resultados seria a esfoliação dos HDLs nos compósitos (resultados de raios X mostrados na próxima seção), a qual facilitaria a interação da matriz polimérica com a carga organofílica, devido ao preenchimento de espaços vazios da matriz.

### 5.6.1.3 Alongamento

Os resultados para o alongamento dos compósitos contendo HDLs na razões molares 2:1, 3:1 e 4:1 de Zn e Al, com contra íons Cl, DDS e também os próprios sais de surfactantes foram mostrados nas Figuras 62 a 64 e Tabelas 25 a 27.

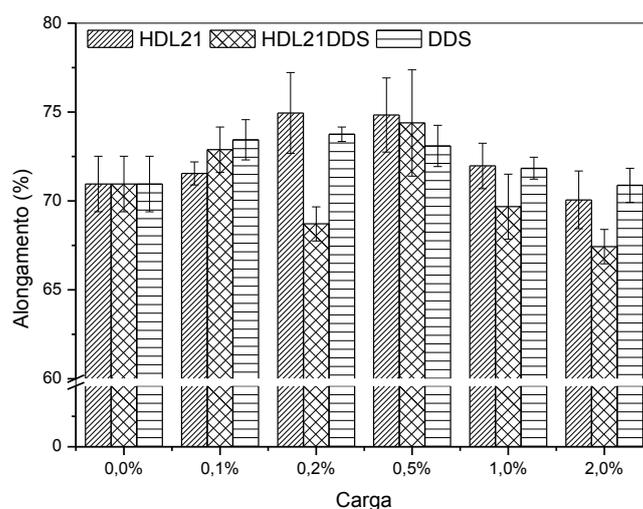


FIGURA 62: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 25: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL21CI	HDL21DDS	NaDDS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	71,55±0,65	72,88±1,27	73,44±1,14
0,2 %	74,95±2,27	68,71±0,96	73,75±0,41
0,5 %	74,84±2,08	74,39±2,99	73,09±1,16
1,0 %	71,97±1,27	69,68±1,83	71,84±0,61
2,0 %	70,06±1,62	67,43±0,96	70,88±0,96

Em geral, os resultados para adição dos sais de surfactantes não foram superiores a adição dos HDLs. Como os compósitos que continham essas cargas possuíam maiores valores para o módulo, conseqüentemente apresentaram valores menores para o alongamento. Quando se observa os resultados das Tabelas 25 a 27, percebe-se que de maneira geral, a adição dos HDLs intercalados com DDS apresentaram valores superiores para o alongamento com a adição dos HDLs contendo CI. Também se observou que a adição dos HDLs como carga nos compósitos de matriz de PEBD apresentaram valores superiores de alongamento em relação ao polímero puro, com exceção de algumas porcentagens.

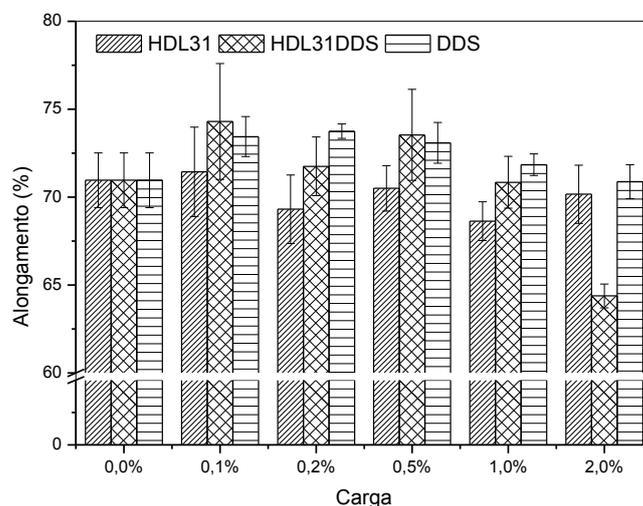


FIGURA 63: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 26: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL31CI	HDL31DDS	NaDDS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	71,44±2,54	74,30±3,30	73,44±1,14
0,2 %	69,31±1,95	71,75±1,67	73,75±0,41
0,5 %	70,50±1,29	73,54±2,59	73,09±1,16
1,0 %	68,63±1,10	70,84±1,47	71,84±0,61
2,0 %	70,16±1,66	64,38±0,68	70,88±0,96

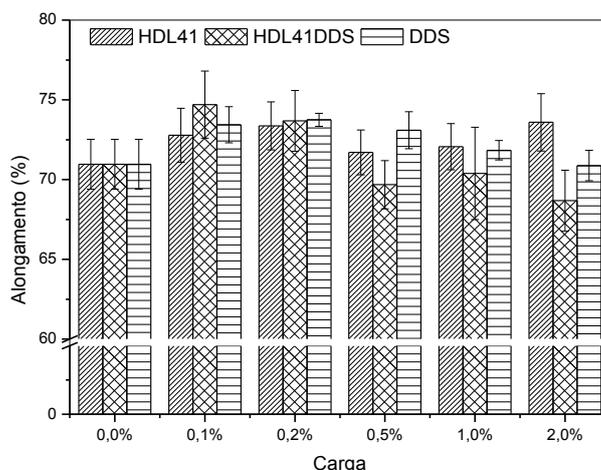


FIGURA 64: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 27: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL41CI	HDL41DDS	NaDDS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	72,78±1,70	74,70±2,10	73,44±1,14
0,2 %	73,37±1,50	73,68±1,91	73,75±0,41
0,5 %	71,70±1,40	69,68±1,51	73,09±1,16
1,0 %	72,06±1,45	70,38±2,89	71,84±0,61
2,0 %	73,59±1,80	68,68±1,91	70,88±0,96

#### 5.6.1.4 Tenacidade

A tenacidade (de engenharia) representa a resistência global dos materiais (SEYMOUR, 1996). Os resultados dessa propriedade foram mostrados nas Figuras 65 a 67 e Tabelas 28 a 30.

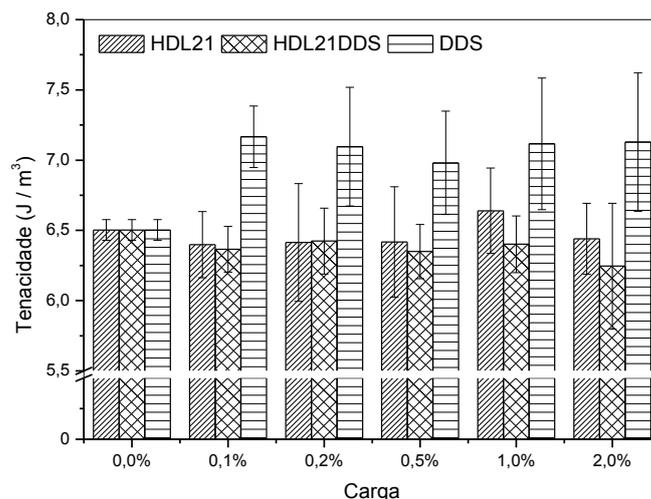


FIGURA 65: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 28: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21, HDL21DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL21Cl	HDL21DDS	NaDDS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,40±0,24	6,37±0,16	7,17±0,22
0,2 %	6,41±0,42	6,42±0,23	7,10±0,42
0,5 %	6,42±0,39	6,35±0,19	6,98±0,37
1,0 %	6,64±0,30	6,40±0,20	7,12±0,47
2,0 %	6,44±0,25	6,25±0,45	7,13±0,49

Observou-se maiores valores com a adição dos sais do surfactante DDS em relação às outras cargas e ao polímero puro. Em geral, a adição dos HDLs, tanto os contendo Cl, como contendo DDS, mostraram resultados muito próximos de tenacidade do polímero puro. Mas, com a adição dos HDLs na razão molar 4:1 de Zn e Al, os resultados foram superiores ao polímero puro (Figura 67 e Tabelas 30). A adição dos HDLs contendo como contra íon cloreto e DDS em compósitos de matriz polimérica de PEBD apresentaram resultados muito interessantes na preparação de novos materiais compósitos inéditos na literatura. Observou-se que essas cargas, especialmente aquelas contendo surfactante, melhoraram a rigidez, a resistência e o alongamento quando comparado ao polímero puro. Além disso, seria muito interessante investigar outras propriedades desses novos compósitos, como por exemplo a flamabilidade.

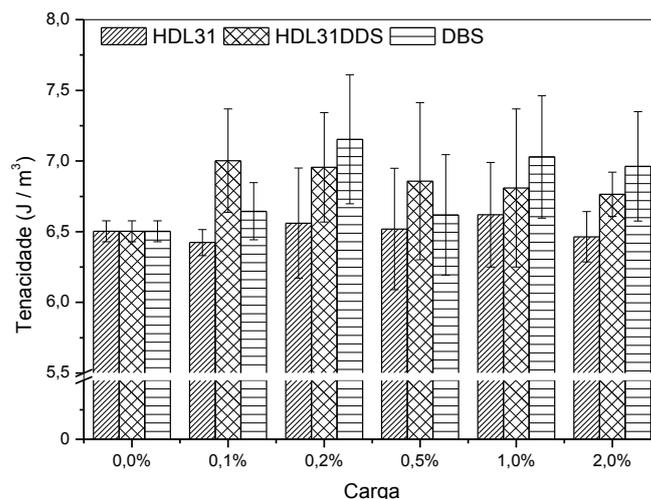


FIGURA 66: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 29: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL31, HDL31DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL31CI	HDL31DDS	NaDDS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,42±0,09	7,00±0,37	7,17±0,22
0,2 %	6,56±0,39	6,96±0,39	7,10±0,42
0,5 %	6,52±0,43	6,86±0,56	6,98±0,37
1,0 %	6,62±0,37	6,81±0,56	7,12±0,47
2,0 %	6,46±0,18	6,77±0,16	7,13±0,49

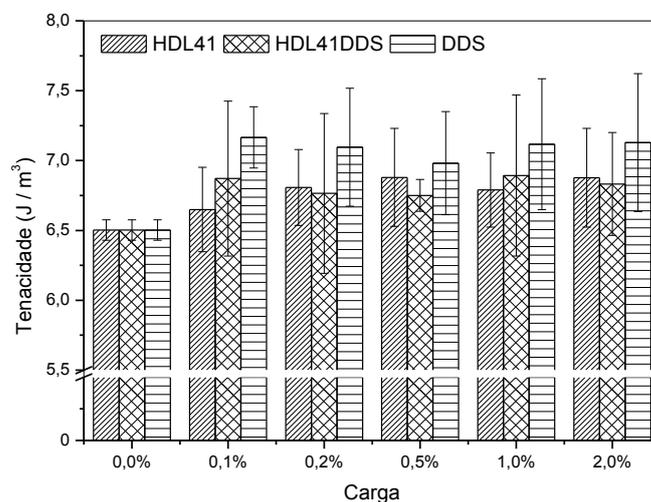


FIGURA 67: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

TABELA 30: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41, HDL41DDS E NaDDS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL41Cl	HDL41DDS	NaDDS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,65±0,30	6,87±0,56	7,17±0,22
0,2 %	6,81±0,27	6,77±0,57	7,10±0,42
0,5 %	6,88±0,35	6,75±0,11	6,98±0,37
1,0 %	6,79±0,27	6,89±0,58	7,12±0,47
2,0 %	6,88±0,35	6,83±0,37	7,13±0,49

## 5.6.2 Difração de raios X

### 5.6.2.1 Compósitos de PEBD contendo HDLs com ânions Cl como carga

A Figura 68 apresentou os difratogramas de raios X do precursor HDL21Cl, PEBD e compósitos de PEBD contendo 0,1; 0,5 e 2,0 % de HDL21Cl. Nas proporções de 0,1 % e 0,5% de carga, não foi possível observar os planos de reflexão basal (003) e (006) porém afirmar que a esfoliação ocorreu seria prematura já que com a adição de 2,0 %, percebeu-se a presença dos picos para os planos de reflexão basal referentes ao empilhamento das lamelas (003) e (006), com  $2\theta$  iguais a 11,29 e 22,85 ( $^{\circ} 2\theta$ ), respectivamente. A Figura 69 e 70 apresentaram os resultados de difratogramas de raios X para os compósitos com a adição dos HDLs na razão molar 3:1 e 4:1 de Zn e Al, respectivamente, contendo como contra íon o cloreto. Novamente, a presença de picos de difração em maiores concentrações, descarta o processo de esfoliação. Com a adição de 0,1 % do HDL31Cl, pois não houve a presença dos planos de empilhamento das lamelas dos HDLs (003) e (006), contudo, na adição de 0,5 e 2,0 % dessa carga (HDL31Cl), foi observado a presença dos picos de reflexão referentes ao empilhamento das lamelas dos HDLs, planos (003) e (006).

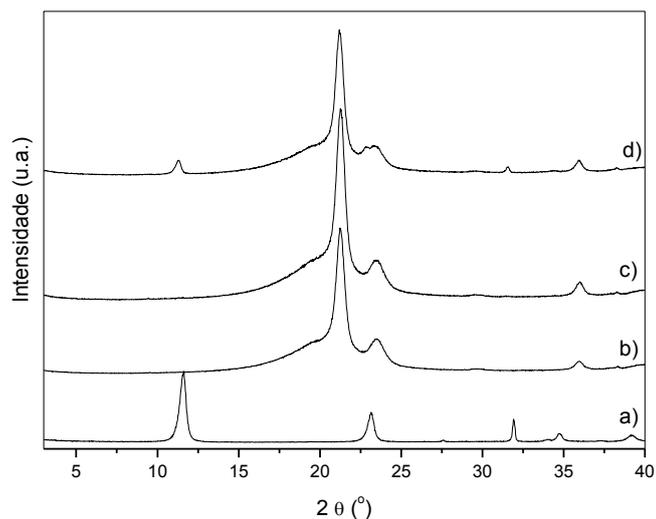


FIGURA 68: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL21Cl (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21Cl (c), 0,5 % DE HDL21Cl (d) E 2,0 % DE HDL21Cl (e).

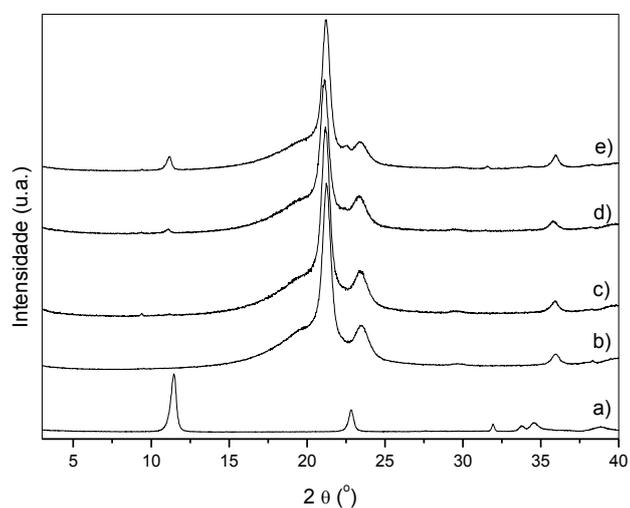


FIGURA 69: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL31Cl (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31Cl (c), 0,5 % DE HDL31Cl (d) E 2,0 % DE HDL31Cl (e).

Com a adição de 0,1 % do HDL41Cl (Figura 70 c) não se observou a formação de picos de difração porém com a adição de 0,5 e 2,0 % de carga, o material apresentou pico de reflexão basal referentes aos planos na direção do empilhamento das lamelas (003) e (006).

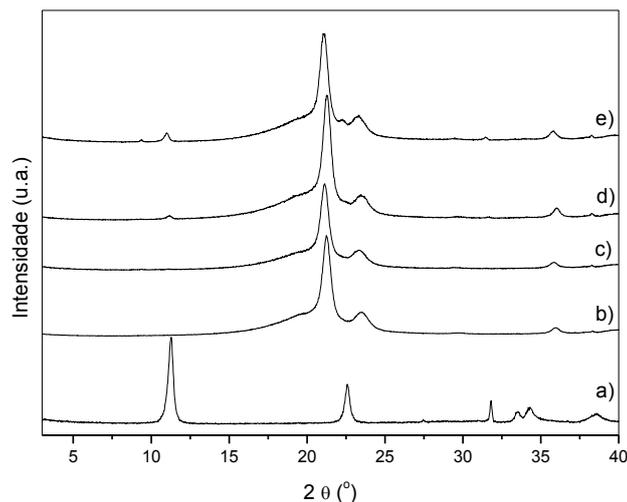


FIGURA 70: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE: HDL41Cl (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41Cl (c), 0,5 % DE HDL41Cl (d) E 2,0 % DE HDL41Cl (e).

### 5.6.2.2 Compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com DDS como carga

A Figura 71 apresenta os difratogramas de raios dos compósitos de PEBD contendo o HDL21DDS como carga.

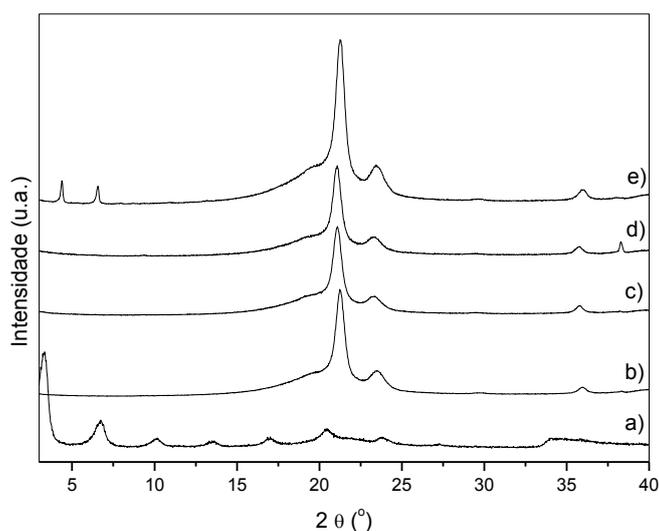


FIGURA 71: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL21DDS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DDS (c), 0,5 % DE HDL21DDS (d) E 2,0 % DE HDL21DDS (e).

Semelhante ao observado com os HDLs contendo íons cloreto, os resultados mostraram ausência de picos de difração com a adição de 0,1 e 0,5 % dos HDL21DDS porém com a adição de 2,0 % da carga, os picos de difração basais são observados. Esses planos foram deslocados para menores valores de ângulo de Bragg e se apresentam na forma de picos estreitos,

caracterizando espaçamentos basais bem definidos ou cristais grandes. Os valores das distâncias basais foram deslocados de 26,09 Å do precursor puro para 40,07 Å. Uma hipótese para esse caso pode estar relacionada à intercalação das cadeias poliméricas no espaço interlamelar contendo os íons DDS.

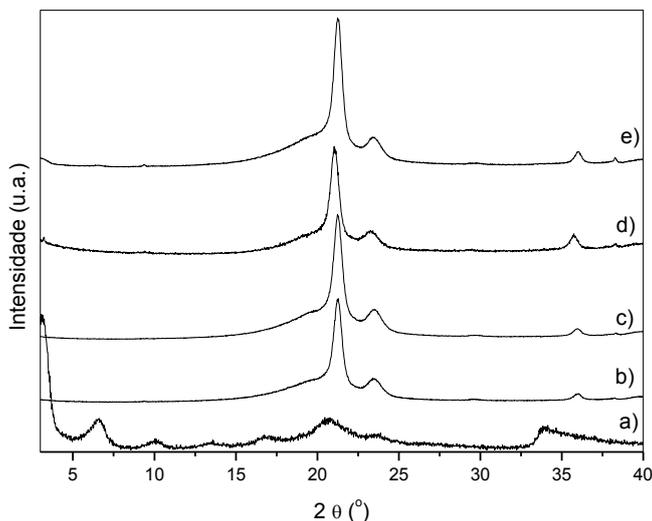


FIGURA 72: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL31DDS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DDS (c), 0,5 % DE HDL31DDS (d) E 2,0 % DE HDL31DDS (e).

Por outro lado, a adição de 0,1 e 0,5% dos HDLs na razão molar 3:1 de Zn e Al intercalados com DDS (Figura 72), sugere-se que houve uma esfoliação do material lamelar na matriz polimérica. Contudo, com a adição de 2,0 % da carga, também ocorreu um pequeno deslocamento, principalmente para o plano de reflexão (009). A distância basal obtida para esse plano foi 28,20 Å, a qual ficou superior a distância basal do precursor, que foi de 26,22 Å.

Os difratogramas de raios X dos compósitos contendo HDLs na razão molar de 4:1 de Zn e Al intercalados com DDS são mostrados na Figura 73.

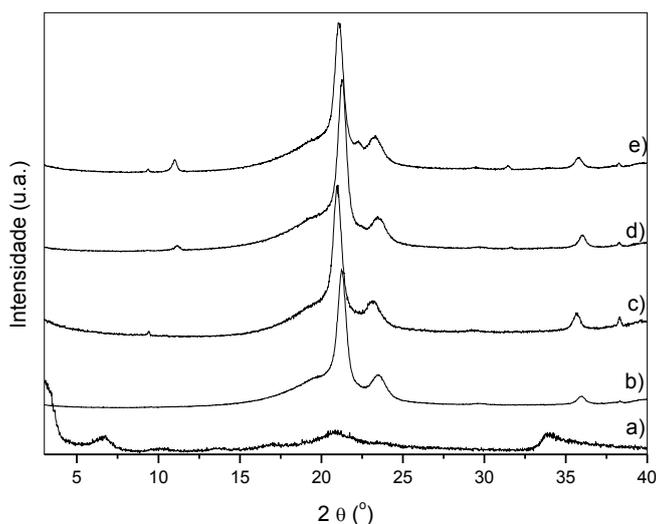


FIGURA 73: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HDL41DDS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41DDS (c), 0,5 % DE HDL41DDS (d) E 2,0 % DE HDL41DDS (e).

Percebeu-se que em todas as porcentagens de adição foram observados pequenos picos de reflexão na região de 12 graus (em  $2\theta$ ) porém não foi possível associá-los a nenhuma fase de HDL e nem à fase polimérica.

### 5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

#### 5.6.3.1 Compósitos de PEBD contendo HDLs com ânions Cl

As imagens da Figura 74 mostram imagens de MEV dos compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com íons cloreto, variando as razões molares dos cátions zinco e alumínio de 2:1; 3:1 e 4:1.

Foi claramente possível observar a baixa capacidade de dispersão da carga inorgânica na matriz polimérica (MOYO, 2013). Isso ocorreu, como já explicado, devido a pouca afinidade do hidróxido duplo lamelar que é hidrofílico com o polietileno de baixa densidade que é hidrofóbico. Esse fato pôde ser comprovado pela formação de pequenos buracos (pull outs) formados nos compósitos, como visto nas imagens entre C e E da Figura 74, obtidos quando os cristais foram arrancados na matriz polimérica, durante o processamento das amostras.

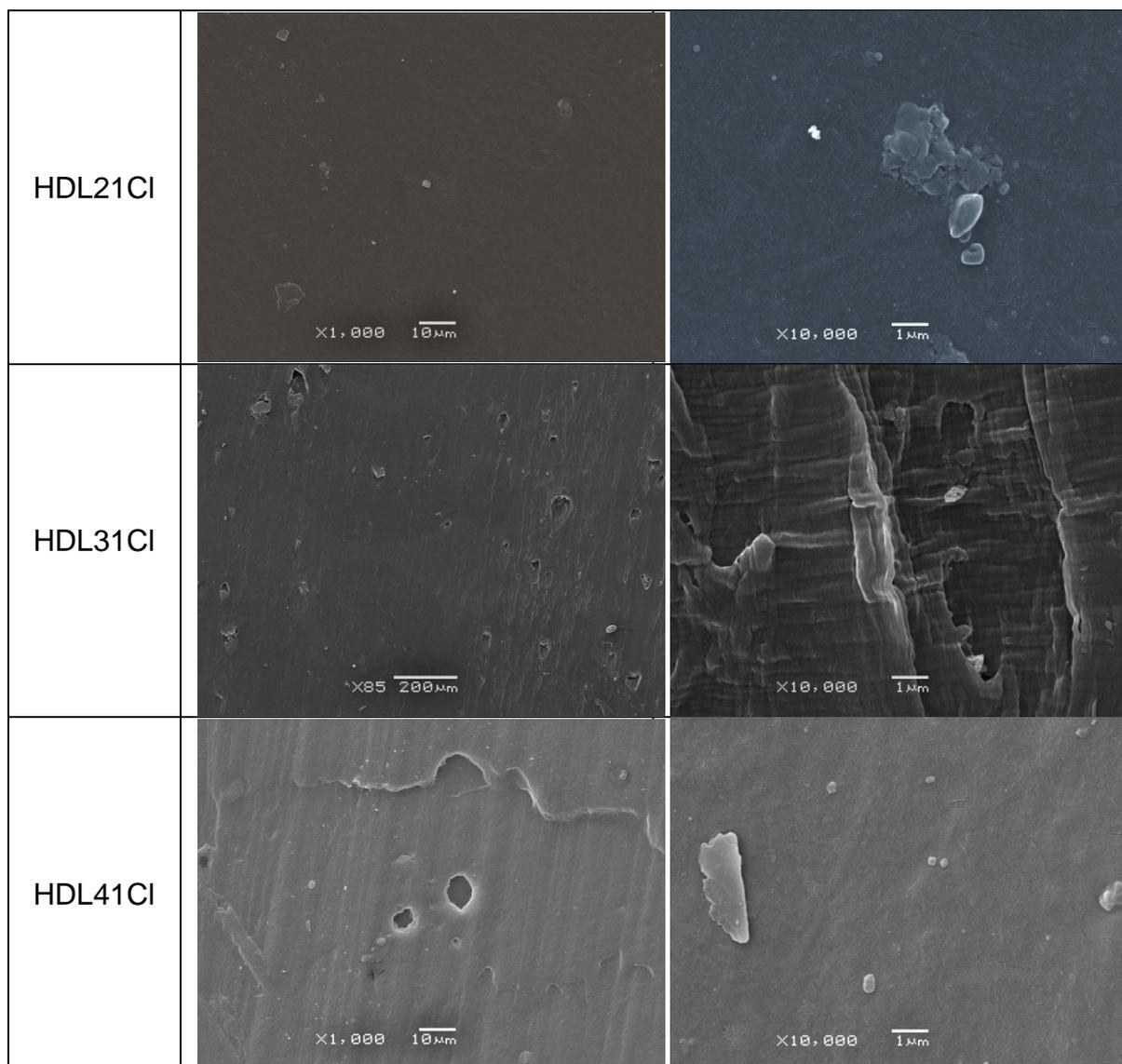


FIGURA 74: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO 2% DE HDL21CI, HDL31CI E HDL41CI, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.

### 5.6.3.2 Compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com DDS

A Figura 75 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de PEBD reforçados com hidróxidos duplos lamelares intercalados com o surfactante dodecilsulfato variando as suas proporções de Zn e Al de 2:1; 3:1 e 4:1.

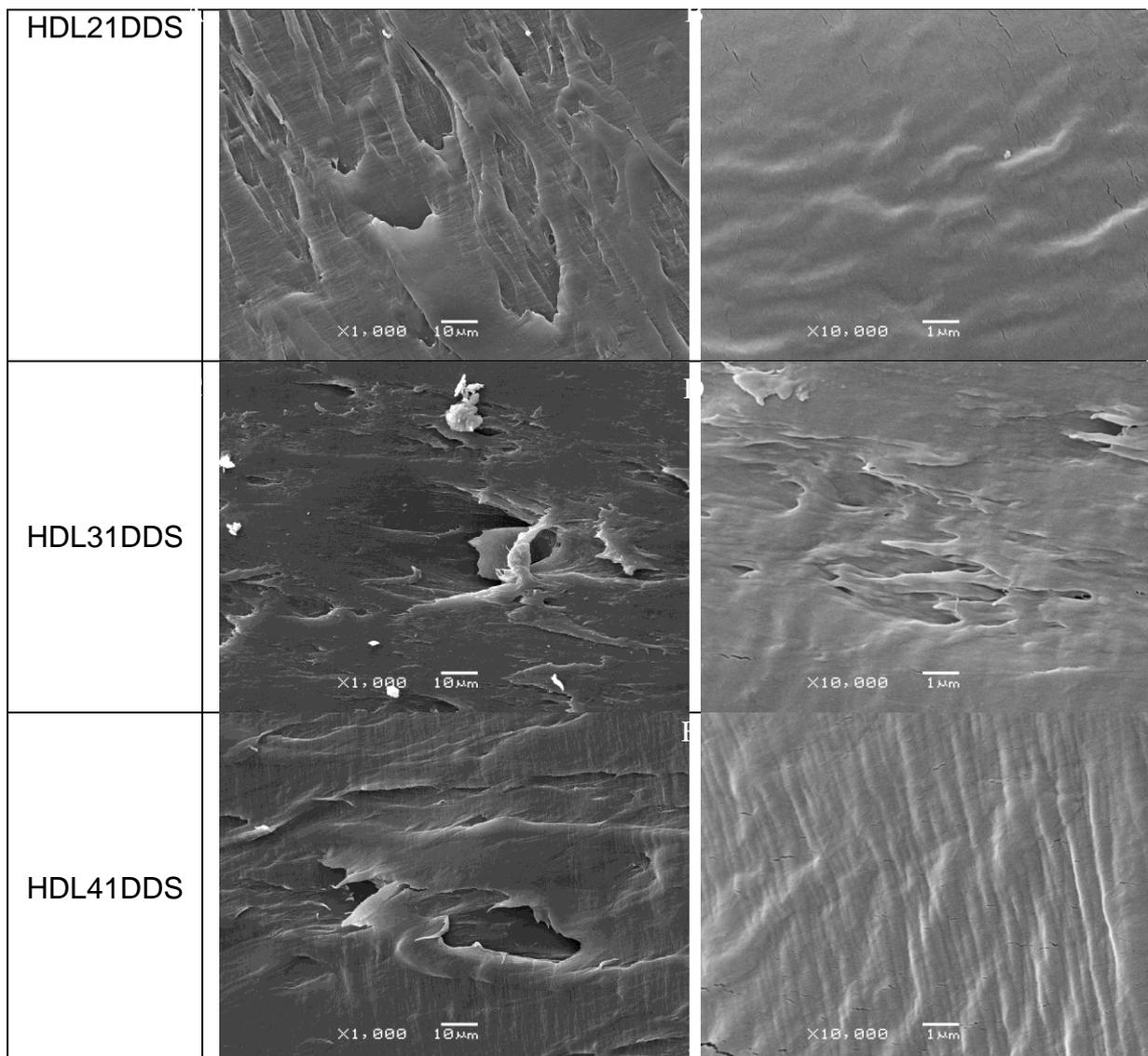


FIGURA 75: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO HDL21DDS, HDL31DDS E HDL41DDS, AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.

Em geral, as imagens mostram uma boa dispersão da carga na matriz de PEBD. Apresentaram uma superfície lisa sem a formação de grumos como ocorrido na Figura 48. Mesmo aproximado até 10 000 x foi possível observar a homogeneidade do compósito. Isso ocorreu devido à afinidade dos HDLs com a matriz polimérica. Os produtos HDL21DDS, HDL31DDS e HDL41DDS possuem maior afinidade interfacial com a matriz polimérica, o que contribuiu também nos resultados das propriedades mecânicas.

### 5.6.4 Medidas de calorimetria diferencial de varredura

Para as medidas de DSC foram selecionados apenas os compósitos de matriz polimérica contendo os HDLs intercalados com os ânions orgânicos DDS, pois esses materiais não apresentaram picos de impurezas nos difratogramas de raios X. A Figura 76 e a Tabela 31 apresentaram os resultados das análises térmicas de DSC para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % da carga HDL21DDS.

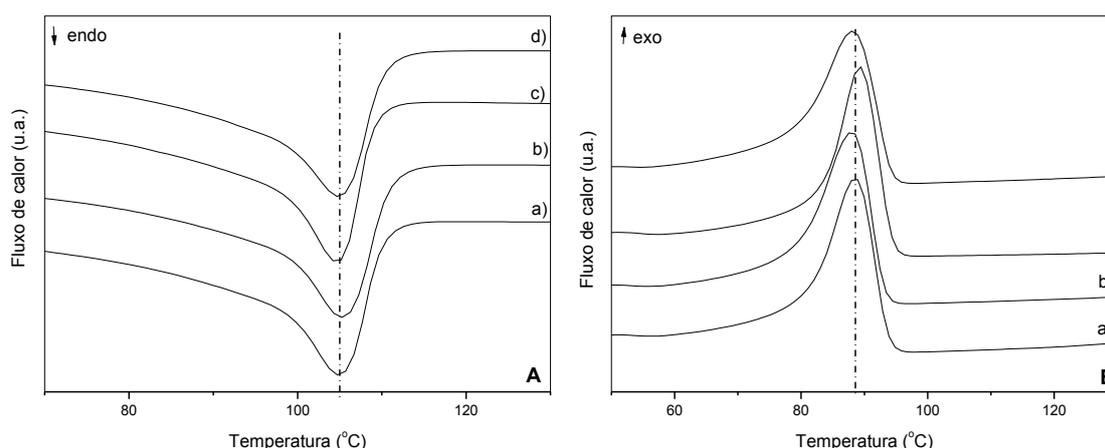


FIGURA 76: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (a), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DDS (b), 0,5 % DE HDL21DDS (c) E 2,0 % DE HDL21DDS (d).

TABELA 31: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL21DDS COMO CARGA.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHDL21DDS 0,1 %	105,3	-75,8	88,1	75,5
PEBDHDL21DDS 0,5 %	104,7	-67,7	89,3	68,9
PEBDHDL21DDS 2,0 %	105,0	-85,1	88,1	74,7

De modo geral, os compósitos apresentaram pequenas variações nos pontos de fusão e cristalização e índices de cristalinidade porém as variações não foram sistemáticas para que se permita um interpretação dos fenômenos envolvidos.

Os resultados das medidas de DSC para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % da carga hidróxido duplo lamelar intercalado com o ânion DDS contendo a proporção de Zn:Al igual a 3:1, HDL31DDS são apresentados na Figura 77 e Tabela 32.

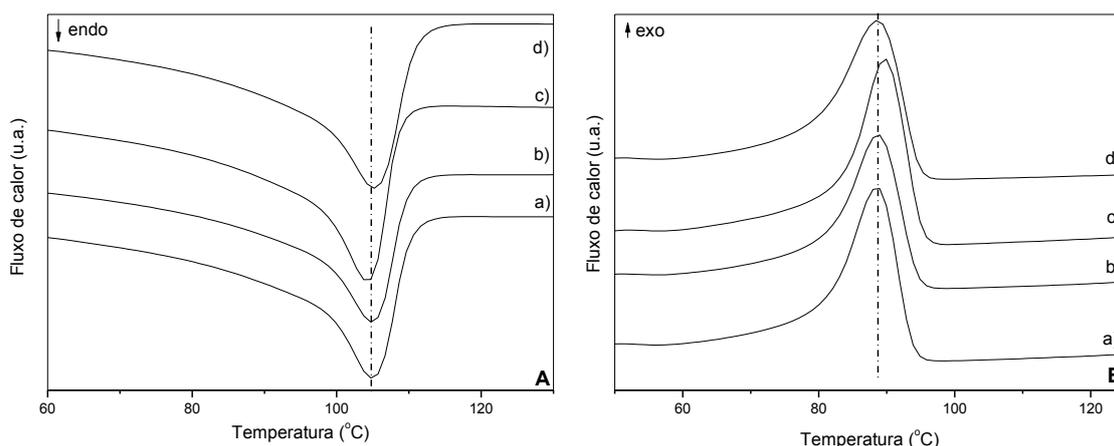


FIGURA 77: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (a), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DDS (b), 0,5 % DE HDL31DDS (c) E 2,0 % DE HDL31DDS (d).

TABELA 32: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTEUDO HDL31DDS COMO CARGA.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHDL31DDS 0,1 %	104,9	-75,6	88,7	66,4
PEBDHDL31DDS 0,5 %	103,3	-89,3	89,7	71,8
PEBDHDL31DDS 2,0 %	105,2	-95,0	88,7	65,8

Observando os resultados, pode-se afirmar que a entalpia de fusão aumentou com o aumento da porcentagem de adição dos HDLs com proporções de Zn e Al igual a 3:1 intercalados com o anion DDS. A maior cristalinidade foi obtida com a adição de 2 % do HDL31DDS, onde a entalpia e temperatura de cristalização foram maiores que para as outras porcentagens. Esse fato é observado também na diminuição da entalpia de cristalização.

A Figura 78 e Tabela 33 mostram os resultados das medidas de DSC para os compósitos de matriz polimérica de PEBD contendo 0,1 %; 0,5 % e 2,0 % da carga hidróxido duplo lamelar intercalado com o anion DDS contendo a proporção de Zn:Al igual a 4:1, HDL41DDS. Os resultados mostraram um aumento da entalpia de fusão com o aumento da porcentagem da carga no compósito e um aumento da entalpia de cristalização a medida que se aumentou a porcentagem do HDL41DDS comparado ao polímero puro.

Aparentemente, devido a boa dispersão das cargas no polímero, existe uma aumento do índice de cristalinidade porém após a fusão, os cristalitos das cargas diminuem a possibilidade das cadeias poliméricas se agregarem para formar domínios cristalinos (Tabela 32 e Figura 77).

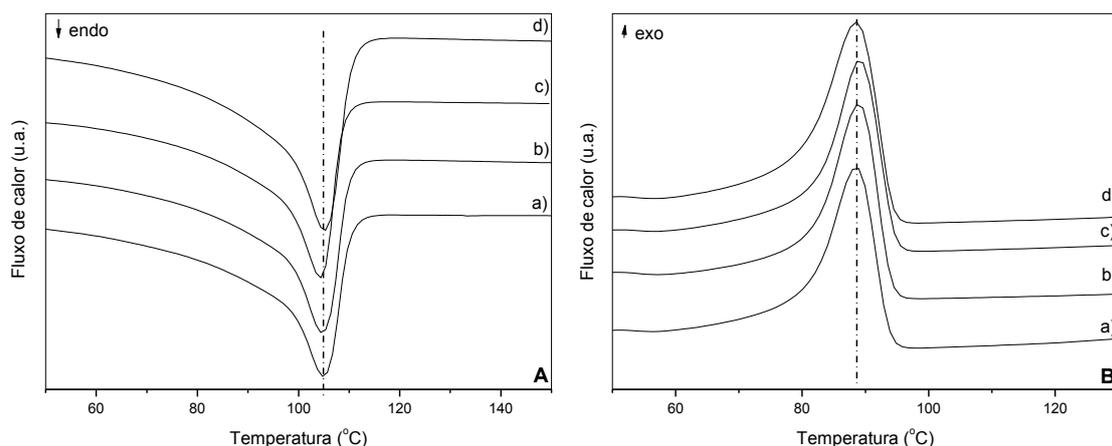


FIGURA 78: CURVAS DE DSC: FUSÃO (A) E CRISTALIZAÇÃO (B) DOS COMPÓSITOS CONTENDO – PEBD (a), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41DDS (b), 0,5 % DE HDL41DDS (c) E 2,0 % DE HDL41DDS (d).

TABELA 33: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL41DDS COMO CARGA.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PEBD	104,9	-79,2	88,5	71,3
PEBDHDL41DDS 0,1 %	104,8	-71,5	89,0	75,6
PEBDHDL41DDS 0,5 %	104,3	-88,1	89,1	75,3
PEBDHDL41DDS 2,0 %	105,1	-98,0	88,6	86,0

## 5.7 COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO AS CARGAS HDLs COM ÂNIONS CI E INTERCALADOS COM DBS

### 5.7.1 Testes mecânicos

#### 5.7.1.1 Módulo de Young

Os resultados para a rigidez com adição dos HDLs nas razões molares 2:1 e 3:1 de Zn e Al intercalados com DBS (Figuras 79 e 80, e Tabelas 34 e 35), mostraram que superaram os valores do módulo quando comparado a adição dos compostos HDL<sub>x</sub>Cl. Ao considerar as barras de erros, o módulo permaneceu constante à medida que aumentou a porcentagem da carga e muito próximos aos valores do polímero puro.

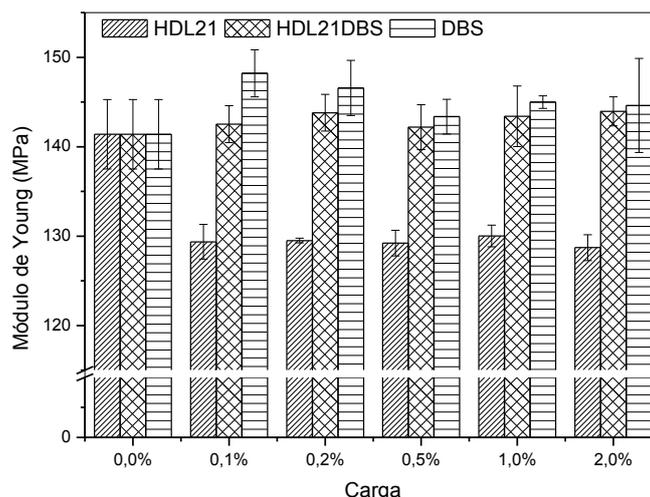


FIGURA 79: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 34: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL21CI	HDL21DBS	NaDBS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	129,35±1,94	142,52±2,07	148,22±2,63
0,2 %	129,50±0,26	143,79±2,05	146,58±3,09
0,5 %	129,21±1,43	142,18±2,51	143,36±1,94
1,0 %	130,01±1,22	143,40±3,38	144,99±0,70
2,0 %	128,71±1,45	143,96±1,63	144,61±5,25

A adição dos sais de sódio dos surfactantes não obtiveram valores de módulo muito superiores aos compósitos contendo HDLs intercalados com DBS, mas apresentaram valores muito próximos, ou até mesmo superiores ao polímero puro. A delaminação da carga na matriz polimérica (resultados de difração de raios X mostrados na próxima seção) pode ter colaborado na mobilidade das moléculas do polímero e na afinidade da carga com a matriz, devido ao tamanho das partículas.

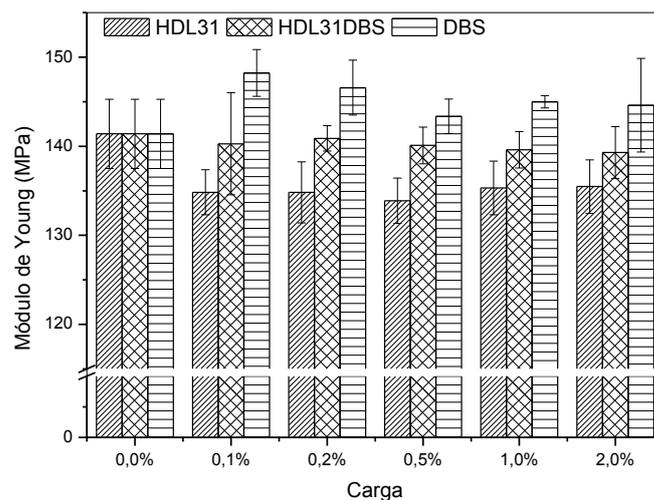


FIGURA 80: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 35: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL31CI	HDL31DBS	NaDBS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	134,82±2,53	140,28±5,74	148,22±2,63
0,2 %	134,83±3,42	140,88±1,42	146,58±3,09
0,5 %	133,89±2,55	140,09±2,06	143,36±1,94
1,0 %	135,32±3,01	139,60±2,05	144,99±0,70
2,0 %	135,48±3,00	139,29±2,91	144,61±5,25

A adição de HDLs na razão molar de 4:1 de Zn e Al intercalados com DBS no polímero, aumentou os valores da rigidez comparado a adição de HDL41CI. Esses valores são, entretanto, menores do que no polímero puro e apresentaram valores constantes à medida que se aumentou a porcentagem de carga (Figura 81 e Tabela 36). Esses resultados podem ser explicados devido à esfoliação ocorrida na matriz polimérica. No processamento dos compósitos, essas partículas muito pequenas organofílicas foram bem dispersas e apresentaram maior afinidade com a matriz, o que explicam os valores de rigidez para esses materiais.

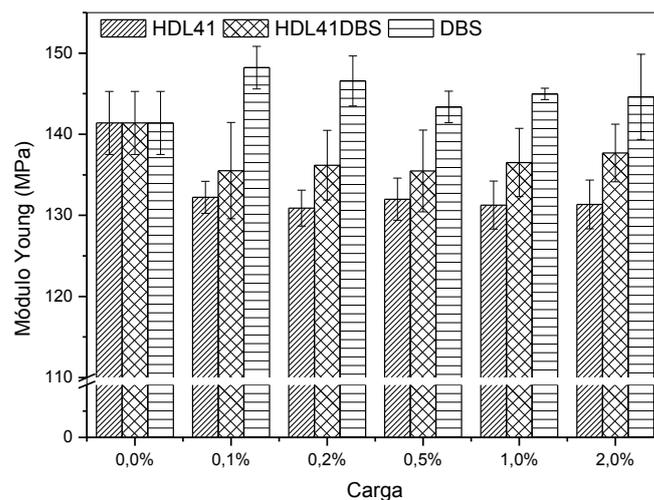


FIGURA 81: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 36: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DE HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)		
	HDL41CI	HDL41DBS	NaDBS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,1 %	130,89±2,22	136,19±4,30	148,22±2,63
0,2 %	132,00±2,59	135,47±5,04	146,58±3,09
0,5 %	131,26±2,96	136,52±4,21	143,36±1,94
1,0 %	131,35±3,01	137,69±3,55	144,99±0,70
2,0 %	130,89±2,22	136,19±4,30	144,6±5,25

### 5.7.1.2 Tensão Máxima

As Figuras 82 e 83, Tabelas 37 e 38 mostram que os resultados para a resistência com adição dos HDLs nas razões molares 2:1 e 3:1 de Zn e Al intercalados com DBS superaram os valores da resistência quando comparado a adição dos HDLxyCl. Ao considerar as barras de erros, o módulo permaneceu constante à medida que se aumentou a porcentagem da carga e muito próximos aos valores do polímero puro. A adição dos sais surfactantes não obtiveram valores muito superiores à adição do HDL intercalado com DBS, mas apresentaram valores muito próximos, ou até mesmo superiores ao polímero puro.

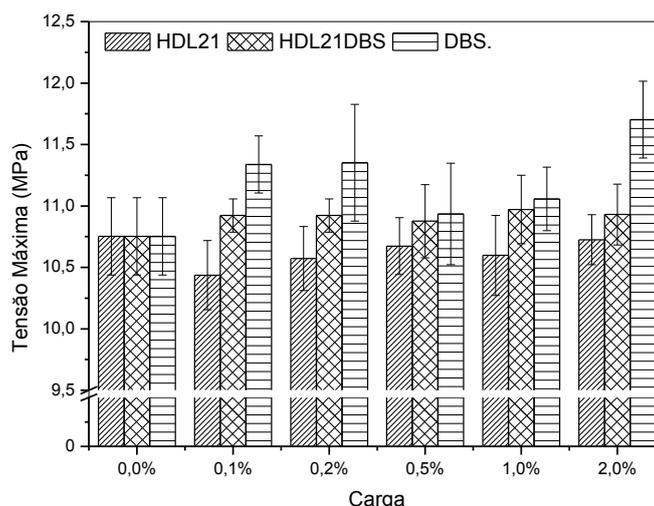


FIGURA 82: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 37: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL21CI	HDL21DBS	NaDBS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,44±0,28	10,92±0,14	11,34±0,23
0,2 %	10,57±0,26	10,92±0,14	11,35±0,47
0,5 %	10,67±0,23	10,88±0,30	10,94±0,41
1,0 %	10,60±0,33	10,97±0,28	11,06±0,26
2,0 %	10,73±0,20	10,93±0,25	11,70±0,31

TABELA 38: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL31CI	HDL31DBS	NaDBS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,73±0,31	10,97±0,23	11,34±0,23
0,2 %	10,91±0,42	11,15±0,22	11,35±0,47
0,5 %	10,77±0,33	11,13±0,21	10,94±0,41
1,0 %	11,01±0,43	11,14±0,26	11,06±0,26
2,0 %	10,73±0,20	10,93±0,25	11,70±0,31

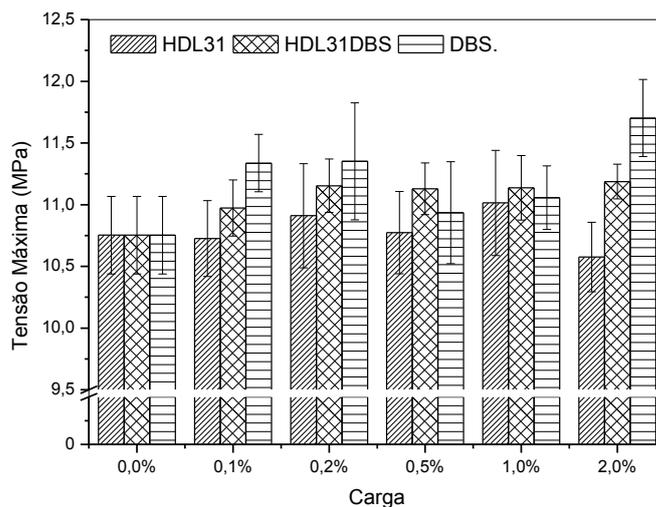


FIGURA 83: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS.

A adição de HDLs na razão molar de 4:1 de Zn e Al intercalados com DBS, manteve os valores para resistência muito semelhantes à adição de HDL41Cl. Mas, obtiveram resultados inferiores ao polímero puro e apresentaram valores constantes à medida que se aumentou a porcentagem de carga (Figura 84 e Tabela 39).

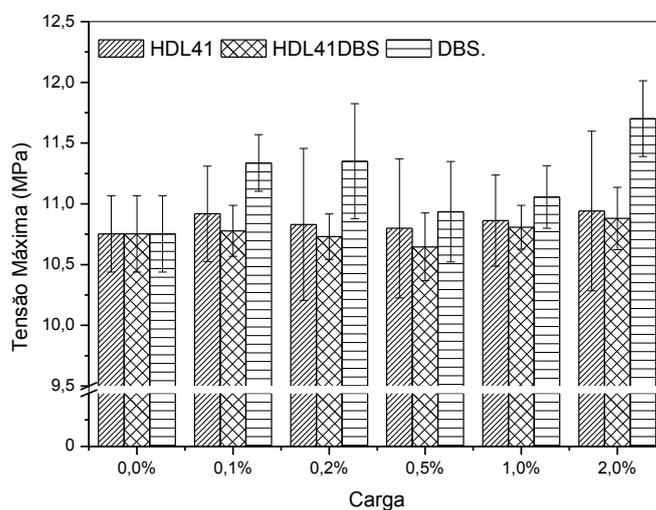


FIGURA 84: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)		
	HDL41CI	HDL41DBS	NaDBS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,1 %	10,92±0,39	10,78±0,21	11,34±0,23
0,2 %	10,83±0,63	10,73±0,19	11,35±0,47
0,5 %	10,80±0,57	10,65±0,28	10,94±0,41
1,0 %	10,86±0,38	10,81±0,18	11,06±0,26
2,0 %	10,94±0,66	10,88±0,26	11,70±0,31

### 5.7.1.3 Alongamento

A adição dos HDLs na razão molar de 2:1 de Zn e Al intercalados com DBS (HDL21DBS) como carga, aumentaram os valores para o alongamento até a adição de 0,5 %, comparado ao polímero puro. Com a adição de 1,0 e 2,0 % foram obtidos menores valores para o alongamento. Mas, a adição do NaDBS não superou os valores de ductilidade dos compósitos comprado a adição dos HDLs intercalados com DBS (Figura 85 e Tabela 40).

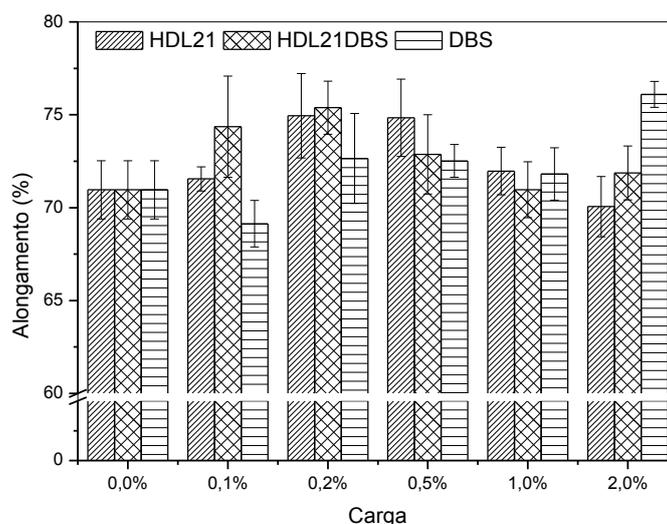


FIGURA 85: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

As ductilidades dos compósitos contendo HDLs na razão molar 3:1 intercalados com DBS (HDL31DBS) são mostradas na Figura 85 e Tabela 40. Observa-se que à medida que se aumentou a porcentagem de carga nos compósitos, a propriedade adquiriu valores maiores, o mesmo sendo observado pela adição do sal de sódio do surfactante DBS.

TABELA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL21CI	HDL21DBS	NaDBS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	71,55±0,65	74,36±2,73	69,13±1,25
0,2 %	74,95±2,27	75,38±1,44	72,65±2,42
0,5 %	74,84±2,08	72,86±2,14	72,52±0,89
1,0 %	71,97±1,27	70,96±1,51	71,81±1,41
2,0 %	70,06±1,62	71,87±1,47	76,10±0,70

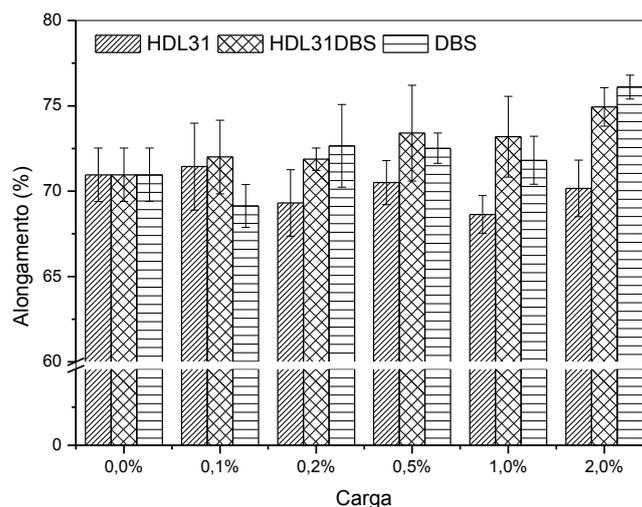


FIGURA 86: RESULTADOS PARA O ALONGAMENTO PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO COMO CARGA 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E DO NaDBS

TABELA 41: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL31CI	HDL31DBS	DBS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	71,44±2,54	72,00±2,16	69,13±1,25
0,2 %	69,31±1,95	71,87±0,66	72,65±2,42
0,5 %	70,50±1,29	73,40±2,81	72,52±0,8
1,0 %	68,63±1,10	73,19±2,37	71,81±1,41
2,0 %	70,16±1,66	74,93±1,13	76,10±0,70

O alongamento dos compósitos contendo HDLs na razão molar 4:1 de Zn e Al intercalados com DBS, HDL41DBS (Figura 87 e Tabela 42), mostraram que com o aumento da porcentagem de adição dos HDLs intercalados com DBS, ocorreu aumento nos valores, comparado ao polímero puro. Com a adição do sal de DBS, NaDBS, foi observado o mesmo comportamento. O aumento dos valores para o alongamento dos compósitos contendo HDLs intercalados com DBS é resultado da maior afinidade dessas partículas com a matriz, o que ocasionou o aumento da mobilidade das moléculas do polímero.

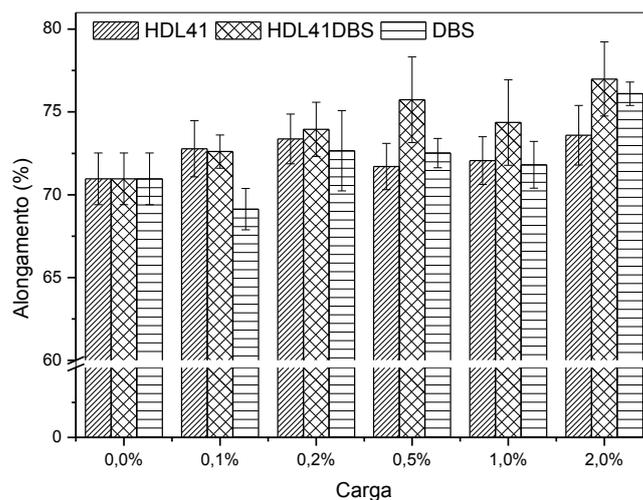


FIGURA 87: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 42: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Alongamento (%)		
	HDL41CI	HDL41DBS	DBS
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,1 %	72,78±1,70	72,61±1,01	69,13±1,25
0,2 %	73,37±1,50	73,95±1,63	72,65±2,42
0,5 %	71,70±1,40	75,73±2,59	72,51±0,89
1,0 %	72,06±1,45	74,36±2,58	71,81±1,41
2,0 %	73,59±1,80	76,99±2,24	76,10±0,70

#### 5.7.1.4 Tenacidade

Resultados para a tenacidade dos compósitos contendo como carga os HDLs nas razões molares 2:1 e 3:1 de Zn e Al intercalados com DBS (Figuras 88 e 89, Tabelas 43 e 44) mostraram valores superiores a adição dos HDLs contendo Cl e ao polímero puro. Esses valores também permaneceram constantes à medida que se aumentou a porcentagem de adição das cargas. A adição do sal NaDBS apresentou valores ligeiramente superiores, em média  $0,3 \text{ MJ/m}^3$ , em relação a adição dos HDLs contendo Cl e intercalados com DBS (Tabelas 43 e 44).

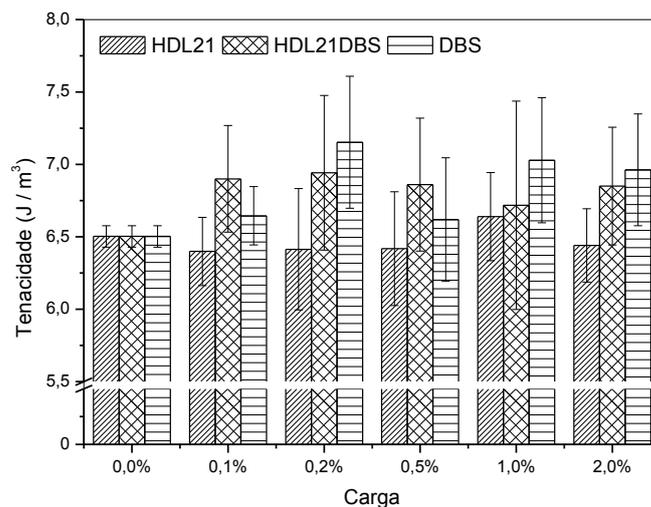


FIGURA 88: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 43: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL21, HDL21DBS E NaDBS COMO CARGAS.

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL21CI	HDL21DBS	NaDBS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,40±0,24	6,90±0,37	6,65±0,20
0,2 %	6,41±0,42	6,94±0,53	7,15±0,46
0,5 %	6,42±0,39	6,86±0,46	6,62±0,43
1,0 %	6,64±0,30	6,71±0,72	7,03±0,43
2,0 %	6,44±0,25	6,85±0,41	6,96±0,39

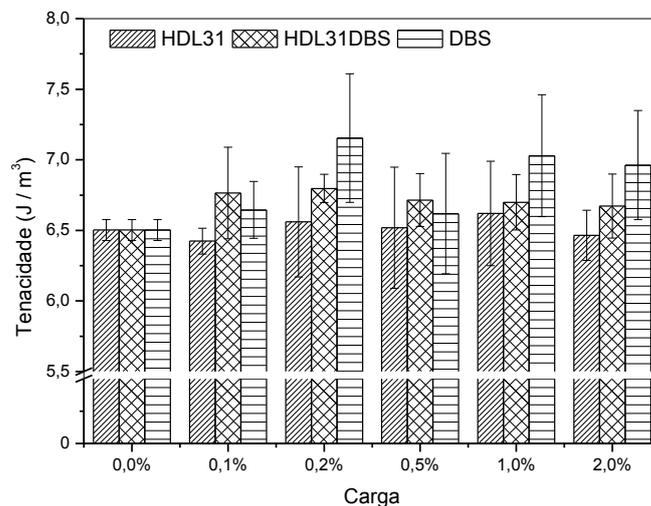


FIGURA 89: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS

TABELA 44: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL31, HDL31DBS E NaDBS COMO CARGAS

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL31CI	HDL31DBS	NaDBS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,42±0,09	6,77±0,33	6,65±0,20
0,2 %	6,56±0,39	6,80±0,10	7,15±0,46
0,5 %	6,52±0,43	6,72±0,19	6,62±0,43
1,0 %	6,62±0,37	6,70±0,20	7,03±0,43
2,0 %	6,46±0,18	6,67±0,23	6,96±0,39

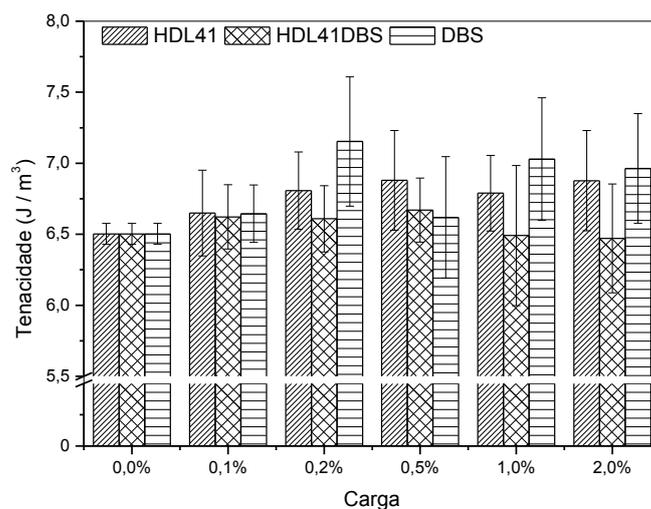


FIGURA 90: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS.

TABELA 45: TENACIDADE DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 E 2,0% DOS HDL41, HDL41DBS E NaDBS COMO CARGAS

Carga	Tenacidade (MJ / m <sup>3</sup> )		
	HDL41CI	HDL41DBS	NaDBS
0,0 %	6,50±0,07	6,50±0,07	6,50±0,07
0,1 %	6,65±0,30	6,62±0,23	6,65±0,20
0,2 %	6,81±0,27	6,61±0,23	7,15±0,46
0,5 %	6,88±0,35	6,67±0,23	6,62±0,43
1,0 %	6,79±0,27	6,49±0,49	7,03±0,43
2,0 %	6,88±0,35	6,47±0,38	6,96±0,39

Compósitos de PEBD contendo HDLs na razão molar de 4:1 de Zn e Al intercalados com DBS apresentaram valores de tenacidade muito próximos a adição do HDL41CI (Figura 90 e Tabela 45). No entanto, à medida que se aumentou a porcentagem de adição dessa carga, os valores permaneceram constantes e próximos aos do polímero puro.

### 5.7.2 Difração de raios X

Os difratogramas dos compósitos contendo HDLs na razão molar 2:1 de Zn e Al como carga e contendo o ânion DBS intercalado (Figura 91), independente da porcentagem de adição, apresentaram pequenos picos de difração, embora esses não pudessem ser relacionados com as cargas (indicados com setas).

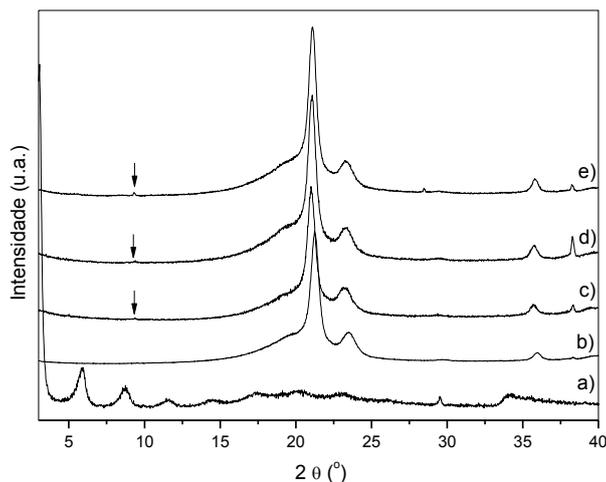


FIGURA 91: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL21DBS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL21DBS (c), 0,5 % DE HDL21DBS (d) e 2 % DE HDL21DBS (e).

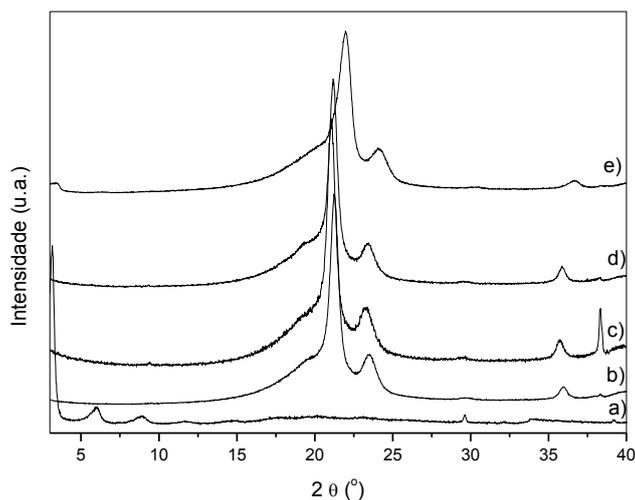


FIGURA 92: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL31DBS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL31DBS (c), 0,5 % DE HDL31DBS (d) e 2 % DE HDL31DBS (e).

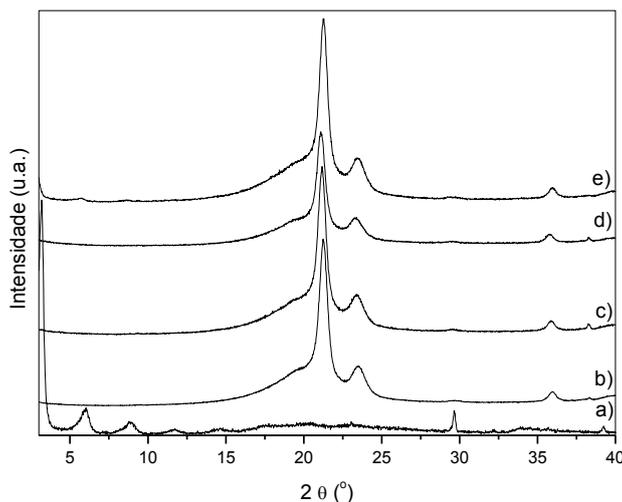


FIGURA 93: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HDL41DBS (a), PEBD (b), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,1 % DE HDL41DBS (c), 0,5 % DE HDL41DBS (d) e 2 % DE HDL41DBS (e).

Os difratogramas de raios X das amostras de PEBD contendo HDLs na razão molar 3:1 e 4:1 de Zn e Al intercalados com DBS (Figura 92 e 93) mostraram somente para a proporção de 2%, um pequeno ombro indicando que nessas amostras não houve esfoliação do material lamela. Para as demais amostras é difícil afirmar que houve ou não esfoliação, devido aos baixos teores de carga.

### 5.7.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de A a F da Figura 94 mostram resultados das medidas de MEV dos compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com DBS variando as suas razões molares de Zn e Al de 2:1; 3:1 e 4:1.

Foi possível observar uma boa dispersão da carga na matriz de PEBD, os compósitos também apresentaram uma superfície lisa sem a formação de grumos. Isso ocorre devido à afinidade dos HDLs com a matriz polimérica. O ambiente hidrofóbico nos HDLs causado pela intercalação do anion DBS favoreceu na interação do HDL com a matriz de polietileno de baixa densidade.

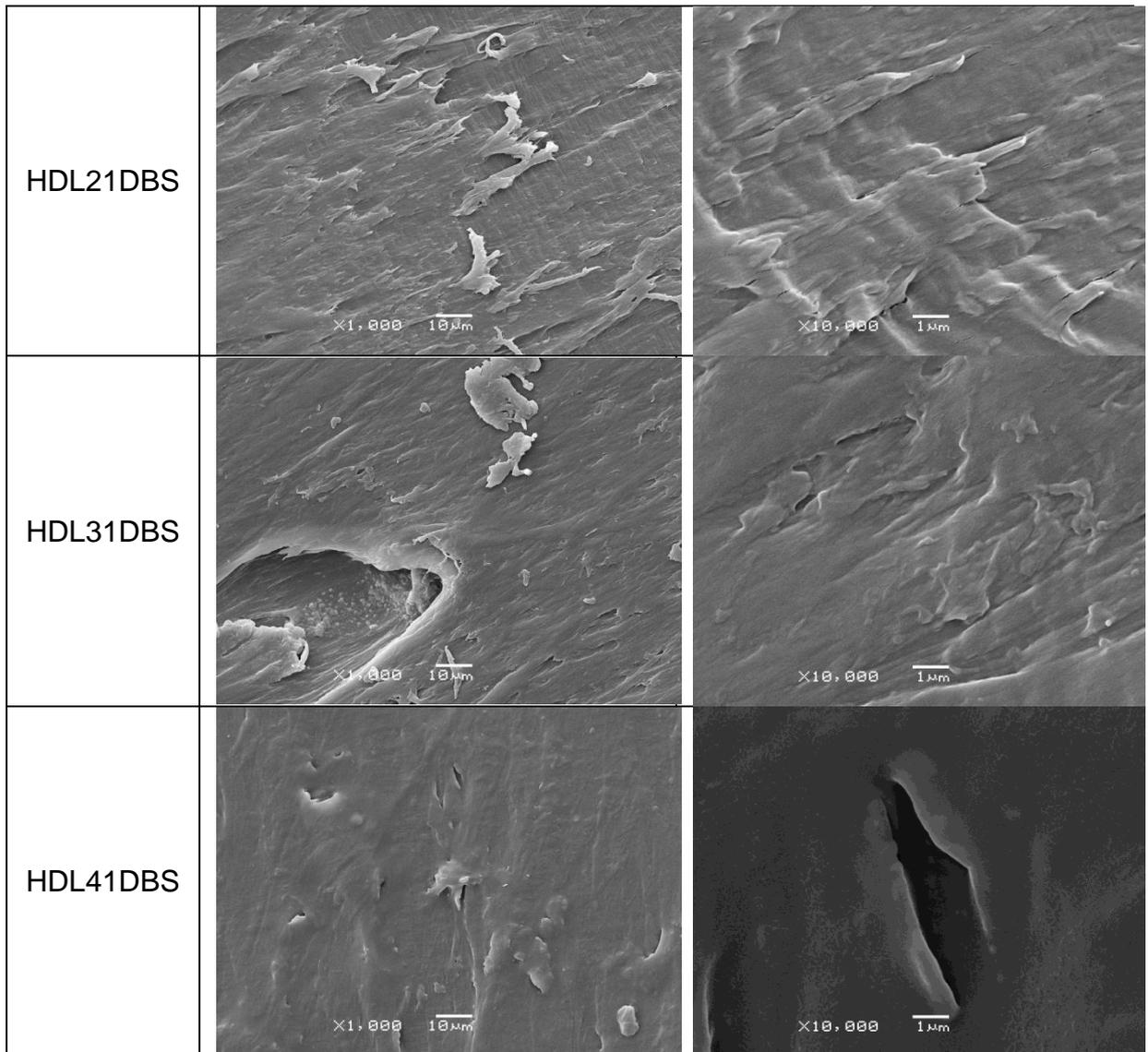


FIGURA 94: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CONTENDO HDL21DBS, HDL31DBS E HDL41DBS AMPLIADAS 1 000 X E 10 000 X.

## 6.0 CONCLUSÃO

Os compostos lamelares, HDLs e HSLs, utilizados como agente de carga dos compósitos de PEBD foram facilmente sintetizados, com materiais de baixo custo além de permitir o controle de sua composição química, morfologia e tamanho de partículas, o que os habilita para aplicações industriais variadas. Dessa forma, ocorreu o sucesso na síntese dos hidroxissais lamelares, especialmente aqueles que foram intercalados com os anions orgânicos DDS e DBS. Os dados de DRX mostram um aumento da distancia basal de 31,56 e 29,46 Å, para a intercalação dos anions DDS e DBS, respectivamente. Esses resultados foram confirmados pelos espectros de FTIR e análises de EDS. Os compósitos de PEBD reforçados com os hidroxissais lamelares apresentaram resultados atraentes nas propriedades mecânicas, principalmente quando se utilizou os compostos lamelares HSLDDS e HSLDBS como cargas. Esses mesmos compostos dispersaram facilmente nos compósitos de matriz polimérica, como visto nos resultados de MEV. Os resultados dos DRX dos HDLs mostram um aumento do parâmetro de rede “a”, com o aumento do teor de zinco no composto e pequenas variações das distâncias basais para a acomodação dos íons cloreto hidratados em função da densidade das lamelas, comprovando que foi produzida uma série de HDLs com diferentes razões entre os metais. O mesmo ocorreu com a intercalação dos anions DDS e DBS, além de apresentarem variações das distâncias basais, comprovando a intercalação dos anions orgânicos. Os espectros de FTIR e as análises de EDS comprovaram o sucesso da intercalação dos surfactantes. Foram obtidos resultados interessantes para as propriedades mecânicas dos compósitos utilizando principalmente os HDLs intercalados com os surfactantes como carga. As microscopias mostraram a homogeneidade dos compósitos reforçados com os HDLs intercalados com os anions DDS e DBS, e a pouca dispersão dos HDLs contendo os anions cloretos. De modo geral, as medidas de DSC dos compósitos contendo os HSLs e HDLs, mostraram pouca interferência das cargas nos processos de fusão e cristalização dos compósitos.

## 7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as amostras dos compósitos por microscopia eletrônica de transmissão
- Avaliar as amostras dos compósitos no que consiste as suas propriedades de propagação de chama
- Investigar o efeito de maiores teores de carga nos compósitos de PEBD
- Investigar o tamanho de partículas e aumento de cristalinidade das cargas lamelares nas propriedades dos compósitos de PEBD
- Investigar as propriedades elétricas dos compósitos
- etc.

## 8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARIZAGA, G.G.C., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F. Layered hydroxide slats: synthesis, properties and potential applications, **Solid State Science**, 178, 1143-1162, 2007.
2. ARIZAGA, G. G. C., MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C., WYPYCH, F., Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, 168-176, 2008.
3. ARIZAGA, G.G.C.; **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. Tese de doutorado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2008.
4. ARDANUY, M.; VELASCO, J.I. Mg–Al Layered double hydroxide nanoparticles. Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. **Applied Clay Science**, 51; 341–347, 2011.
5. BECKER, C.M., GABBARDO, A.D., WYPYCH, F., AMICO, S.C. Mechanical properties and flame-retardant properties of epoxy/Mg-Al LDH composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 42, 196-202, 2011.
6. BISWICK, T., JONES, W., PACUŁA A., SERWICKA, E., PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  and  $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$ . **Journal of Solid State Chemistry**, 180, 1171–1179, 2007.
7. Branco, C.A.G.M. **Mecânica dos Materiais**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.
8. BRITTO, S., RADHA, A.V., RAVISHANKAR, N., KAMATH, V. P. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. **Solid State Sciences**, 9, 279-286, 2007.
9. Canevarolo, S.V.J. **Ciência dos Polímeros**. Artiber, 2006.
10. CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y. Preparação de compostos lamelares: síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**, 28, 723-726, 2005
11. COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., MARIA, L.C.S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 1-13, 2003.

12. CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, 57, 85-93, 2011.
13. CURSINO, A. C. T.; **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. Dissertação de mestrado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2010.
14. CURSINO, A.C.T. **Compostos lamelares intercalados e adsolubilizados com moléculas orgânicas possuindo função de protetor solar**. Relatório Anual, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2011.
15. CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, 21, 300-311, 1998.
16. DORIGATO A.; PEGORETTI, A. Fracture behaviour of linear low density polyethylene – fumed silica nanocomposites. **Engineering Fracture Mechanics** 79, 213–224, 2012.
17. Dowling, N.E. **Mechanical behavior of materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1993.
18. ENNADI, A. LEGROURI, DE ROY, A., BESSE, J. P. X-Ray Diffraction Pattern Simulation for Thermally Treated [Zn-Al-Cl] Layered Double Hydroxide. **Journal of Solid State Chemistry**, 152, 568-572, 2000.
19. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, 27, 798-806, 2004.
20. HE, C.; LU, Z.; CHUNG, T.-S. Composites of multifunctional benzylaminofullerene with low-density polyethylene. **Polymer** 42, 5233-5237, 2001.
21. INTISSAN, M.; SEGNI, R.; PAYEN, C.; BESSE, J. LEROUX, F. Trivalent Cation Substitution Effect into Layered Double Hydroxides: Study of the Local Order. Ionic Conductivity and Magnetic Properties. **Journal of Solid State Chemistry**, 167, 508-516, 2002.
22. IUPAC. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials, p. 1810, 2007.
23. KOJIMA, T., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon-6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with epsilon-carrolactam. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 31, 983-986, 1993.
24. KOJIM, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, 31, 1755-1758, 1993.

25. KOVANDA F.; JINDOVÁ, E.; LANG, K.; KUBÁT, P.; SEDLÁKOVÁ, Z. Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate) nanocomposites. **Applied Clay Science**, 48, 260–270, 2010.
26. KAMEDA, T.; YAMAZAKI, T.; YOSHIOKA, T. Preparation of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with 1,3,6-naphthalenetrisulfonate and 3-amino-2,7-naphthalenedisulfonate and assessment of their selective uptake of aromatic compounds from aqueous solutions. **Solid State Sciences**, 12, 946–951, 2010.
27. LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A., DE RO, A., BESSE, J.P. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, 39, 3441–3448, 2005
28. LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica**, 29, 1696-1703, 1973.
29. MAFALDA, A.F.M.V. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, 21, 10-19, 2009.
30. 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 Colloid and Interface Science**, 333, 120–127, 2009.
31. MARANGONI, R.; **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. Tese de doutorado, DEP. DE QUÍMICA, UFPR, 2009.
32. MEYERS, M., CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**, USA, Cambridge University Press, 2009.
33. MORALES, A.R., CRUZ, C.V.M., PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - valiação da Esfoliação do Argilomineral organofílica pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2, 39-45, 2010.
34. MORAWIEC, J., PAWLAK, A., SLOUF, M., GALESKI, A., PIORKOWSKA, E., KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, 41, 1115–1122, 2005.

35. MOYO, L., FOCKE, W.W., HEIDENREICH, D., LABUSCHAGNE, F.J.W.J., RADUSCH, H.-J. Properties of layered double hydroxide micro- and nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, 48, 1218–1227, 2013.
36. PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia*, Hemus, Brasil, 2007.
37. PAPANASTASIADIS, C.D.; KILIARIS, P. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, 35; 902–958, 2010.
38. PENG, D., WEI, C., BAOJUN, Q. Recent progress in polymer/layered Double hydroxide nanocomposites. **Progress in Natural Science**, 16, 573-579, 2006.
39. PEREIRA, D. C.; FARIA, D. L. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Cu<sup>II</sup> Hydroxy Salts: Characterization of Layered Compounds by Vibrational Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 17, 1651-1657, 2006.
40. STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R.; Infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. **Journal of Solid State Chemistry**, 252-255, 1971.
41. SEYMOR, R.B., CARRAHER, C.E.J. **Polymer Chemistry**. New York, Marcel Dekker, 1996.
42. SMITH, W.F., HSHEMI, J. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Bookman, Brasil, 2010.
43. THOMAS, S., ZAIKOV, G. E., Polymer nanocomposite Research Advances. **Química Nova**, 97-110, 2007.
44. USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, 8, 1179-1184, 1993.
45. WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G. **In Clay surfaces – Fundamentals and applications**, Elsevier, 2004.
46. XU, Z. P., BRATERMAN, P. S. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. **Journal of Materials Chemistry**, 13, 268–273, 2003.
47. YE. L., WU, Q. Effects of an Intercalating Agent on the Morphology and Thermal and Flame-Retardant Properties of Low-Density Polyethylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation. **Journal of Applied Polymer Science**, 123, 316-323, 2012.
48. ZHAO, H.; NAGY, K. L.; Dodecyl sulfate hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, 274, 613–624, 2004.

## ANEXOS



Folha de Dados  
Revisão 5 (Maior10)

### Polietileno de Baixa Densidade PB608

#### Descrição:

O PB 608 é uma resina produzida sob alta pressão, em reator autoclave. Peças injetadas com esta resina apresentam elevada flexibilidade.

#### Aditivação:

Não contém aditivo

#### Aplicações:

Tampas injetadas; peças injetadas de grande área plana.

#### Processo:

Moldagem por Injeção

#### Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	30
Densidade	D 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,915

#### Propriedades Típicas:

##### Propriedades de Referência de Placa<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	8
Resistência à Tração na Ruptura	D 638	MPa	8
Alongamento na Ruptura	D 638	%	390
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	450
Dureza Shore A/D	D 2240	-	92/39
Resistência a Quebra sob Tensão Ambiental <sup>b</sup>	D 1693	h/FS0	15
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	79

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D 4703.

(b) Condições: 100% Igepal, placa de 3 mm, sem entalhe, 23°C.

#### Condições de Processamento Recomendadas:

##### Moldagem por Injeção

-Temperatura de Trabalho.....160 a 230°C

-Temperatura do Molde.....5 a 25°C

#### Observações Finais:

1. Este resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros plásticos do CFR 21 seção 177.1550, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são autorizados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em testes laboratoriais, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações, a flexibilidade tem desenvolvido melhor calor-resistência para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAC: 004003-99-4.
6. Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem consulta prévia de flexões.
7. A flexões não recomendam o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
8. As resinas flexões são contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tentam o objetivo de promover oxidação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho de embalagens e ainda aumentar o potencial de migração de componentes de embalagens para alimentos, comprometendo a aprovação de resina com relação aos requisitos da Resolução 181/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas flexões, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
9. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
10. Este resina não contém a substância listada A (IPA, C10410-05-7) em sua composição.

Ficha 24-1460 do JCPDS [140]

Hidroxinitrato de zinco hidratado -  $Zn_8(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Ref. Oswald, Stahlin, University of Zurich, Switzerland, Private Communication, (1970).

Peso molecular: 623.00; Volume: 669.31; Sistema. Monoclínico (C2/m(12))

Parâmetros da cela unitária

A = 19,48 Å; b = 6,238 Å; c = 5,517 Å;  $\beta = 93,28^\circ$

d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl	d(Å)	Int	hkl
9,790	100	200	2,594	75	221	1,876	8	<u>802</u>
5,960	8	110	2,538	6	710	1,874	6	<u>331</u>
4,930	8	<u>201</u>	2,516	16	<u>112</u>	1,853	2	331
4,870	20	400	2,483	20	112	1,833	4	530
4,500	8	310	2,457	12	<u>402</u>	1,818	2	712
4,080	8	<u>111</u>	2,390	10	<u>312</u>	1,776	4	622
4,010	10	111	2,351	2	711	1,774	4	<u>802</u>
3,760	16	<u>401</u>	2,343	10	421	1,753	4	<u>531</u>
3,550	35	<u>311</u>	2,305	10	312	1,751	2	<u>403</u>
3,420	16	311	2,260	6	711	1,726	4	531
3,300	20	510	2,248	6	620	1,706	4	622
3,120	40	020	2,169	4	512	1,683	6	<u>912</u>
2,970	8	220	2,162	4	<u>602</u>	1,638	2	<u>603</u>
2,895	8	<u>511</u>	2,065	10	022	1,579	25	731
2,867	8	<u>601</u>	2,054	8	621	1,572	20	513
2,772	4	511	2,002	4	222	1,559	20	040
2,753	50	002	1,981	2	330	1,548	12	10 02
2,713	50	021	1,945	4	10 00	1,539	12	240
2,691	25	<u>202</u>	1,929	2	<u>422</u>	1,526	8	<u>713</u>
2,634	25	<u>221</u>	1,917	6	<u>712</u>			

Reflexões listadas em função de  $d_{hkl}$  já que a fonte de radiação da ficha é  $Fe_{K\alpha} = 1,9373 \text{ \AA}$ .

Cálculo para estimativa de fórmula para a amostra hidroxissal de zinco intercalada com dodecilbenzeno (HSLDBS), a partir das análises térmicas, página 33.

$$\begin{array}{r} \text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DBS})_2 \text{ n H}_2\text{O} \text{ ----- } 5 \text{ ZnO} \\ \text{X} \quad \text{----- } 407,895 \text{ g} \\ 100 \% \text{.....} \text{----- } 31,94 \% \\ \text{X} = 1273,94 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DBS})_2 = 1114,03 \text{ g} \\ 1273,94 - 111,03 = 159,91 \text{ g de H}_2\text{O} \text{ ----- } x \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} \\ 18 \text{ g / mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} \\ \text{X} = 9 \text{ moléculas de água, seria o valor teórico} \end{array}$$

Pelos resultados das análises térmicas, temos:

$$\begin{array}{r} 1273,94 \text{ ----- } 100 \% \\ \text{X} \quad \text{----- } 12,5 \% \\ \text{X} = 159,24 \text{ g de moléculas de H}_2\text{O} \text{ ----- } x \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} \\ 18 \text{ g / mol} \text{ ----- } 1 \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} \\ \text{X} = 8,85 \text{ moléculas de H}_2\text{O} \end{array}$$

Fórmula estimada para HSLDBS:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{DBS})_2 \cdot 8,85\text{H}_2\text{O}$